

06 Полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа как многофункциональные компоненты катодов литий-ионных аккумуляторов

© Ю.А. Положенцева, М.В. Новожилова, И.А. Чепурная, М.П. Карушев[¶]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

[¶] E-mail: mkarushev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 3 августа 2020 г.

В окончательной редакции 23 сентября 2020 г.

Принято к публикации 9 октября 2020 г.

Предложен метод получения двухкомпонентных композитных катодов литий-ионных аккумуляторов с активным слоем на основе литированного фосфата железа и редокс-активных проводящих полимерных комплексов никеля с основаниями Шиффа саленового типа. Исследованы структура и электрохимические характеристики полученных электродов. Показано, что в катодах, не содержащих традиционные связующие и электропроводящие углеродные добавки в составе электродного слоя, полимерные металлокомплексы не только успешно выполняют функции связующего и проводящего компонентов, но и обратимо запасают заряд, что может способствовать увеличению удельной емкости катодного слоя (по сравнению с электродами традиционного состава).

Ключевые слова: проводящий полимерный металлокомплекс, лиганд саленового типа, литий-ионный аккумулятор, композитный катод.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.02.50544.18495

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее энергоёмкими и широко используемыми в различных приложениях вторичными химическими источниками тока. К перспективным активным материалам катодов данных аккумуляторов относится литированный фосфат железа LiFePO_4 со структурой оливина [1], имеющий ряд преимуществ перед другими катодными материалами, таких как экологическая безопасность, низкая стоимость, высокая теоретическая удельная емкость ($170 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$), термическая устойчивость и отличная циклируемость [2,3]. Стандартный коммерческий катод на основе литированного фосфата железа состоит из алюминиевой подложки (токоподвода) и нанесенного на нее электродного слоя, который включает LiFePO_4 в качестве активного материала, углеродную добавку (сажу), повышающую проводимость катодного слоя, и связующее (например, поливинилиденфторид (PVDF)), обеспечивающее хорошую адгезию компонентов к подложке и друг к другу. Проводящая углеродная добавка и связующее являются электрохимически неактивными компонентами электродного слоя, которые увеличивают массу катода, уменьшая при этом его удельную емкость и удельную энергию аккумулятора в целом. Сам литированный фосфат железа обладает невысокой электронной проводимостью, что приводит к необходимости нанесения на его частицы дополнительного углеродного слоя, еще более увеличивающего долю балластных веществ в электроде. В результате стандартные LiFePO_4 -содержащие катоды могут уступать по энергоёмкости электродам на основе других активных материалов, что ограничивает их практическое применение в литий-ионных аккумуляторах.

Улучшение емкостных характеристик LiFePO_4 -катодов является, таким образом, актуальной задачей.

Одним из способов повысить удельную емкость катода перезаряжаемой литий-ионной батареи является замена электрохимически неактивных компонентов катодного слоя на химически инертные проводящие добавки и связующие, обладающие собственной емкостью. Высокая удельная поверхность углеродной сажи потенциально способствует протеканию побочных реакций на границе раздела электрод/электролит [4], поэтому ее замена на альтернативные материалы может также позволить существенно увеличить ресурс аккумулятора. В качестве таких материалов в ряде работ [5–7] предложено использовать органические проводящие полимеры (полианилин, полипиррол и пр.). Они характеризуются сочетанием собственной емкости, электропроводности, гибкости и эластичности, но обладают и существенными недостатками: низкой удельной емкостью и недостаточной стабильностью при гальваностатическом циклировании.

Полимерные комплексы никеля с основаниями Шиффа саленового типа $\text{poly-Ni}(\text{Schiff})$ являются интересным классом полимеров, обладающих как редокс-активностью, так и собственной проводимостью. Они способны к обратимому электрохимическому окислению и восстановлению в широком диапазоне потенциалов, характеризуются высокой скоростью транспорта заряда, хорошей удельной емкостью, высокой заряд-разрядной циклируемостью и уникальной термической стабильностью [8–11]. Это позволяет рассматривать данные полимеры в качестве перспективных материалов для устройств накопления электрической энергии. В частно-

сти, предложено использование пленок poly-[Ni(Schiff)] для модификации электродов электрохимических конденсаторов с целью увеличения их удельной емкости [10,12], а также в качестве активных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов [13]. Наряду с хорошей стабильностью в литийсодержащих электролитах в диапазоне потенциалов 2.1–4.2 V (здесь и далее относительно литиевого электрода) исследованные в работе [13] полимеры продемонстрировали относительно низкую удельную емкость, что снижает их конкурентоспособность по сравнению с традиционными катодными материалами. Таким образом, целью настоящей работы является изучение возможности замены электрохимически неактивных компонентов стандартного LiFePO₄-катада на полимерные комплексы никеля с саленовыми лигандами. Можно предположить, что емкость полученного электродного слоя будет являться суммой емкостей активного материала и полимера poly-[Ni(Schiff)], что позволит увеличить удельную емкость катода по сравнению с таковой для электрода стандартного состава.

