

УДК 546.722+546.185+544.643.076.2

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ФОСФАТА ЛИТИЯ-ЖЕЛЕЗА И PEDOT

© 2020 г. В. В. Озерова^{1,2}, И. А. Стенина^{1, *}, А. А. Кузьмина³, Т. Л. Кулова³, А. Б. Ярославцев¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: irina_stenina@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2019 г.

После доработки 25.11.2019 г.

Принята к публикации 23.12.2019 г.

Композиты на основе LiFePO_4/C и поли(3,4-этилендиокситиофена) ($\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{PEDOT}$) получены методами *in situ* окислительной полимеризации EDOT и механического смешения LiFePO_4/C с готовыми частицами PEDOT, в т. ч. синтезированными с использованием различных поверхностно-активных веществ (Triton X-100 и бромид цетилтриметиламмония). Полученные материалы охарактеризованы методами РФА, СЭМ, CNHS-анализа, ИК-спектроскопии. При высоких плотностях тока наилучшие электрохимические характеристики демонстрируют композиты, полученные путем механического смешения LiFePO_4/C с суспензией PEDOT в ацетонитриле (70 мАч/г при плотности тока 1600 мА/г). Дополнительного повышения разрядной емкости композита при высоких плотностях тока $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{PEDOT}$ удалось достичь в случае предварительного нанесения на поверхность LiFePO_4/C сурфактанта Triton X-100 (81 мАч/г при 1600 мА/г).

Ключевые слова: LiFePO_4 , поли(3,4-этилендиокситиофен), углеродное покрытие, СТАВ, Triton X-100, композит, катодный материал

DOI: 10.31857/S0002337X20050103

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия активно ведется разработка накопителей энергии, таких как системы на основе водородного цикла, суперконденсаторы и литий-ионные аккумуляторы [1]. Последние рассматриваются в качестве наиболее перспективных для использования в портативной электронике, беспроводном инструменте и в транспортных приложениях ввиду своей высокой энергоемкости и возможности длительного циклирования. При этом наиболее широко распространены катоды на основе оксидных материалов (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_8$) обладают целым рядом недостатков, таких как высокая стоимость, взрывоопасность и токсичность. В качестве возможной альтернативы рассматривается фосфат лития-железа со структурой оливина (LiFePO_4), что обусловлено в первую очередь его безопасностью при циклировании, низкой стоимостью и достаточно высокой теоретической емкостью (170 мАч/г) [2, 3]. Однако невысокие значения ионной и электронной прово-

димости значительно ограничивают возможные области его практического применения [3, 4].

Среди распространенных способов модификации электродных материалов, позволяющих преодолевать указанные ограничения, можно отметить гетеровалентное допирование [5, 6], переход к наноразмерным материалам, в т. ч. обладающим различной морфологией [7, 8], формирование композитов, в т. ч. с высокопроводящими добавками [4, 9–11]. Последний метод представляется сравнительно простым и эффективным способом увеличения электропроводности многих твердых электролитов [12], скорости циклирования и стабильности электродов литий-ионных аккумуляторов [13–15]. Чаще всего для формирования покрытий используются сажа и другие углеродные материалы, включая углеродные нанотрубки, графен [1, 16–18]. Однако в качестве перспективных материалов для покрытий могут выступать и проводящие полимеры (полианилин, политиофен, поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), полипиррол) благодаря их высокой электронной проводимости, электро-

химической стабильности и хорошим механическим свойствам, таким как гибкость и прочность [19, 20]. В ряде работ [21–24] отмечалось, что они также могут быть электрохимически активными, повышая электрохимическую емкость композитов. В литературе описаны композиционные материалы фосфата лития-железа с полипирролом [25], полианилином [26], политиофеном [27], PEDOT [28–30]. Использование последнего представляется особенно привлекательным ввиду высокой электронной проводимости и стабильности получающихся композитов [29, 30].

Для синтеза композитов фосфата лития-железа с PEDOT используют методы *in situ* химической полимеризации [30] и динамической электрополимеризации 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) на поверхности частиц LiFePO_4 , а также механическое смешение LiFePO_4 с готовыми частицами PEDOT [31].

Известно, что электронная проводимость некоторых проводящих полимеров, в частности полианилина, существенно возрастает при допировании кислотами, в т. ч. полимерами с функциональными кислотными группами [32]. Схожий эффект был отмечен и в случае композиционного материала на основе PEDOT и полистиролсульфоната (PEDOT:PSS) [30, 33]. Улучшения физико-химических свойств PEDOT, в первую очередь термической стабильности и проводимости, удалось достичь при синтезе пленок полимера в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) [34, 35]. В то же время в ходе синтеза композитов $\text{LiFePO}_4/\text{PEDOT}$ методом *in situ* окислительной полимеризации, проводящейся в кислой среде, может протекать частичное делитирование электродного материала [36], что приводит к образованию значительного количества примеси и затруднениям при контроле состава композита. Можно полагать, что использование LiFePO_4 с предварительно нанесенным углеродным покрытием ввиду высокой гидрофобности последнего может способствовать меньшему делитированию образца и окислению ионов железа(II) на поверхности частиц в ходе *in situ* полимеризации EDOT. К схожему эффекту может приводить и использование при синтезе композитов ПАВ, в первую очередь неионогенных. В этом случае помимо “защиты” LiFePO_4 от делитирования можно также ожидать большей электропроводности и, соответственно, улучшения электрохимических свойств получаемых композитов на основе фосфата лития-железа и PEDOT.

