

УДК 544.65+621.355.9

МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ТИТАНАТА НАТРИЯ ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ

А. А. Кузьмина¹, Ю. О. Кудряшова^{1,2}, Т. Л. Кулова¹, А. М. Скундин¹✉, А. А. Чеканников³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

²Национальный исследовательский университет (МЭИ)
Россия, 111250, Москва, Красноказарменная, 14

³Сколковский Институт науки и технологий
Россия, 121205, Москва, Нобеля, 3

✉ E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию: 09.04.2019 / Принята: 05.05.2019 / Опубликовано онлайн: 20.09.2019

Методами гальваностатического циклирования и электрохимической импедансной спектроскопии изучены процессы деградации при циклировании электродов из титаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Скорость деградации уменьшается от цикла к циклу по мере циклирования, а также при повышении тока циклирования. Сделан вывод, что основной причиной деградации является постепенное восстановление электролита с образованием нерастворимых продуктов (SEI).

Ключевые слова: натрий-ионный аккумулятор, титанат натрия, деградация, циклирование, электрохимическая импедансная спектроскопия.

Degradation Mechanism of Electrodes from Sodium Titanate at Cycling

Anna A. Kuz'mina¹, <http://orcid.org/0000-0002-4748-9128>, nyurka_92@mail.ru

Yuliya O. Kudryashova^{1,2}, <http://orcid.org/0000-0002-9572-1948>, yulia.kudryashova@mail.ru

Tat'yana L. Kulova¹, <http://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru

Aleksandr M. Skundin¹✉, <http://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

Andrei A. Chekannikov³, <http://orcid.org/0000-0002-1142-6467>, andrey.chekannikov@gmail.com

¹A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31 Leninsky Prosp., Moscow 119071, Russia

²National Research University "Moscow Power Engineering Institute"
14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia

³Institute of Science and Technologies
3 Nobel' St., Moscow 121205, Russia

Received: 09 April 2019 / Accepted: 05 May 2019 / Published online: 20 September 2019

Degradation of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -based electrodes is studied by galvanostatic as well as electrochemical impedance spectroscopy methods. The rate of degradation was shown to decrease from cycle to cycle as the cycling progresses and also as the cycling current increases. It was concluded that the main reason of degradation is the gradual an electrolyte reduction with the formation of insoluble products (SEI).

Keywords: sodium-ion battery, sodium titanate, degradation, cycling, electrochemical impedance spectroscopy.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-148-156>

ВВЕДЕНИЕ

Титанат натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ представляет собой весьма перспективный материал

для отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов [1–22]. Большим преимуществом этого материала является то, что его рабочий потенциал близок к равно-

весному потенциалу натриевого электрода, что выгодно отличает его от титаната лития. Подобно титанату лития, титанат натрия при обратимом циклировании остается в виде двухфазной системы, что обеспечивает его структурную устойчивость. Несмотря на большое число исследований, посвященных этому материалу, его электродные характеристики изучены недостаточно. Во многих работах отмечается, что при циклировании электродов на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ наблюдается заметная деградация (снижение разрядной ёмкости по мере циклирования), но количественные данные об этом явлении крайне противоречивы. Так, например, по данным [3], скорость деградации составляет около 0.3% за цикл, по данным [4, 7] – около 0.5% за цикл, а по данным [6] – около 5% за цикл. Во многих работах отмечается, что скорость деградации изменяется (обычно снижается) в процессе циклирования и сильно зависит от тока циклирования, от природы электролита, от природы связующего и других факторов. Во многих случаях основной причиной деградации считают расходование заряда на побочные процессы, в частности на образование пассивной пленки (solid electrolyte interphase, SEI) за счет восстановления электролита, но не исключаются также и процессы, связанные со структурными изменениями.

Настоящая работа посвящена определению основных причин деградации электродов на основе титаната натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композит титаната натрия с углеродом был синтезирован цитратным методом так же, как в работе [22]. Стехиометрические количества тетрабутилтитаната (тетрабутоксититана $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$, «Alfa Aesar», США) и безводного карбоната натрия («Sigma-Aldrich», США) растворяли в 10%-ном растворе HNO_3 в этаноле и затем добавляли туда раствор лимонной кислоты как источника углерода. Молярное отношение лимонной кислоты к титану составляло 4 : 1. Эту смесь нагревали до температуры 95°C и за-

тем подвергали термообработке при температуре 250°C . Получившийся материал перетирали в агатовой ступке и отжигали на воздухе при температуре 800°C .