Нами был разработан метод получения двухкомпонентных композитных катодов для литий-ионных аккумуляторов с активным слоем на основе коммерчески доступного порошка LiFePO₄ (МТИ) и полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа (LiFePO₄/poly-[Ni(Schiff)]). Структурные особенности и рабочие характеристики изготовленных композитных электродов сопоставлялись с аналогичными параметрами электродов стандартного состава.

Для синтеза полимеров использовались комплексы [Ni(Schiff)], строение которых приведено на рис. 1, *a*. Комплексы были выбраны на основании ранее опубликованных данных: полимеры на их основе продемонстрировали электрохимическую активность при потенциалах редокс-процессов в LiFePO₄ (poly-[Ni(CH₃Salen)] — в диапазоне 3.1–4.2 V, poly-[Ni(CH₃OSalen)] — в диапазоне 3.3–4.2 V), высокую удельную емкость и стабильность при длительном тестировании в режиме гальваностатического заряда/разряда в литийсодержащем электролите (полимер poly-[Ni(CH₃Salen)] при этом превзошел метоксизамещенный аналог по удельной емкости, но уступил ему по устойчивости) [13]. Синтез мономеров осуществлялся по классической методике [14]. Формирование композитного слоя LiFePO₄/poly-[Ni(Schiff)] проводилось методом соосаждения частиц LiFePO₄ с мономером [Ni(Schiff)], способным к электроокислительной полимеризации на электроде. Процесс соосаждения осуществлялся в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата-гальваностата Bio-Logic (Science Instruments, Франция). Ячейка заполнялась суспензией, состоящей из частиц LiFePO₄ (0.038 mol · l⁻¹), диспергированных в ацетонитрильном (AN) растворе, содержащем 0.003 mol · l⁻¹ комплекса [Ni(Schiff)] и 0.1 mol · l⁻¹ тетрафторбората лития (LiBF₄). Рабочим электродом служила покрытая углеродом алюминиевая фольга (МТИ) площадью 1.266 cm². Вспомогательный

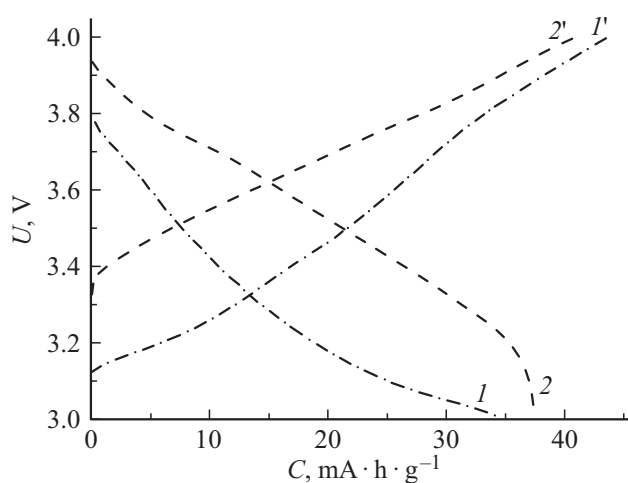
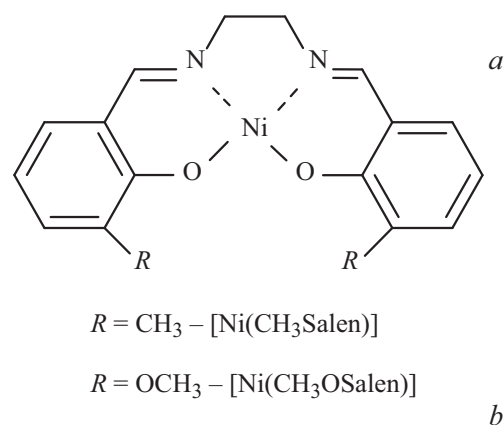


Рис. 1. *a* — структурные формулы мономерных комплексов [Ni(Schiff)]. *b* — кривые гальваностатического разряда (1, 2) и заряда (1', 2') током 0.1C ячеек с катодами состава poly-[Ni(CH₃Salen)] (1, 1') и poly-[Ni(CH₃OSalen)] (2, 2').