В связи этим целью данной работы было сравнительное исследование электрохимических свойств композитов на основе LiFePO_4/C и поли(3,4-этилендиокситиофена), полученных как методом *in situ* окислительной полимеризации EDOT, так и путем непосредственного механиче-

ского смешения LiFePO_4/C с готовыми частицами PEDOT, в т. ч. в присутствии различных ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза фосфата лития-железа (LFP) водный раствор нитрата железа(III) (Sigma-Aldrich, >98%), нитрата лития (Sigma-Aldrich, >99%) и дигидрофосфата аммония (Sigma-Aldrich, >98%) в стехиометрических соотношениях выдерживали при 70°C при постоянном перемешивании до получения гомогенной суспензии. Далее проводили обработку полученной смеси при 300°C в течение 6 ч. Для получения композиционных материалов с углеродом (LFP/C) полученный порошок перетерли с 25 мас. % сахарозы и отжигали при 600°C в атмосфере аргона в течение 10 ч.

Полимеризацию 3,4-этилендиокситиофена (Sigma-Aldrich, 97%) проводили в ацетонитриле (Химмед, “х. ч.”) при 25°C при постоянном перемешивании, используя в качестве окислителя безводный FeCl_3 (Fisher Chemical, extra pure). С целью исследования влияния количества окислителя на свойства получаемого полимера варьировали мольное соотношение EDOT: FeCl_3 . Образцы PEDOT, полученные при соотношении EDOT: FeCl_3 , равном 0.20–0.25, показали более высокие значения проводимости. Поэтому в дальнейшем при получении поли(3,4-этилендиокситиофена) использовали мольное соотношение EDOT: FeCl_3 равное 0.22. Осадок PEDOT промывали водой и сушили в вакууме при 30°C.

Композиты на основе LiFePO_4/C и поли(3,4-этилендиокситиофена) получали как методом *in situ* полимеризации EDOT, так и путем механического смешения LiFePO_4/C с готовыми частицами PEDOT. В первом случае полимеризацию EDOT проводили в присутствии LiFePO_4/C аналогично описанному выше синтезу. Полученные композиционные материалы обозначены как LFP/C_5PEDOT_is. Здесь и далее по тексту цифры в названиях образцов соответствуют количеству (мас. %) используемого мономера (EDOT) по отношению к LFP/C. Методом *in situ* был также получен композит на основе LiFePO_4 и PEDOT (LFP_Tr_5PEDOT_is), однако при этом на порошок LFP предварительно наносили ПАВ Triton X-100 (Sigma-Aldrich) (мольное соотношение LFP : Triton X-100 = 1 : 10.8).

Для получения композита LFP/C_7PEDOT к LiFePO_4/C добавляли суспензию предварительно синтезированного поли(3,4-этилендиокситиофена) в ацетонитриле, для приготовления которой использовали 8×10^{-2} М раствор EDOT в ацетонитриле и безводный FeCl_3 (мольное соотношение EDOT : FeCl_3 = 1 : 5). Суспензию PEDOT добавляли из расчета на 7 мас. % EDOT по от-

Таблица 1. Расчетное содержание поли(3,4-этилендиокситиофена) в полученных композитах по данным CHNS-анализа

Образец	LFP/C_5PEDOT_is	LFP/C_Tr_5PEDOT_is	LFP/C_Tr_7PEDOT_is	LFP/C_5PEDOT
Содержание PEDOT, %	0.9	2.0	2.9	3.3
Образец	LFP/C_Tr_7PEDOT	LFP/C_СТАВ_7PEDOT	LFP/C_7PEDOT_СТАВ	LFP/C_7PEDOT_Tr
Содержание PEDOT, %	5.1	5.3	4.3	4.9

ношению к LFP/C. Аналогичным образом получали композиты LFP/C_Tr_7PEDOT и LFP/C_СТАВ_7PEDOT, предварительно нанося на порошок LFP/C ПАВ Triton X-100 и бромид цетилтриметиламмония (СТАВ) соответственно (молярное соотношение LFP/C : ПАВ = 1 : 10.8). В случае композитов LFP/C_7PEDOT_Tr и LFP/C_7PEDOT_СТАВ синтез поли(3,4-этилендиокситиофена) проводили в присутствии Triton X-100 и СТАВ соответственно (молярное соотношение EDOT : ПАВ = 7 : 1). Во всех случаях после добавления суспензии PEDOT к порошку LiFePO₄/C смесь перемешивали в течение 10 мин, промывали водой и этанолом, сушили при 30°C на воздухе.

Кроме того, был получен композит LFP/C_5PEDOTdry, при синтезе которого к LiFePO₄/C добавляли 5 мас. % предварительно синтезированного и высушенного PEDOT и перетирали в агатовой ступке.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 (излучение CuK_α) с использованием пакета программ Rigaku Application Data Processing. Размер частиц (область когерентного рассеяния (ОКР)) оценивали по уширению линий рентгенограмм, используя формулу Дебая–Шеррера. В качестве стандарта использовали LaB₆.

Определение содержания углерода в полученных композитах проводили методом CHNS-анализа на элементном анализаторе EuroVektor EA3000. Содержание углерода в LFP/C составляет 6.1%. Содержание PEDOT в композитах фосфата лития-железа с поли(3,4-этилендиокситиофеном) рассчитывали по разности содержания углерода в данных образцах и исходном композите LFP/C (табл. 1). Следует отметить, что в композитах, при получении которых использовались ПАВ, может содержаться некоторое количество СТАВ или Triton X-100.

Для анализа микроструктуры полученных материалов использовали сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40.

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-ИК-спектрометре Nicolet iS5 в режиме нару-

шенного полного внутреннего отражения (приставка Specac Quest, алмазный кристалл).