Рабочие электроды изготавливали по стандартной намазной технологии. В качестве токоотвода использовали сетку из нержавеющей стали. Активную массу готовили смешением порошка титаната натрия (80 мас.%), сажи (15 мас.%, «Timcal», Бельгия) и поливинилиденфторида (5 мас.%, «Aldrich», США) предварительно растворенного в N-метилпирролидоне («Aldrich», США). Количество активного вещества на электроде составляло 4.0–4.5 $\text{мг}/\text{см}^2$. Электроды прессовали давлением 1000 $\text{кг}/\text{см}^2$ с последующей сушкой под вакуумом при температуре 120°C . Электрохимические измерения проводили в трехэлектродных герметичных ячейках с натриевым вспомогательным и натриевым электродом сравнения. Ячейки собирали и заполняли электролитом в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона (ОАО «Спектроскопические системы», Россия). В качестве электролита использовали 1 М NaClO_4 в смеси этиленкарбонат-пропиленкарбонат (1 : 1) (все компоненты электролита имели квалификацию «extra dry» и были приобретены в «Aldrich»). Содержание воды в электролите не превышало 20 ppm. В качестве сепаратора использовали нетканый полипропилен толщиной 15 мкм (НПО «Уфим», Россия).

Гальваностатическое тестирование электрохимических ячеек проводили с помощью компьютеризированного стенда (ЗАО «Бустер», Россия). Во всех случаях ток заряда был равен току разряда. Спектры электрохимического импеданса регистрировали с использованием частотного анализатора Solartron 1255 и потенциостата Solartron 1286 («Solartron», Великобритания) в диапазоне частот от 100 кГц до 10 МГц. Амплитуда осцилляций составляла при этом ± 10 мВ. Элементы эквивалентной схемы рассчитывали с использованием пакета программ Zplot® («Scribner

Associates», США). Импедансные измерения проводили при потенциале 20 мВ, т. е. при почти максимальной степени натрирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гальваностатические измерения

На рис. 1 показаны гальваностатические зарядные и разрядные кривые при плотности тока 20 мА/г.

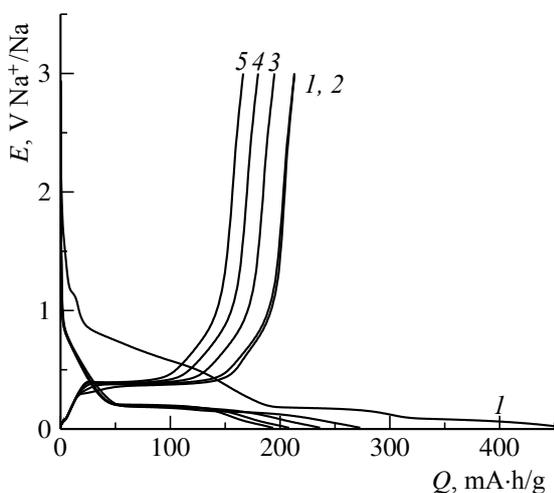


Рис. 1. Зарядные и разрядные гальваностатические кривые первых пяти циклов, полученные при плотности тока 20 мА/г. Номера циклов показаны около кривых

Fig. 1. Charge-discharge galvanostatic curves for the initial five cycles taken at 20 mA/g. Cycles numbers are written near curves

Вид гальваностатических кривых и их изменение по мере циклирования качественно соответствуют данным, приведенным в самой первой статье по электродным характеристикам $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [2] и в работах [4–6, 11, 13]. При первой катодной поляризации отмечается большое количество электричества в области потенциалов от 1.2 до 0.2 В (около 180 мА·ч/г), соответствующее необратимой ёмкости первого цикла, которую многие исследователи соотносят с восстановлением электролита с образованием SEI. На последующих циклах на катодных кривых также отмечается небольшой ниспадающий участок

при потенциалах от 0.8 до 0.2 В, который также может быть приписан образованию SEI. Следует подчеркнуть, что в отличие от SEI в литиевых электрохимических системах, SEI, образованная на электродах на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, способна частично окисляться (разрушаться) при анодной поляризации [5, 17]. Хотя в некоторых работах (например, [2, 4]) принимается, что восстановление электролита с образованием SEI происходит исключительно на поверхности углеродной электропроводной добавки, это положение опровергается результатами работы [9], в которой образование SEI зарегистрировано на электродах, не содержащих углеродной добавки.