электрод был изготовлен из высокопористого углеродного материала с площадью, во много раз превышающей площадь рабочего электрода. В качестве электрода сравнения использовался неводный электрод MF-2062 (BASi) — 0.005 M Ag⁺/Ag в 0.1 M (Et₄N)BF₄/AN (потенциал относительно литиевого электрода 3.3 V). Условия соосаждения подбирались таким образом, чтобы обеспечить эффективную полимеризацию мономерного комплекса на поверхности подложки, а также равномерное распределение и максимальное содержание частиц LiFePO₄ в формирующемся двухкомпонентном композитном слое. Процесс проводился в импульсном потенциостатическом режиме (длительность импульса 4 s, длительность паузы 20 s). Во время паузы осуществлялось механическое перемешивание суспензии. Остальные условия формирования приведены в табл. 1. В результате соосаждения были получены композитные электроды в виде подложек, покрытых композитными слоями состава LiFePO₄/poly-[Ni(Schiff)]. По аналогичной методике были изготовлены монокомпонентные

Таблица 1. Условия формирования композитных электродов $\text{LiFePO}_4/\text{poly-}[\text{Ni}(\text{Schiff})]$

Состав активного слоя	Потенциал импульса, V (vs Li/Li^+)	Количество импульсов
$\text{LiFePO}_4/\text{poly-}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{Salen})]$	3.9	30
$\text{LiFePO}_4/\text{poly-}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$	4.2	15

электроды, представляющие собой полимерные слои на поверхности подложек (раствор для формирования при этом не содержал частиц LiFePO_4). Электродный слой стандартного состава наносился на покрытую углеродом алюминиевую фольгу методом ручной намазки суспензии LiFePO_4 , углеродной сажи марки Super P (Timcal) и PVDF (Solvay) в массовом соотношении 90:5:5 в N-метилпирролидоне (Merck) с помощью аппликатора с регулируемым зазором (Doctor Blade, МТИ). Заготовки высушивались при 120°C , после чего электродный слой уплотнялся при помощи валков до плотности $2.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Структурные особенности изготовленных электродов были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Jeol J5M 35C. Для исследования электрохимических характеристик электроды были собраны с полипропиленовыми сепараторами (Celgard 2500) в стандартные дисковые ячейки из нержавеющей стали формата CR2032 (МТИ). В качестве электролита использовался раствор 1 M LiPF_6 в смеси этиленкарбоната с диэтилкарбонатом в массовом соотношении 1:1 (Sigma-Aldrich). Литиевая фольга была выбрана в качестве анода. Сборка ячеек выполнялась в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона. Ячейки заряжали и разряжали на стенде СТ-3008W (Neware, КНР) током 0.1C в диапазоне напряжений 3.0–4.0 V. Ресурсные испытания проводились при последовательном чередовании заряда-разряда ячеек токами 0.1C и 1C .

При тестировании ячеек с монокомпонентными полимерными катодами значения удельной разрядной емкости составили $34 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ для $\text{poly-}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{Salen})]$ и $37 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ для $\text{poly-}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$ в диапазоне 3.0–4.0 V (рис. 1, b). На кривых гальваностатического разряда ячеек со стандартными катодами состава $\text{LiFePO}_4/\text{Super P}/\text{PVDF}$ присутствует практически горизонтальный участок (плато) при напряжении 3.38 V (рис. 2, a, кривая 3), которому соответствует плато на зарядной кривой при 3.48 V (рис. 2, a, кривая 3'). Данные участки кривых отражают процессы интеркаляции/деинтеркаляции лития [1]. Разрядная емкость ячеек при напряжениях $> 3.38 \text{ V}$ и их зарядная емкость при напряжениях $< 3.48 \text{ V}$ являются практически нулевыми. Экспериментальная удельная емкость катодного слоя $\text{LiFePO}_4/\text{Super P}/\text{PVDF}$ (табл. 2) определяется емкостью LiFePO_4 , составившей $154 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$.