Электронную проводимость измеряли на постоянном токе на прессованных цилиндрических таблетках с серебряными электродами при 25°C с помощью импедансметра Z500 PRO (Элинс, Россия).

Для приготовления электродной пасты смешивали полученный композит (88%) и сажу (10%), используя в качестве связующего поливинилиденфторид (2%), предварительно растворенный в N-метилпирролидоне. Полученную массу наносили на сетку из нержавеющей стали (толщина слоя 10–15 мг/см²) и прессовали под давлением 0.1 ГПа, затем сушили при 120°C в вакууме в течение 10 ч.

Электрохимическое тестирование проводили в герметичных трехэлектродных ячейках, которые собирали в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона, используя в качестве сепаратора нетканый полипропилен. Вспомогательным электродом и электродом сравнения служил металлический литий. В качестве электролита использовали 1 М раствор LiPF₆ в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1 : 1). Электрохимическое циклирование ячеек осуществляли в гальваностатическом режиме в интервале потенциалов от 2.5 до 4.1 В при плотностях тока 20–1600 мА/г с помощью зарядно-разрядного стенда ЗРУ 50 мА–10 В. Электрохимические емкости приведены в расчете на фосфат лития-железа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены основные полосы поглощения ИК-спектра в диапазоне частот 600–1800 см⁻¹ (область характеристичных полос гетероциклов) образца, полученного путем окислительной полимеризации 3,4-этилендиокситиофена. Полученные данные согласуются с приведенными в литературе и свидетельствуют об образовании PEDOT. При этом достаточно высокая интенсивность полос в области 1557–1517 см⁻¹, по данным [38], может свидетельствовать о нахождении полученного PEDOT в состоянии, для кото-

Таблица 2. Полосы ИК-спектра поли-3,4-этилендиокситиофена, полученного путем окислительной полимеризации EDOT

Волновое число, см ⁻¹ (интенсивность)	Отнесение полос
1521 (с.), 1472 (ср.)	Валентные колебания тиофенового кольца [30, 37]
1557-1517 (с.)	Симметричные и асимметричные валентные колебания двойной связи в кольце EDOT [38]
1367 (с.)	Валентные колебания C–C и C=C хиноидной структуры PEDOT [37, 38]
1228 (с.), 1147 (с.), 1093-1054 (с.)	Валентные колебания –C–O–R–O–C–, валентные колебания C=C, C–C [37, 38]
984 (с.), 840 (ср.), 690 (ср.)	Валентные колебания C–S, деформационные плоскостные колебания C–S–C [37] и внеплоскостные колебания кольца тиофена [39]

рого характерна высокая электропроводность. Ее величина для синтезированного объемного образца поли-3,4-этилендиокситиофена составляет 0.12 См/см, что сопоставимо со значениями для полимера, полученного в [38] аналогичным методом, хотя ниже значений, приводимых для тонких пленок PEDOT в работе [40].

ИК-спектр композита LFP/C_PEDOT_is малоинформативен ввиду небольшого содержания и, соответственно, малой интенсивности полос поли(3,4-этилендиокситиофена) на фоне интенсивной полосы PO₄-группы фосфата лития-железа.

Все рефлексы на рентгенограммах исходного композита LFP/C соответствуют орторомбической модификации LiFePO₄ (карточка № 40-1499, PDF-2) (рис. 1). Размер первичных частиц (ОКР) фосфата лития-железа составляет около 50 нм. На рентгенограммах композитов с PEDOT, полученных путем смешения LFP/C с суспензией поли-3,4-этилендиокситиофена, присутствуют так-

же рефлексы FePO₄ (карточка № 70-6685, PDF-2), образовавшегося, видимо, в результате окисления LFP содержащимся в добавляемой суспензии PEDOT окислителем (FeCl₃). В случае композитов с PEDOT, для получения которого использовались ПАВ, содержание примеси FePO₄ оказалось несколько выше. В то же время в композите LFP/C_Tr_7PEDOT (с предварительно нанесенным на порошок LFP/C Triton X-100) количество фосфата железа(III) несколько меньше (рис. 1). Следует заметить, что формирование небольшого количества FePO₄ не снижает электрохимической активности материала, поскольку при циклировании в ходе разряда он литируется, сохраняя тем самым емкость образца. Можно отметить, что наличие гидрофобной оболочки из углерода на частицах LiFePO₄, а также использование неионогенного ПАВ в ходе синтеза поли-3,4-этилендиокситиофена в присутствии фосфата лития-железа способствует сохранению кристалличности последнего. Действительно, в случае *in situ* синтеза PEDOT на поверхности LiFePO₄ (без углеродной оболочки) последний аморфизуется, в то время как при использовании Triton X-100 образец LFP_Tr_5PEDOT_is остается кристаллическим (рис. 1).

По данным электронной микроскопии, материал LFP/C имеет достаточно развитую поверхность (рис. 2а, 2б). На микрофотографиях исходного композита LFP/C присутствуют частицы LFP размером до 200 нм, что существенно выше расчетной величины ОКР. Это позволяет заключить, что исследуемый образец LFP/C содержит агрегаты из отдельных кристаллитов. Формирование композита с PEDOT не приводит к существенному изменению морфологии материала (рис. 2в).