На анодных кривых (см. рис. 1) отмечается участок, близкий к горизонтальному, наличие которого принимается за доказательство двухфазного механизма. Длина этого участка на анодных кривых меньше, чем на соответствующих катодных кривых, и снижается по мере циклирования, причём снижается не только абсолютная длина горизонтального участка, но и его доля в общей анодной ёмкости, которая для 2-, 3-, 4- и 5-го циклов составляет 51.5, 46.2, 40.8 и 36.7% соответственно. Такая эволюция разрядных кривых свидетельствует о том, что двухфазный процесс может протекать только в условиях, близких к равновесным. В реальности нельзя исключить образования неравновесных твердых растворов. Кроме того, описанные результаты показывают, что деградацию электродов на основе титаната натрия нельзя свести только к образованию SEI, поскольку потенциалы при введении и экстракции натрия остаются одинаковыми.

Характерно, что изменение ёмкости по мере циклирования наиболее сильно проявляется при малом токе, а при росте тока скорость деградации уменьшается. Количественно изменение ёмкости по мере циклирования с разными токами показано на рис. 2. Видно, что с определенным приближением скорость деградации на отрезках по 5 циклов сохраняется постоян-

ной. Для плотностей тока 20, 100, 200 и 400 мА/г эта скорость составляет 5.9, 1.5, 0.36 и 0.30% за цикл, а при еще больших токах деградация, оцененная по первым пяти циклам, практически отсутствует.

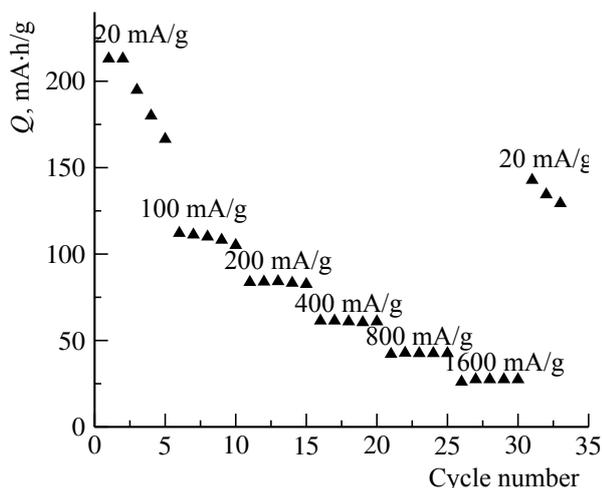


Рис. 2. Изменение анодной (разрядной) ёмкости по мере циклирования. Плотности тока указаны на рисунке

Fig. 2. Anodic (discharge) capacity variation at cycling. Current densities are noted

После проведения измерений при плотности тока 1600 мА/г были вновь проведены измерения при плотности тока 20 мА/г. Значения удельной разрядной ёмкости на таком «состаренном» электроде были меньше, чем в самом начале циклирования, и составили 142, 134 и 129 мА·ч/г на 1-, 2- и 3-м циклах. Следовательно, при возвращении на малые плотности тока скорость деградации вновь увеличилась и составила 4.7% за цикл.

Более подробно характер деградации при циклировании виден на рис. 3, где приведены данные о более длительных экспериментах с постоянной плотностью тока 20, 800 и 1600 мА/г.

Видно, что скорость деградации по мере циклирования при более высоких плотностях тока намного превышает скорость деградации при малой плотности тока. Кроме того, деградация при малой плотности тока заметно замедляется по мере циклирования в начальный период. Качественно такой же характер изменения скорости дегра-

дации по мере циклирования отмечен в работах [9, 12, 19].

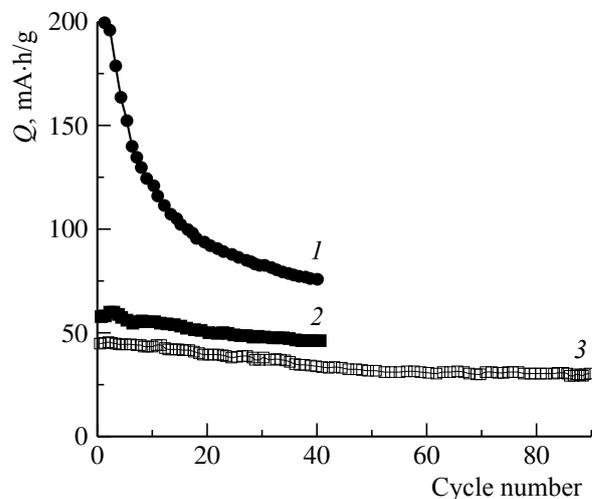


Рис. 3. Изменение разрядной ёмкости по мере циклирования с плотностями тока 20 (1), 800 (2) и 1600 мА/г (3)

Fig. 3. Variation of discharge capacity upon cycling with current densities 20 (1), 800 (2) and 1600 mA/g (3)

С определенным приближением можно считать, что потеря ёмкости на каждом цикле пропорциональна ёмкости, в таком случае уменьшение ёмкости по мере циклирования (деградация) может быть описано простой рекуррентной формулой

$$Q_{n+1} = (1 - \alpha)Q_n, \quad (1)$$

где n – номер цикла.