На кривых разряда и заряда композитных катодов состава $\text{LiFePO}_4/\text{poly-}[\text{Ni}(\text{Schiff})]$ (рис. 2, a, кривые 1, 2 и 1', 2' соответственно) также наблюдаются харак-

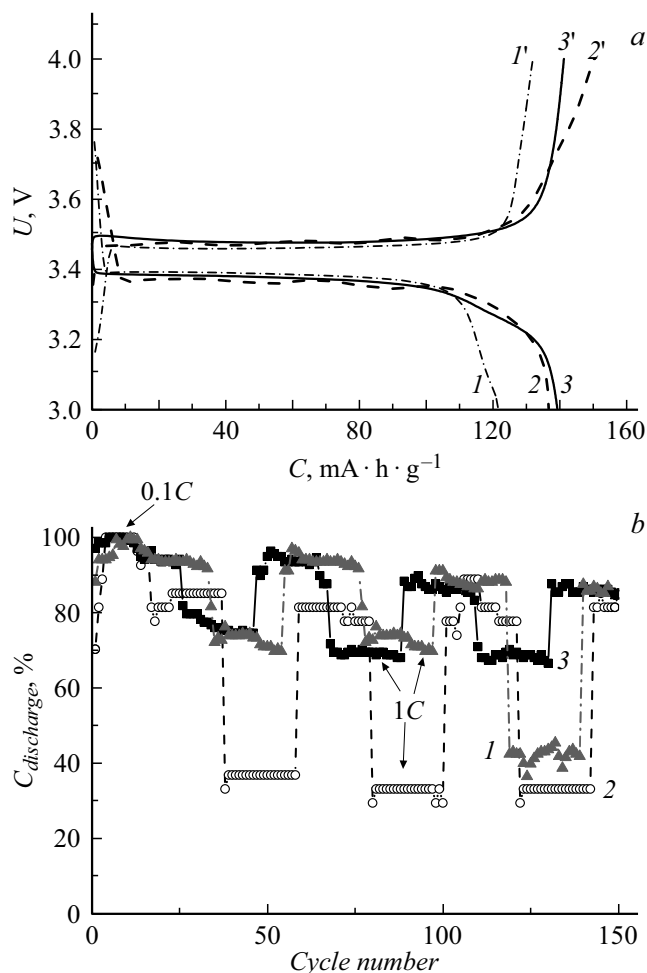


Рис. 2. a — кривые гальваностатического разряда (1–3) и заряда (1'–3') током 0.1C ячеек с катодами состава $\text{LiFePO}_4/\text{poly-}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{Salen})]$ (1, 1'), $\text{LiFePO}_4/\text{poly-}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$ (2, 2'), $\text{LiFePO}_4/\text{Super P}/\text{PVDF}$ (3, 3'). b — результаты циклирования ячеек с катодами состава $\text{LiFePO}_4/\text{poly-}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{Salen})]$ (1), $\text{LiFePO}_4/\text{poly-}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$ (2), $\text{LiFePO}_4/\text{Super P}/\text{PVDF}$ (3) токами 0.1C и 1C .

терные горизонтальные участки, отражающие редокс-превращения в LiFePO_4 . Дополнительно на разрядных кривых присутствуют емкостные участки при напряжениях $> 3.38 \text{ V}$, а на зарядной кривой ячейки с композитным катодом $\text{LiFePO}_4/\text{poly-}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{Salen})]$ — выраженный емкостный участок в диапазоне 3.1–3.46 V. Сравнение полученных данных с результатами тестирования полимерных электродов (рис. 1, b) указывает

Таблица 2. Характеристики стандартного и композитных электродов на основе литированного фосфата железа

Состав активного слоя	Массовое соотношение компонентов в активном слое	Удельная разрядная емкость, $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ *	Вклад в удельную разрядную емкость, %	
			LiFePO ₄	poly-[Ni(Schiff)]
LiFePO ₄ /poly-[Ni(CH ₃ Salen)]	71:29	121	91	9
LiFePO ₄ /poly-[Ni(CH ₃ OSalen)]	81:19	137	91	9
LiFePO ₄ /Super P/PVDF	90:5:5	139	100	–

* В расчете на грамм активного слоя.