При плотностях тока 20–1600 мА/г исследуемые материалы подвергались гальваностатическому заряду, в ходе которого происходила электрохимическая деинтеркаляция лития. Затем

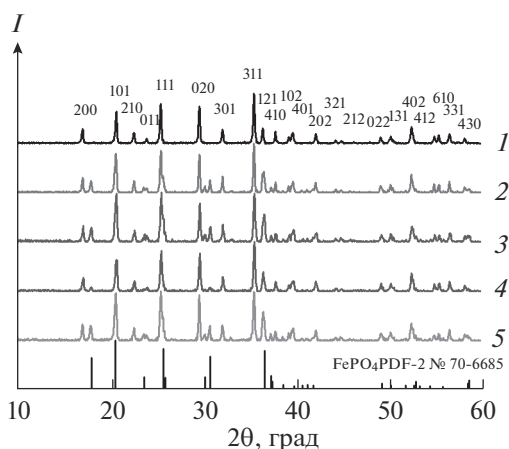


Рис. 1. Рентгенограммы композитов на основе фосфата лития-железа и PEDOT: LFP/C (1), LFP_Tr_5PEDOT_is (2), LFP/C_Tr_7PEDOT (3), LFP/C_5PEDOT (4), LFP/C_5PEDOT_is (5).

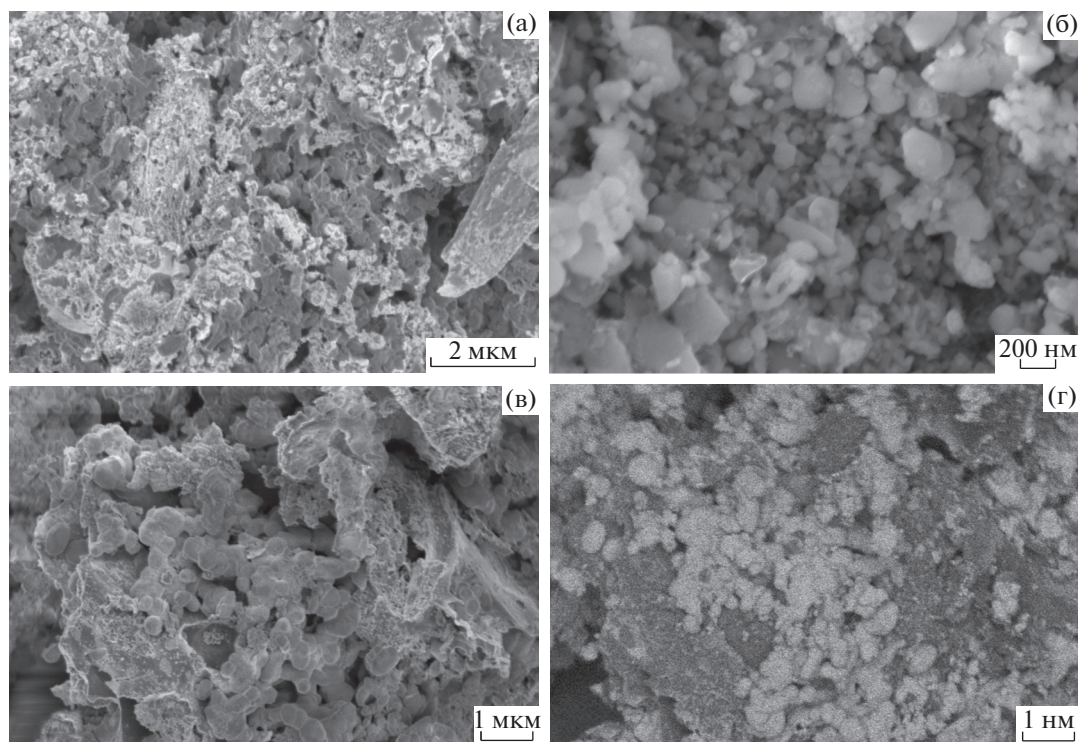


Рис. 2. СЭМ-изображения во вторичных (а–в) и отраженных (обратно-рассеянных) электронах (г) композитов LFP/C (а, б) и LFP/C_5PEDOTdy, полученного механическим смешением с предварительно синтезированным PEDOT (в, г).

проводили циклирование (заряд–разряд, что соответствовало процессам экстракции и внедрения лития) при данных токах. Разрядные емкости материалов на основе фосфата лития-железа без углеродной оболочки не превышали 20–30 мАч/г при плотности тока 20 мА/г, поэтому их циклирование при больших скоростях заряда–разряда не проводили.

Зависимости разрядной емкости для композитов на основе LFP/C и PEDOT, полученных в присутствии ПАВ, при циклировании с различной плотностью тока приведены на рис. 3. При плотностях тока ≤ 100 мА/г емкость композита LFP/C_PEDOT_Tr, в котором PEDOT получен в присутствии Triton X-100, близка к таковой для исходного LFP/C. В то же время дальнейшее увеличение скорости циклирования приводит к резкому падению емкости данного образца (рис. 3). Использование катионогенного ПАВ (цетилтриметиламмоний бромид) при синтезе PEDOT приводит к небольшому увеличению электрохимической емкости композита LFP/C_7PEDOT_СТАВ по сравнению с LFP/C лишь при малых плотностях тока (≤ 100 мА/г). В остальном диапазоне скоростей циклирования емкость полученного материала оказалась сопоставимой или несколько ниже таковой для исходного образца. Таким образом, использование катионогенного ПАВ позволяет добиться лучших результатов по сравнению с Tri-

ton X-100. Вероятно, морфология поли-3,4-этилендиокситиофена, полученного в его присутствии, может способствовать его более равномерному распределению в композите LFP/C_7PEDOT_СТАВ. Так, по данным [34], при низкой концентрации бромид цетилтриметиламмония в водном растворе (молярное соотношение EDOT : СТАВ = 10 : 1) мономеры образуют палочковидные мицеллы, для которых только две концевые группы мицеллы участвуют в полимеризации. Таким образом полимер наращивается только на концах мицеллы, формируя наностержень. Увеличение количества СТАВ (молярное соотношение EDOT : : СТАВ = 3.3 : 1) приводит к образованию пластинчатых мицелл, которые складываются в блоки с образованием пластин. В нашем случае молярное соотношение EDOT : СТАВ составляет 7 : 1, что, скорее всего, обуславливает формирование поли-3,4-этилендиокситиофена в виде наностержней. При использовании неионогенного Triton X-100 может наблюдаться меньшее отталкивание между частицами EDOT и полимера, приводящее к большей агрегации частиц последнего и, соответственно, менее равномерному его распределению в композите с LiFePO_4 .