Для простоты можно заменить приращение $\Delta Q/\Delta n$ производной dQ/dn , в таком случае уравнение для зависимости скорости деградации от номера цикла имеет вид

$$dQ/dn = -\alpha Q, \quad (2)$$

а после интегрирования

$$Q = Q_0 \exp(-\alpha n), \quad (3)$$

где Q_0 – начальная ёмкость (формально при $n = 0$).

Сравнение рассчитанных таким образом значений ёмкости с экспериментальными, взятыми из рис. 3, приведено на рис. 4.

Для циклирования с плотностью тока 20 мА/г на рис. 4 приведены две расчетные линии для начального периода циклирования ($n < 12$) и для установившегося режима

($n > 20$). Для первого участка при расчете принято $Q_0 = 220$ мА·ч/г, $\alpha = 0.065$, для второго участка – $Q_0 = 108$ мА·ч/г, $\alpha = 0.0079$.

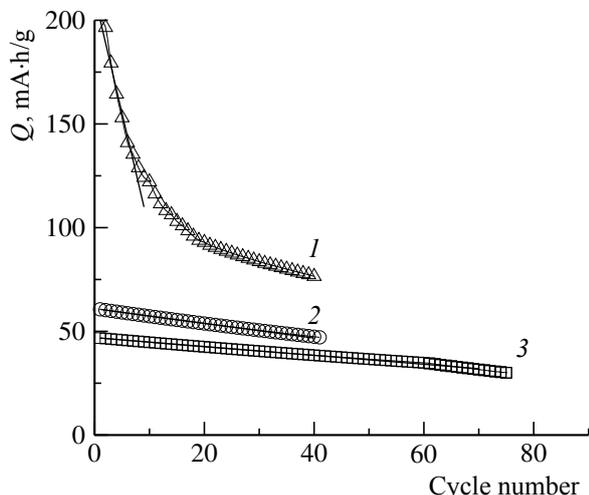


Рис. 4. Сравнение рассчитанных значений ёмкости (сплошные линии) с экспериментальными (отдельные значки) для циклирования с плотностями тока 20 (1), 800 (2) и 1600 мА/г (3)

Fig. 4. The comparison of calculated capacities (solid lines) with experimental values (individual signs) for the cycling with current densities 20 (1), 800 (2) and 1600 mA/g (3)

Относительно большая скорость деградации на начальном участке циклирования с малыми плотностями тока, т. е. с большой длительностью циклов, скорее всего связана с интенсивным протеканием необратимых процессов и образованием SEI.

Электрохимическая импедансная спектроскопия

На рис. 5 представлены спектры импеданса, зарегистрированные при потенциале 20 мВ, т. е. практически при максимальной степени нитрирования титаната натрия.

По мере циклирования происходит изменение формы годографа импеданса. Вид годографов импеданса на разных циклах позволил предложить обобщенную эквивалентную схему, аналогичную эквивалентной схеме, предложенной в [23], состоящую из четырех последовательных звеньев (рис. 6).

Первое звено эквивалентной схемы – R_0 – сопротивление электролита и другие омические сопротивления, не входящие в двойные электрические слои и диффузионные области. Второе звено эквивалентной схемы – параллельная комбинация сопротивления R_1 , ёмкости C_1 и элемента BW . Это звено отвечает высокочастотной окружности на годографе импеданса. Третье звено эквивалентной схемы – параллельная комбинация сопротивления R_2 и C_2 . Четвертое звено эквивалентной схемы – последовательное соединение интеркаляционной ёмкости C_3 и элемента Варбурга W . Это звено соответствует низкочастотной части годографа импеданса.