на то, что наклонные участки заряд-разрядных кривых электродов состава LiFePO₄/poly-[Ni(Schiff)] отражают протекание электрохимических процессов во втором компоненте катодного слоя — полимерном металлокомплексе. Емкость композитных катодов (табл. 2) является, таким образом, суммой емкостей LiFePO₄ и полимера poly-[Ni(Schiff)]. Для оценки массового соотношения компонентов и их вклада в емкость электродов наклонные участки заряд-разрядных кривых электродов LiFePO₄/poly-[Ni(Schiff)] были экстраполированы с использованием заряд-разрядных кривых полимеров, а емкость LiFePO₄ в композитах была принята равной емкости LiFePO₄ в электродах стандартного состава ($154 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$). Рассчитанные значения удельной разрядной емкости полимерных компонентов в составе электродных слоев LiFePO₄/poly-[Ni(Schiff)] несколько превысили значения, полученные для полимерных электродов, и составили $38 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ для poly-[Ni(CH₃Salen)] и $64 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ для poly-[Ni(CH₃OSalen)]. Более высокие значения емкости могут отражать более высокий уровень структурирования полимерной системы в композитах по сравнению с таковым для монокомпонентных слоев. Поскольку собственная удельная емкость полимеров значительно уступает емкости LiFePO₄, несмотря на достаточно высокую массовую долю полимера в композите, его вклад в суммарную емкость системы в обоих случаях относительно невелик (табл. 2).

При длительном гальваностатическом циклировании (рис. 2, *b*) композитные катоды продемонстрировали хорошую электрохимическую устойчивость: после 150 циклов заряда-разряда катоды состава LiFePO₄/poly-[Ni(CH₃OSalen)] сохранили 82%, а электроды LiFePO₄/poly-[Ni(CH₃Salen)] — 88% емкости от первоначальной (при токе 0.1C), что сопоставимо с устойчивостью стандартных электродов LiFePO₄/Super P/PVDF. Ячейки с электродами состава LiFePO₄/poly-[Ni(CH₃Salen)] при этом продемонстрировали сравнимую со стандартными системами способность функционировать при высоких токах заряда-разряда (1C), а также имели наиболее высокое напряжение разряда и наиболее низкое напряжение заряда из всех испытанных ячеек.

Из СЭМ-изображений поверхности электродов видно, что катодный слой LiFePO₄/Super P/PVDF (рис. 3, *a*) имеет неоднородную структуру с выраженными агломе-

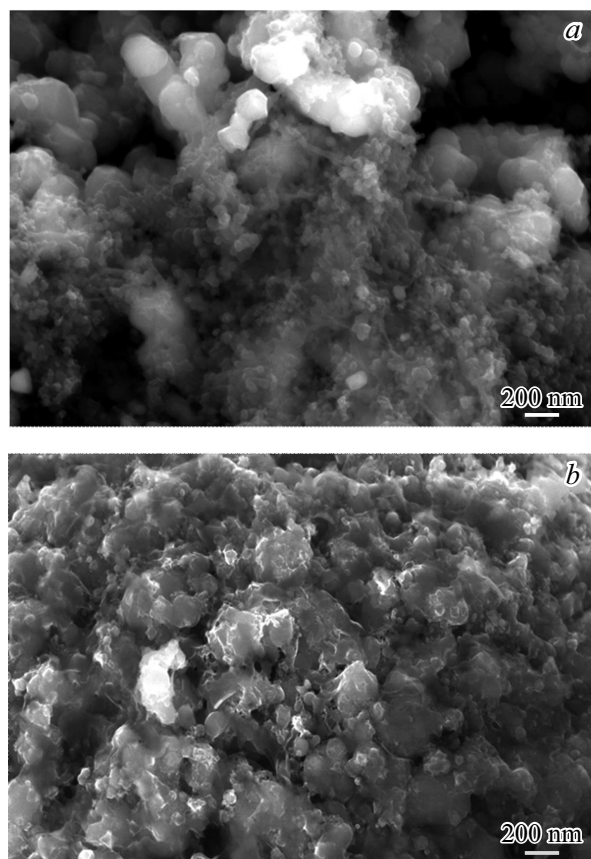


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности стандартного катода LiFePO₄/Super P/PVDF (*a*) и композитного катода состава LiFePO₄/poly-[Ni(CH₃Salen)] (*b*).