В случае, когда ПАВ предварительно наносилось на частицы композита LiFePO_4 с углеродом, ситуация изменяется (рис. 3). Так, при использовании СТАВ электрохимическая емкость компо-

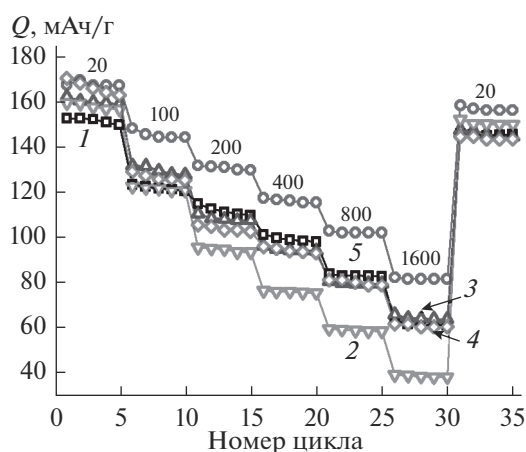


Рис. 3. Изменение разрядной емкости при циклировании композитов LFP/C (1), LFP/C_7PEDOT_Tr (2), LFP/C_7PEDOT_СТАВ (3), LFP/C_СТАВ_7PEDOT (4), LFP/C_Tr_7PEDOT (5), полученных с использованием Triton X-100 и СТАВ путем механического смешения LiFePO₄/C с PEDOT (плотности тока (мА/г) указаны на рисунке).

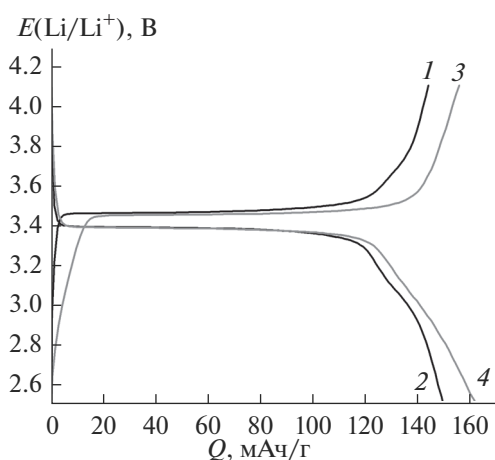


Рис. 4. Зарядные (1, 3) и разрядные (2, 4) кривые 5-го цикла при плотности тока 20 мА/г для LFP/C (1, 2) и LFP/C_Tr_7PEDOT (3, 4).

зита LFP/C_СТАВ_7PEDOT близка к таковой для LFP/C за исключением плотности тока 20 мА/г, когда емкость композита с PEDOT оказалась значительно выше. Стоит обратить особое внимание на то, что предварительная обработка фосфата лития-железа неионогенным Triton X-100 приводит к значительному росту емкости полученного композита по сравнению с исходным LFP/C во всем диапазоне скоростей циклирования, включая высокие плотности тока. Наиболее вероятно, что наблюдаемый эффект обусловлен более равномерным покрытием неионогенным ПАВ частиц композита фосфата лития-железа с углеродом за счет гидрофобной оболочки последнего,

что, соответственно, приводит и к более равномерному распределению предварительно синтезированных частиц PEDOT по поверхности LFP/C. Кроме того, неионогенное ПАВ может улучшать π - π -стекинговые взаимодействия в поли-3,4-этилендиокситиофене [41], что также должно приводить к лучшей адгезии PEDOT к частицам композита LFP/C и созданию равномерного высокопроводящего покрытия.

Сопоставление данных по циклированию образцов композитов, полученных с использованием Triton X-100 в качестве ПАВ, с исходными материалами (рис. 4) наглядно демонстрирует их преимущества. Разность потенциалов между кривыми заряда и разряда композитов оказывается существенно меньше, что указывает на меньшее сопротивление образцов в данном случае [42].

На основании приведенных данных далее для изучения влияния способа получения композитов LiFePO₄/C с поли-3,4-этилендиокситиофеном (метод *in situ* окислительной полимеризации EDOT, механическое смешение LiFePO₄/C с готовыми частицами PEDOT) в качестве ПАВ использовали только неионогенный Triton X-100. При малой скорости разряда все образцы, за исключением LFP/C_Tr_5PEDOT_is, имеют большие значения емкости по сравнению с исходным композитом LFP/C (рис. 5). Так, при плотности тока 20 мА/г значения разрядной емкости полученных образцов изменяются в ряду LFP/C_Tr_5PEDOT_is < LFP/C \approx LFP/C_5PEDOT \approx LFP/C_5PEDOT_is \approx LFP/C_7PEDOT_Tr \approx LFP/C_7PEDOT_СТАВ < LFP/C_СТАВ_7PEDOT < LFP/C_Tr_7PEDOT \approx LFP/C_СТАВ_7PEDOTdry < LFP/C_Tr_7PEDOT_is. Следует отметить, что при больших плотностях тока емкость образца LFP/C_Tr_5PEDOT_is становится сопоставимой или даже превышает емкость исходного LFP/C. В то же время значения емкости образца LFP/C_5PEDOTdry, полученного путем перетирания LFP/C с 5% предварительно синтезированного и высушенного PEDOT, с возрастанием скорости заряда-разряда понижаются существенно быстрее, чем для остальных образцов. Вероятно, наблюдаемый эффект обусловлен значительным размером агломератов поли-3,4-этилендиокситиофена в образце LFP/C_5PEDOTdry, что затрудняет миграцию ионов лития при высоких плотностях тока (≥ 400 мА/г). Данная особенность этого материала хорошо иллюстрируется при съемке микрофотографий в режиме обратно-рассеянных электронов. Темные области на них соответствуют поли-3,4-этилендиокситиофену (рис. 2г), размер агломератов которого варьируется от 1 до нескольких мкм.