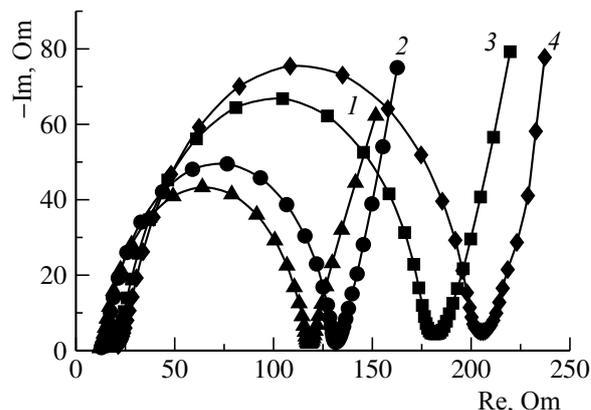


Рис. 5. Спектры импеданса $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ после 1 (1), 2 (2), 10 (3) и 40 (4) циклов

Fig. 5. Impedance spectra of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ after 1 (1), 2 (2), 10 (3) and 40 (4) cycles

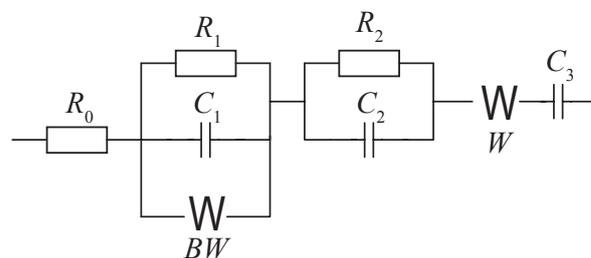


Рис. 6. Эквивалентная схема электрода натрий-ионного аккумулятора.

Fig. 6. The equivalent circuit of sodium-ion-battery-electrode

Второе звено эквивалентной схемы может быть приписано прохождению заряда через SEI. Третье звено отражает процесс

переноса заряда и ёмкость двойного электрического слоя. Наконец, четвертое звено эквивалентной схемы отражает твердофазную диффузию лития в титанате натрия.

На рис. 7 показано, как изменяются отдельные элементы эквивалентной схемы по мере циклирования.