ратами вспомогательных компонентов на поверхности активного материала. В то же время в композитном катоде LiFePO₄/poly-[Ni(CH₃Salen)] (рис. 3, *b*) частицы LiFePO₄ равномерно покрыты полимерным металлокомплексом, создающим уникальную сетчатую матрицу, в которой обеспечивается эффективный механический и электрический контакт частиц LiFePO₄ друг с другом и с материалом подложки. Такие структурные особенности композита, по всей видимости, и определяют его высокие эксплуатационные характеристики. Полученные данные можно рассматривать как предварительное свидетельство перспективности использования проводящего полимера poly-[Ni(CH₃Salen)] вместо сажи в качестве

электропроводящего компонента катодов на основе литированного фосфата железа.

Удельная емкость композитного катодного слоя будет выше, чем у стандартного, только при условии, что массовая доля LiFePO_4 в нем будет не ниже 88% для $\text{LiFePO}_4/\text{poly-}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{Salen})]$ или 85% для системы $\text{LiFePO}_4/\text{poly-}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$. Полученные в работе значения удельной емкости электродов соответствуют композитам, в которых массовое содержание LiFePO_4 несколько ниже целевых значений (табл. 2). Вместе с тем можно ожидать, что дальнейшая доработка методики формирования электродов с активным слоем состава $\text{LiFePO}_4/\text{poly-}[\text{Ni}(\text{Schiff})]$ позволит снизить массовую долю полимера в них и получить более энергоёмкие системы.

Таким образом, в работе показано, что метод осаждения порошка литированного фосфата железа и полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа потенциально является перспективным способом получения емкостных композитных катодов для литий-ионных аккумуляторов. Полимерный металлокомплекс обеспечивает механический и электрический контакт частиц LiFePO_4 между собой и с материалом подложки, а также выполняет энергозапасующую функцию. Предложенная методика является предварительной и нуждается в дальнейшем развитии в направлении контролируемого уменьшения содержания полимера в составе композита.

Благодарности

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ „Нанотехнологии“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.K. Padhi, K. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (4), 1188 (1997). DOI: 10.1149/1.1837571
- [2] A. Eftekhari, *J. Power Sources*, **343**, 395 (2017). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.080
- [3] F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Adv. Mater.*, **23** (15), 1695 (2011). DOI: 10.1002/adma.201003587
- [4] M. Metzger, C. Marino, J. Sicklinger, D. Haering, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (7), A1123 (2015). DOI: 10.1149/2.0951506jes
- [5] T. Janoschka, C. Friebe, A. Wild, U.S. Schubert, S. Muench, B. Häupler, *Chem. Rev.*, **116** (16), 9438 (2016). DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00070
- [6] K.S. Park, S.B. Schougaard, J.B. Goodenough, *Adv. Mater.*, **19** (6), 848 (2007). DOI: 10.1002/adma.200600369
- [7] C. Ajpi, N. Leiva, M. Vargas, A. Lundblad, G. Lindbergh, S. Cabrera, *Materials*, **13** (12), 2834 (2020). DOI: 10.3390/ma13122834
- [8] E. Dmitrieva, M. Rosenkranz, J.S. Danilova, E.A. Smirnova, M.P. Karushev, I.A. Chepurnaya, A.M. Timonov, *Electrochim. Acta*, **283**, 1742 (2018). DOI: 10.1016/j.electacta.2018.07.131
- [9] E.V. Alekseeva, I.A. Chepurnaya, V.V. Malev, A.M. Timonov, O.V. Levin, *Electrochim. Acta*, **225**, 378 (2017). DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.135
- [10] И.А. Чепурная, С.А. Логвинов, М.П. Карушев, А.М. Тимонов, В.В. Малев, *Электрохимия*, **48** (5), 590 (2012).
- [11] М.В. Новожилова, Е.А. Смирнова, М.П. Карушев, А.М. Тимонов, В.В. Малев, О.В. Левин, *Электрохимия*, **52** (12), 1324 (2016). DOI: 10.7868/S0424857016120100
- [12] K. Łępicka, P. Pieta, G. Francius, A. Walcarius, W. Kutner, *Electrochim. Acta*, **315**, 75 (2019). DOI: 10.1016/j.electacta.2019.05.075
- [13] S.N. Eliseeva, E.V. Alekseeva, A.A. Vereshchagin, A.I. Volkov, P.S. Vlasov, A.S. Konev, O.V. Levin, *Macromol. Chem. Phys.*, **218** (24), 1700361 (2017). DOI: 10.1002/macp.201700361
- [14] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, **503** (1), 84 (1933). DOI: 10.1002/jlac.19335030106