При высоких скоростях заряда-разряда увеличение значений емкости по сравнению с LFP/C заметно лишь для LFP/C_5PEDOT,

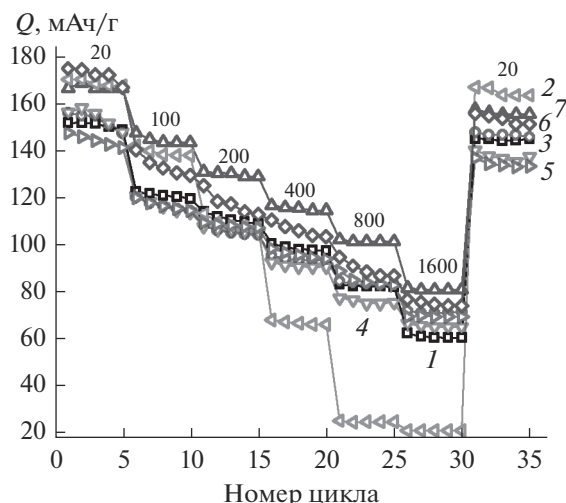


Рис. 5. Изменение разрядной емкости при циклировании композитов LFP/C (1), LFP/C_5PEDOTdry (2), LFP/C_5PEDOT (3), LFP/C_5PEDOT_is (4), LFP/C_Tr_5PEDOT_is (5), LFP/C_Tr_7PEDOT_is (6), LFP/C_Tr_7PEDOT (7), полученных с использованием Triton X-100 в качестве ПАВ (плотности тока (мА/г) указаны на рисунке).

LFP/C_Tr_5PEDOT_is, LFP/C_Tr_7PEDOT_is и LFP/C_Tr_7PEDOT. Причем для последнего выигрыш в емкости несколько более выражен, что, по всей видимости, определяется более равномерным распределением частиц PEDOT по поверхности LFP/C с предварительно нанесенным на нее ПАВ (Triton X-100).

Сравнивая поведение материалов на больших плотностях тока, можно сделать вывод о том, что синтез PEDOT без присутствия LFP/C более предпочтителен, поскольку LFP/C_5PEDOT показывает большее значение емкости, нежели LFP/C_5PEDOT_is. В случае пары LFP/C_5PEDOT_is и LFP/C_Tr_5PEDOT_is нанесение Triton X-100 на LFP/C также приводит к увеличению разрядной емкости, что объясняется затруднением агломерации частиц PEDOT в присутствии большого количества неионогенного ПАВ, а также лучшим распределением полимера на поверхности LFP/C. Следует отметить, что во всем диапазоне плотности тока LFP/C_Tr_7PEDOT_is имеет большее значение разрядной емкости по сравнению с LFP/C_Tr_5PEDOT_is, следовательно, увеличенное содержание полимера благоприятно сказывается на электрохимическом поведении композитов. Кроме того, в литературе есть сведения о том, что остаточный Triton X-100 приводит к улучшению механических свойств PEDOT [41] и меньшим потерям полимера при отмывании. В то же время полимеризация PEDOT методом *in situ* не дает особых преимуществ и более высокие емкости при высоких плотностях то-

ка характерны для образца, полученного механическим смешением композита LFP/C с PEDOT.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование электрохимических свойств композитов на основе LiFePO_4/C и поли(3,4-этилендиокситиофена), полученных различными методами: *in situ* окислительной полимеризацией EDOT в присутствии LiFePO_4/C и путем механического смешения LiFePO_4/C с готовыми частицами PEDOT.

Показано, что синтез PEDOT в присутствии различных ПАВ (Triton X-100 и бромид цетилтриметиламмония) не приводит к заметному увеличению разрядной емкости композитов на его основе. Для композитов, при синтезе которых использовали предварительно отмытые и высушенные частицы PEDOT, несмотря на наилучшие электрохимические характеристики при малых скоростях заряда–разряда, с ростом скорости циклирования наблюдается падение электрохимической емкости, обусловленное неоднородным распределением PEDOT в композите. Полимеризация EDOT методом *in situ* в присутствии LFP/C также не дает особых преимуществ в плане электрохимического циклирования, и более высокими емкостями при высоких плотностях тока отличается образец, полученный смешением композита LFP/C с суспензией предварительно синтезированного поли(3,4-этилендиокситиофена) в ацетонитриле. Отмечено, что предварительное нанесение Triton X-100 на частицы композита LiFePO_4/C приводит к более равномерному распределению PEDOT в образце и повышению разрядной емкости по сравнению с исходным LiFePO_4/C во всем диапазоне скоростей заряда–разряда.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН № 1.15.2 “Фундаментальные основы создания металлических, керамических и композиционных конструктивных материалов с повышенным комплексом эксплуатационных характеристик” (проект № 1.15.2.3).

Исследования методом СЭМ и CHNS-анализ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Desyatov A.V. Nanomaterials for Electrical Energy Storage – Chapter 5.07 // Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology (Second Edition) / Ed. Andrews D.L. et al. V. 5 Application of Nanoscience / Ed.