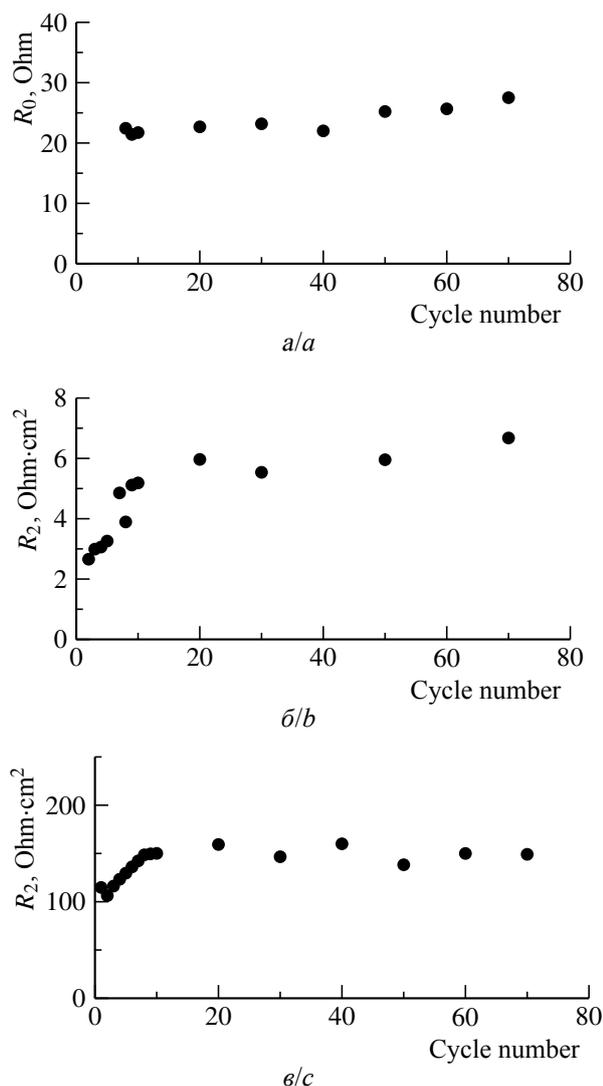


Рис. 7. Изменение резистивных элементов эквивалентной схемы по мере циклирования

Fig. 7. Variations of resistive elements of the equivalent circuit upon cycling

Видно, что все резистивные элементы эквивалентной схемы возрастают при цик-

лировании, причём этот рост особенно резко выражен в первый период циклирования (первые 10–15 циклов). Этот эффект хорошо коррелирует с усиленной деградацией в начале циклирования (см. рис. 3). Рост элемента R_0 обусловлен образованием SEI в порах титаната натрия и углеродной компоненты, уменьшением сечения жидкого электролита в порах, а также ростом сопротивления ионному току, поскольку удельное сопротивление материала SEI намного превышает удельное сопротивление жидкого электролита. К 10–15 циклам основная часть поверхности активного материала покрывается пассивной пленкой (SEI) и дальнейшее восстановление электролита замедляется. Именно образование SEI ответственно и за резкий рост сопротивления переноса заряда R_2 . Увеличение сопротивления пассивной пленки может быть связано не только с увеличением ее толщины, но также и с изменением ее состава, а именно соотношением органических и неорганических солей лития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано циклирование электродов из титаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, синтезированного золь-гель методом. На основании результатов длительного гальваностатического циклирования установлено, что по мере циклирования происходит снижение разрядной ёмкости (т. е. имеет место деградация), причем скорость деградации уменьшается по мере циклирования и при повышении тока. Основываясь на данных спектроскопии электрохимического импеданса, можно сделать вывод, что основной причиной деградации является постепенное восстановление электролита с образованием нерастворимых продуктов (SEI).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скундин А. М., Кулова Т. Л., Ярославцев А. Б. Натрий-ионные аккумуляторы (Обзор) // Электрохимия. 2018. Т. 54. С. 131–174.
2. Senguttuvan P., Rouse G., Seznec V., Tarascon J.-M., Palacin M. R., $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. P. 4109–4111.
3. Zhao L., Qi L., Wang H. Sodium titanate nanotube/graphite, an electric energy storage device using Na^+ -based organic electrolytes // J. Power Sources. 2013. Vol. 242. P. 597–603.
4. Rudola A., Saravanan K., Masona C. W., Balaya P. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: an intercalation based anode for sodium-ion battery applications // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1. P. 2653–2662.
5. Pan H., Lu X., Yu X., Hu Y.-S., Li H., Yang X.-Q., Chen L. Sodium storage and transport properties in layered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ for room-temperature sodium-ion batteries // Adv. Energy Mater. 2013. Vol. 3. P. 1186–1194.
6. Wang W., Yu C., Liu Y., Hou J., Zhu H., Jiao S. Single crystalline $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ rods as an anode material for sodium-ion batteries // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 1041–1044.
7. Zou W., Li J., Deng Q., Xue J., Dai X., Zhou A., Li J. Microspherical $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ prepared by spray-drying method as anode material for sodium-ion battery // Solid State Ionics. 2014. Vol. 262. P. 192–196.
8. Xu J., Ma C., Balasubramanian M., Meng Y. S. Understanding $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ as an ultra-low voltage anode material for a Na-ion battery // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. P. 12564–12567.
9. Zhang Y., Guo L., Yang S. Three-dimensional spider-web architecture assembled from $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes as a high performance anode for a sodium-ion battery // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. P. 14029–14032.
10. Rudola A., Sharma N., Balaya P. Introducing a 0.2 V sodium-ion battery anode: The $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ to $\text{Na}_{3-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ pathway // Electrochem. Commun. 2015. Vol. 61. P. 10–13.
11. Xie M., Wang K., Chen R., Li Li, Wu F. A facile route to synthesize sheet-like $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ with improved sodium storage properties // Chem. Res. in Chinese Univs. 2015. Vol. 31. P. 443–446.
12. Wang X., Li Y., Gao Y., Wang Z., Chen L. Additive-free sodium titanate nanotube array as advanced electrode for sodium ion batteries // Nano Energy. 2015. Vol. 13. P. 687–692.
13. Nava-Avenidaño J., Morales-García A., Ponrouch A., Rouse G., Frontera C., Senguttuvan P., Tarascon J.-M., Arroyo-de Dompablo M. E., Palacin M. R. Taking steps forward in understanding the electrochemical behavior of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3, № 44. P. 22280–22286.
14. Yan Z., Liu L., Shu H., Yang X., Wang H., Tan J., Zhou Q., Huang Z., Wang X. A tightly integrated sodium titanate-carbon composite as an anode material for rechargeable sodium ion batteries // J. Power Sources. 2015. Vol. 274. P. 8–14.
15. Zarrabeitia M., Castillo-Martínez E., Del Amo J. M. L., Eguía-Barrío A., Muñoz-Márquez M. Á., Rojo T., Casas-Cabanas M. Identification of the critical synthesis parameters for enhanced cycling stability of Na-ion anode material $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ // Acta Materialia. 2016. Vol. 104. P. 125–130.
16. Mukherjee S., Bates A., Schuppert N., Son B., Kim J. G., Choi J. S., Choi M. J., Lee D.-H., Kwon O., Jasinski J., Park S. A study of a novel Na ion battery and its anodic degradation using sodium rich prussian blue cathode coupled with different titanium based oxide anodes // J. Power Sources. 2015. Vol. 286. P. 276–289.
17. Muñoz-Márquez M. A., Zarrabeitia M., Castillo-Martínez E., Eguía-Barrío A., Rojo T., Casas-Cabanas M. Composition and evolution of the solid-electrolyte interphase in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ electrodes for Na-ion batteries: XPS and auger parameter analysis // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. Vol. 7. P. 7801–7808.
18. Liu J., Banis M. N., Xiao B., Sun Q., Lushington A., Li R., Guo J., Sham T.-K., Sun X. Atomically precise growth of sodium titanates as anode materials for high-rate and ultralong cycle-life sodium-ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3. P. 24281–24288.
19. Xu Y., Bauer D., Lübke M., Ashton T. E., Zong Y., Darr J. A. High-power sodium titanate anodes; a comparison of lithium vs sodium-ion batteries // J. Power Sources. 2018. Vol. 408. P. 28–37.
20. Tran N.Q., Le T.A., Lee H. Ultralight and Flexible Sodium Titanate Nanowire Aerogel with Superior Sodium Storage // J. Mater. Chem. A. 2018. Vol. 6. P. 17495–17502.
21. Chen S., Pang Y., Liang J., Ding S. Red blood cell-like carbon hollow sphere anchored ultrathin $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanosheets as long cyclic and high rate-performance anodes for sodium-ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2018. Vol. 6. P. 13164–13170.
22. Kulova T., Skundin A., Chekannikov A., Novikova S., Stenina I., Kudryashova Yu., Sinenko G. Study of sodium-ion battery based on sodium vanadium phosphate and sodium titanate at low temperatures // Intern. J. Electrochem. Sci. 2019. Vol. 14. P. 1451–1460.
23. Ivanishchev A., Churikov A., Ivanishcheva I., Ushakov A. Lithium diffusion in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based electrodes: a joint analysis of electrochemical impedance, cyclic voltammetry, pulse chronoamperometry, and chronopotentiometry data // Ionics. 2016. Vol. 22. P. 483–501.