- Bradshaw D.S. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokio: Elsevier, 2019. P. 165–206.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10426-6>
2. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 8. С. 826.
<https://doi.org/10.1070/RCR4497>
 3. Juner Z., Wierzbicki T., Li W. A Review of Safety-Focused Mechanical Modeling of Commercial Lithium-Ion Batteries // J. Power Sources. 2018. V. 378. P. 153–168.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.034>
 4. Yun N.J., Ha H.-W., Jeong K.H., Park H.-Y., Kim K. Synthesis and Electrochemical Properties of Olivine-Type LiFePO_4/C Composite Cathode Material Prepared from a Poly(vinyl alcohol)-Containing Precursor // J. Power Sources. 2006. V. 160. № 2. P. 1361–1368.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.097>
 5. Yang X., Zhang S.M., Zhang J.X., Xu M.Y., Ren P., Li X.C., Yan L.C. The Study on Synthesis and Modification for Iron Phosphate // Funct. Mater. Lett. 2011. V. 4. № 4. P. 323–326.
<https://doi.org/10.1142/S1793604711002226>
 6. Novikova S., Yaroslavtsev S., Ruskov V., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x^{\text{II}}\text{PO}_4/\text{C}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$) as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // Electrochim. Acta. 2014. V. 122. № 10. P. 180–186.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.118>
 7. Канаев П.П., Новикова С.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Синтез наноразмерных пластинок LiFePO_4 для катодных материалов литий-ионных аккумуляторов // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 55–57.
<https://doi.org/10.1134/S1995078016060136>
 8. Gryzlov D., Novikova S., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. Behavior of $\text{LiFePO}_4/\text{C}_{\text{PVPDF}}/\text{Ag}$ -Based Cathode Materials Obtained Using Polyvinylidene Fluoride as the Carbon Source // Mater. Design. 2016. V. 104. № 15. P. 95–101.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.040>
 9. Shatilo Ya.V., Makhonina E.V., Pervov V.S., Dubasova V.S., Nikolenko A.F., Dobrokhotova Zh.V., Kedrinskii I.A. LiCoO_2 - and LiMn_2O_4 -Based Composite Cathode Materials // Inorg. Mater. 2006. V. 42. № 7. P. 782–787.
<https://doi.org/10.1134/S0020168506070168>
 10. Eftekhari A. LiFePO_4/C Nanocomposites for Lithium-Ion Batteries // J. Power Sources. 2017. V. 343. P. 395–411.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.080>
 11. Li L., Wu L., Wu F., Song S., Zhang X., Fu C., Yuan D., Xianga Y. Review-Recent Research Progress in Surface Modification of LiFePO_4 Cathode Materials // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 9. P. A2138–A2150.
<https://doi.org/10.1149/2.1571709jes>
 12. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты // Неорг. материалы. 2017. Т. 53. № 3. С. 241–251.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17030101>
 13. Su X., Wu Q., Li J., Xiao X., Lott A., Lu W., Sheldon B.W., Wu J. Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review // Adv. Energy Mater. 2014. V. 4. № 1. Art. № 1300882.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201300882>
 14. Medvedeva A.E., Pechen L.S., Makhonina E.V., Rumyantsev A.M., Koshtyal Yu.M., Pervov V.S., Eremenko I.L. Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium-Ion Battery Cathode Materials Based on $\text{LiFePO}_4\text{--LiMn}_2\text{O}_4$ and $\text{LiFePO}_4\text{--LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ Composites // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 829–840.
<https://doi.org/10.1134/S003602361907012X>
 15. Voronov V.A., Gubin S.P. Preparation, Structure, and Properties of Carbon-Coated $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Nanoparticles // Inorg. Mater. V. 50. № 4. P. 409–414.
<https://doi.org/10.1134/S0020168514040189>
 16. Zhao D., Feng Y., Wang Y., Xia Y. Electrochemical Performance Comparison of LiFePO_4 Supported by Various Carbon Materials // Electrochim. Acta. 2013. V. 88. P. 632–638.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.101>
 17. Shin H.C., Cho W.I., Jang H. Electrochemical Properties of Carbon-Coated LiFePO_4 Cathode Using Graphite, Carbon Black, and Acetylene Black // Electrochim. Acta. 2006. V. 52. P. 1472–1476.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.078>
 18. Guan Y., Shen J., Wei X., Zhu Q., Zheng X., Zhou S., Xu B. High-Rate Performance of a Three-Dimensional $\text{LiFePO}_4/\text{Graphene}$ Composite as Cathode Material for Li-Ion Batteries // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 481. P. 1459–1465.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.213>
 19. Wang J., Cai K., Shen S. A Facile Chemical Reduction Approach for Effectively Tuning Thermoelectric Properties of PEDOT Films // Org. Electron. 2015. V. 17. P. 151–158.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.12.007>
 20. Meng Q., Cai K., Chen Y., Chen L. Research Progress on Conducting Polymer Based Supercapacitor Electrode Materials // Nano Energy. 2017. V. 36. P. 268–285.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.040>
 21. Schwartz P.-O., Pejic M., Wachtler M., Bäuerle P. Synthesis and Characterization of Electroactive PEDOT-TEMPO Polymers as Potential Cathode Materials in Rechargeable Batteries // Synth. Met. 2018. V. 243. P. 51–57.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.04.005>
 22. Pathirana T.M.S.K., Dissanayake D.S., Niermann C.N., Ren Y., Biewer M.C., Stefan M.C. Role of Polythiophenes as Electroactive Materials // Polymer Chem. 2017. V. 55. № 20. P. 3327–3346.
<https://doi.org/10.1002/pola.28726>
 23. Wang J., Ji L., Teng X., Liu Y., Guoa L., Chen Z. Decoupling Half-Reactions of Electrolytic Water Splitting by Integrating a Polyaniline Electrode // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. № 21. P. 13149–13153.
<https://doi.org/10.1039/c9ta03285a>
 24. Dubal D., Jagadale A., Chodankar N.R., Kim D.H., Gomez-Romero P., Holze R. Polypyrrole Nanopipes as a Promising Cathode Material for Li-Ion Batteries and Li-Ion Capacitors: Two-in-One Approach // Energy