REFERENCES

1. Skundin A. M., Kulova T. L., Yaroslavtsev A. B. Sodium-ion Batteries (a Review). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, vol. 54, pp. 113–152.
2. Senguttuvan P., Rouse G., Seznec V., Tarascon J.-M., Palacín M. R. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries. *Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, pp. 4109–4111.
3. Zhao L., Qi L., Wang H. Sodium titanate nanotube/graphite, an electric energy storage device using Na^+ -based organic electrolytes. *J. Power Sources*, 2013, vol. 242, pp. 597–603.
4. Rudola A., Saravanan K., Masona C. W., Balaya P. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: an intercalation based anode for sodium-ion battery applications. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 2653–2662.
5. Pan H., Lu X., Yu X., Hu Y.-S., Li H., Yang X.-Q., Chen L. Sodium storage and transport properties in layered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ for room-temperature sodium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 3, pp. 1186–1194.
6. Wang W., Yu C., Liu Y., Hou J., Zhu H., Jiao S. Single crystalline $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ rods as an anode material for sodium-ion batteries. *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, pp. 1041–1044.
7. Zou W., Li J., Deng Q., Xue J., Dai X., Zhou A., Li J. Microspherical $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ prepared by spray-drying method as anode material for sodium-ion battery. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 262, pp. 192–196.
8. Xu J., Ma C., Balasubramanian M., Meng Y. S. Understanding $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ as an ultra-low voltage anode material for a Na-ion battery. *Chem. Commun.*, 2014, vol. 50, pp. 12564–12567.
9. Zhang Y., Guo L., Yang S. Three-dimensional spider-web architecture assembled from $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes as a high performance anode for a sodium-ion battery. *Chem. Commun.*, 2014, vol. 50, pp. 14029–14032.
10. Rudola A., Sharma N., Balaya P. Introducing a 0.2V sodium-ion battery anode: The $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ to $\text{Na}_{3-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ pathway. *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 61, pp. 10–13.
11. Xie M., Wang K., Chen R., Li Li, Wu F. A facile route to synthesize sheet-like $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ with improved sodium storage properties. *Chem. Res. in Chinese Univs.*, 2015, vol. 31, pp. 443–446.
12. Wang X., Li Y., Gao Y., Wang Z., Chen L. Additive-free sodium titanate nanotube array as advanced electrode for sodium ion batteries. *Nano Energy*, 2015, vol. 13, pp. 687–692.
13. Nava-Avenda no J., Morales-García A., Ponrouch A., Rouse G., Frontera C., Senguttuvan P., Tarascon J.-M., Arroyo-de Dompablo M. E., Palacín M. R. Taking steps forward in understanding the electrochemical behavior of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 44, pp. 22280–22286.
14. Yan Z., Liu L., Shu H., Yang X., Wang H., Tan J., Zhou Q., Huang Z., Wang X. A tightly integrated sodium titanate-carbon composite as an anode material for rechargeable sodium ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 274, pp. 8–14.
15. Zarrabeitia M., Castillo-Martínez E., Del Amo J. M. L., Eguía-Barrio A., Muñoz-Márquez M. Á., Rojo T., Casas-Cabanas M. Identification of the critical synthesis parameters for enhanced cycling stability of Na-ion anode material $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. *Acta Materialia*, 2016, vol. 104, pp. 125–130.
16. Mukherjee S., Bates A., Schuppert N., Son B., Kim J. G., Choi J. S., Choi M. J., Lee D.-H., Kwon O., Jasinski J., Park S. A study of a novel Na ion battery and its anodic degradation using sodium rich prussian blue cathode coupled with different titanium based oxide anodes. *J. Power Sources*, 2015, vol. 286, pp. 276–289.
17. Muñoz-Márquez M. A., Zarrabeitia M., Castillo-Martínez E., Eguía-Barrio A., Rojo T., Casas-Cabanas M. Composition and evolution of the solid-electrolyte interphase in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ electrodes for Na-ion batteries: XPS and Auger parameter analysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 7801–7808.
18. Liu J., Banis M. N., Xiao B., Sun Q., Lushington A., Li R., Guo J., Sham T.-K., Sun X. Atomically precise growth of sodium titanates as anode materials for high-rate and ultralong cycle-life sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 24281–24288.
19. Xu Y., Bauer D., Lübke M., Ashton T. E., Zong Y., Darr J. A. High-power sodium titanate anodes; a comparison of lithium vs sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2018, vol. 408, pp. 28–37.
20. Tran N. Q., Le T. A., Lee H. Ultralight and flexible sodium titanate nanowire aerogel with superior sodium storage. *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, pp. 17495–17502.
21. Chen S., Pang Y., Liang J., Ding S. Red blood cell-like carbon hollow sphere anchored ultrathin $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanosheets as long cyclic and high rate-performance anodes for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, pp. 13164–13170.
22. Kulova T., Skundin A., Chekannikov A., Novikova S., Stenina I., Kudryashova Yu., Sinenko G. Study of sodium-ion battery based on sodium vanadium phosphate and sodium titanate at low temperatures. *Intern. J. Electrochem. Sci.*, 2019, vol. 14, pp. 1451–1460.
23. Ivanishchev A., Churikov A., Ivanishcheva I., Ushakov A. Lithium diffusion in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based electrodes: a joint analysis of electrochemical impedance, cyclic voltammetry, pulse chronoamperometry, and chronopotentiometry data. *Ionics*, 2016, vol. 22, pp. 483–501.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузьмина Анна Александровна – аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(905)734-37-43, e-mail: nyurka_92@mail.ru

Кудряшова Юлия Олеговна – студент, Национальный исследовательский университет (МЭИ), г. Москва. Служебный телефон: +7(903)168-83-01, e-mail: yulia.kudryashova@mail.ru

Кулова Татьяна Львовна – доктор химических наук, заведующий лабораторией процессов в химических источниках тока, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(910)444-92-87, e-mail: tkulova@mail.ru

Скундин Александр Мордухаевич – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(910)415-43-37, e-mail: askundin@mail.ru

Чеканников Андрей Александрович – кандидат химических наук, научный сотрудник, Сколковский Институт науки и технологий, г. Москва. Служебный телефон: 8(985)158-99-07, e-mail: andrey.chekannikov@gmail.com

Библиографическое описание статьи

Кузьмина А. А., Кудряшова Ю. О., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Чеканников А. А. Механизм деградации электродов из титаната натрия при циклировании // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 3. С. 148–156. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-148-156>

For citation

Kuz'mina A. A., Kudryashova Yu. O., Kulova T. L., Skundin A. M., Chekannikov A. A. Degradation Mechanism of Electrodes from Sodium Titanate at Cycling. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 148–156 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-148-156>