- Technol. 2018. V. 7. № 2. P. 193–200.
<https://doi.org/10.1002/ente.201800551>
25. *Feng S., Shen W., Guo S.* Effects of Polypyrrole and Chemically Reduced Graphene Oxide on Electrochemical Properties of Lithium Iron(II) Phosphate // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. № 10. P. 3021–3028.
<https://doi.org/10.1007/s10008-017-3647-7>
26. *Puthirath A.B., John B., Gouri C., Jayalekshmi S.* Lithium Doped Polyaniline and Its Composites with LiFePO_4 and LiMn_2O_4 -Prospective Cathode Active Materials for Environment Friendly and Flexible Li-Ion Battery Applications // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 69220–69228.
<https://doi.org/10.1039/c5ra10706g>
27. *Bai Y.M., Qiu P., Wen Z.-L., Han S.-C.* Improvement of Electrochemical Performances of LiFePO_4 Cathode Materials by Coating of Polythiophene // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 508. № 1. P. 1–4.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.173>
28. *Levin O.V., Eliseeva S.N., Alekseeva E.V., Tolstopjatova E.G., Kondratiev V.V.* Composite LiFePO_4 /poly-3,4-ethylenedioxythiophene Cathode for Lithium-Ion Batteries with Low Content of Non-Electroactive Components // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. V. 10. № 10. P. 8175–8189.
29. *Murugan A.V., Muraliganth T., Manthiram A.* Rapid Microwave-Solvothermal Synthesis of Phospho-Olivine Nanorods and Their Coating with a Mixed Conducting Polymer for Lithium Ion Batteries // *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. № 6. P. 903–906.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.004>
30. *Shi J.Y., Yi C.-W., Kim K.* An Investigation of LiFePO_4 /Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Composite Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010. V. 31. № 9. P. 2698–2700.
<https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.9.2698>
31. *Cíntora-Juárez D., Pérez-Vicente C., Ahmad S., Tirado J.L.* Improving the Cycling Performance of LiFePO_4 Cathode Material by Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Coating // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 50. P. 26108–26114.
<https://doi.org/10.1039/c4ra05286b>
32. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Voropaeva E. Yu., Ilyina A.A.* Ion Transfer in Composite Membranes Based on MF-4SC Incorporated Nanoparticles of Silica, Zirconia and Polyaniline // *Polym. Adv. Technol.* 2009. V. 20. № 6. P. 566–570.
<https://doi.org/10.1002/pat.1384>
33. *Vicente N., Haro M., Cíntora-Juárez D., Pérez-Vicente C., Tirado J.L., Ahmad S., Garcia-Belmonte G.* LiFePO_4 Particle Conductive Composite Strategies for Improving Cathode Rate Capability // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 163. P. 323.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.148>
34. *Li Y., Wang B., Chen H., Feng W.* Improvement of the Electrochemical Properties via Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Oriented Micro/Nanorods // *J. Power Sources.* 2010. V. 195. № 9. P. 3025–3030.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.074>
35. *Tevi T., Saint Birch S.W., Thomas S.W., Takshi A.* Effect of Triton X-100 on the Double Layer Capacitance and Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) Films // *Synth. Met.* 2014. V. 191. P. 59–65.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.02.005>
36. *Kim J., Yoo J.K., Jung Y.S., Kang K.* $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /Conducting Polymer as a Highpower 4 V-Class Lithium Battery Electrode // *Adv. Energy Mater.* 2013. V. 3. № 8. P. 1004–1007.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201300205>
37. *Seo K.I., Chung I.J.* Reaction Analysis of 3,4-Ethylenedioxythiophene with Potassium Persulfate in Aqueous Solution by Using a Calorimeter // *Polymer.* 2000. V. 41. № 12. P. 4491–4499.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00670-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00670-9)
38. *Kvarnström C., Neugebauer H., Blomquist S., Ahonen H.J., Kankare J., Ivaska A.* In situ Spectroelectrochemical Characterization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Electrochim. Acta.* 1999. V. 44. № 16. P. 2739–2750.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00405-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00405-8)
39. *Hernandez V., Ramirez F.J., Otero T.F., Lopez Navarrete J.T.* An Interpretation of the Vibrational Spectra of Insulating and Electrically Conducting Poly(3-methylthiophene) Aided by a Theoretical Dynamical Model // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 1. P. 114–129.
<https://doi.org/10.1063/1.466982>
40. *Brooke R., Cottis P., Talemi P., Fabretto M., Murphy P., Evans D.* Recent Advances in the Synthesis of Conducting Polymers from the Vapour Phase // *Progr. Mater. Sci.* 2017. V. 86. P. 127–146.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.01.004>
41. *Yoon S.-S., Khang D.-Y.* Roles of Nonionic Surfactant Additives in PEDOT:PSS Thin Films // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. P. 29525–29532.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12043>
42. *Сафронов Д.В., Новикова С.А., Скундин А.М., Ярославцев А.Б.* Интеркаляция и деинтеркаляция лития из титаната лития и двойного фосфата лития-железа // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 1. С. 63–68.
<https://doi.org/10.1134/S0020168512010141>