

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН НОВЫХ ВЫСОКОЕМКИХ РЕДОКС АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СИСТЕМ ЗАПАСАНИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

А.Ф. Шестаков

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-кт акад. Семенова, д.1, г. Черноголовка, г.о. Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, 142432  
E-mail: a.s@icp.ac.ru

*Предложены новые перспективные органические электродные материалы на основе карбонилсодержащих молекул для литиевых источников с высокими теоретическими удельными емкостями 500 мАч/г и выше. Они обладают молекулярным весом более 400 и плоской структурой, что должно обеспечить их практическую нерастворимость в электролитах. В случае азотсодержащих молекул удельная запасаемая энергия превосходит 2.6 эВ на внедренный атом лития. Предложены также редокс-активные мостиковые молекулы для металлоорганических каркасных структур, которые ввиду их пористой структуры потенциально способны к быстрым процессам заряда-разряда.*

**Ключевые слова:** молекулярный дизайн, органические катоды, карбонильные соединения, металлоорганические каркасы, квантово-химическое моделирование, теория функционала плотности

## MOLECULAR DESIGN OF NEW HIGH-CAPACITY REDOX ACTIVE ORGANIC COMPOUNDS FOR ENERGY STORAGE AND CONVERSION SYSTEMS

A.F. Shestakov

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Acad. Semenova, 1, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation, 142432  
E-mail: a.s.@ icp.ac.ru

*New promising organic electrode materials based on carbonyl-containing molecules for lithium power sources with high theoretical specific capacities of 500 mAh/g and higher are proposed. They have a molecular weight of more than 400 and a flat structure, which should ensure their practical insolubility in electrolytes. In the case of nitrogen-containing molecules, the specific stored energy exceeds 2.6 eV per interstitial lithium atom. Redox-active bridging molecules have also been proposed for organometallic framework structures, which, due to their porous structure, are potentially capable of fast charge-discharge processes.*

**Key words:** molecular design, organic cathodes, carbonyl compounds, organometallic frames, quantum chemical modeling, density functional theory

### Для цитирования:

Шестаков А.Ф. Молекулярный дизайн новых высокоемких редокс активных органических соединений для систем запасаения и преобразования энергии. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 4. С. 59–64. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.11.

### For citation:

Shestakov A.F. Molecular design of new high-capacity redox active organic compounds for energy storage and conversion systems. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 59–64. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.11.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особый интерес представляют органические катодные материалы для литиевых источников тока как более дешёвая и экологичная альтернатива традиционным неорганическим материалам [1]. Другим преимуществом является более высокая предельная удельная ёмкость. Важно, что редокс-потенциалы органических материалов можно менять в широких пределах путем модификации их химической структуры с использованием методов молекулярного дизайна с последующим органическим синтезом.

Одна из главных проблем органических материалов – перенос массы электродов в электролит, что сильно влияет на стабильность их работы. Универсальный способ преодоления этого недостатка состоит в разработке органических полимеров со стабильным скелетом и электроактивными группами, либо же координационных полимеров со связью между ионом металла и атомами N, O, S.

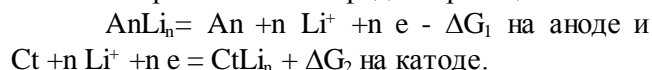
Ввиду потенциально неограниченного набора структур органических молекул, которые могут быть синтезированы, в исследовании новых материалов подобного рода большую роль играют теоретические подходы, с помощью которых можно проводить априорный отбор перспективных структур. Теоретическая разработка нового органического материала обычно гораздо проще, чем синтез на основе известных реакций.

Хиноны являются перспективным классом органических катодных материалов [1]. Простейший из них парабензохинон обладает очень высокой теоретической ёмкостью, порядка 500 мАч/г. Однако практическая ёмкость быстро снижается из-за его растворения. Попытка использования различных алкильных заместителей для 1,4-бензохинонов не устраняет эту проблему. Поэтому актуальным является дизайн новых органических карбонил-содержащих молекул и полимеров на их основе, обладающих сопоставимой удельной теоретической ёмкостью и стабильными характеристиками в процессе заряда-разряда.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для вычислений использовался метод функционала плотности PBE [2] с использованием псевдопотенциала SBK [3] и расширенного базиса Co: {9s, 9p, 8d}/5s, 5p, 4d, C, N, O: {5s, 5p, 2d}/3s, 3p, 2d, H: {5s, 1p}/3s, 1p, Li: {4s, 1p}/2s, 1p для валентных электронов и программа «Природа» [4]. Для вычисления атомных зарядов использовался метод Хиршфельда [5].

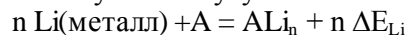
В процессе разряда в химическом источнике тока протекают электродные реакции:



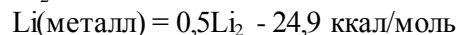
Максимальная полезная работа определяется энергетикой реакции литирования  $\text{AnLi}_n + \text{Ct} = \text{An} + \text{CtLi}_n + \Delta G_2 - \Delta G_1$ .

Удельная энергия литирования  $\Delta E_{\text{Li}}$  определяет изменение свободной энергии, отнесенное к одному электрону,  $(\Delta G_2 - \Delta G_1)/n$ , при  $T=0$ .

Для расчета энергии элементарной реакции переноса  $n$  атомов из решетки щелочного металла на органическую молекулу А



на основе полученных данных для изолированных молекул был использован следующий прием, который позволял избежать дополнительной ошибки расчета при чисто теоретическом подходе, требующем моделирования строения металлической фазы. На основе экспериментальной величины энергии превращения металла в двухатомные молекулы  $\text{Li}_2$



и теоретической величины энергии реакции  $n \cdot 0,5 \text{Li}_2 + \text{A} = \text{ALi}_n + n \text{dE}_{\text{Li}}$ , требуемые величины  $\Delta E_{\text{Li}}$  находилась из рассчитанных величин с помощью соотношения  $\Delta E_{\text{Li}} = \text{dE}_{\text{Li}} - 1,08 \text{ эВ}$ .

В пренебрежении небольшим изменением энтропийного вклада в свободную энергию процесса переноса атома щелочного металла от металлического анода к органическому катоду рассчитанные величины  $\Delta E_{\text{Li}}$  в эВ численно равны равновесному межэлектродному потенциалу при соответствующей степени интеркаляции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полипарабензохинон обладает весьма высокой теоретической удельной ёмкостью 506 мА·ч/г. Однако на его основе не удается получить стабильно работающих источников тока. Поэтому интерес представляет такая модификация его структуры, которая не повлияла бы на его ёмкость. Этому условию удовлетворяет замещение двух СН групп на атомы азота, что дает поли(2,4-диазапарахинон). Данное соединение в принципе может быть получено из доступного глицина. При нагревании глицин легко получается дикетопиперазин – циклический предшественник нужной структуры. Как показывают проведенные расчеты, его четырехэлектронное окисление до 2,4-диазапарахинона и последующая окислительная полимеризация термодинамически возможна с использованием такого окислителя как  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Исходя из литературных данных, введение атомов N в структуру парахинона должно увеличить его редокс-потенциал. Действительно энергия

присоединения двух атомов лития увеличивается на 0.36 эВ за счет образования дополнительных координационных связей Li-N.

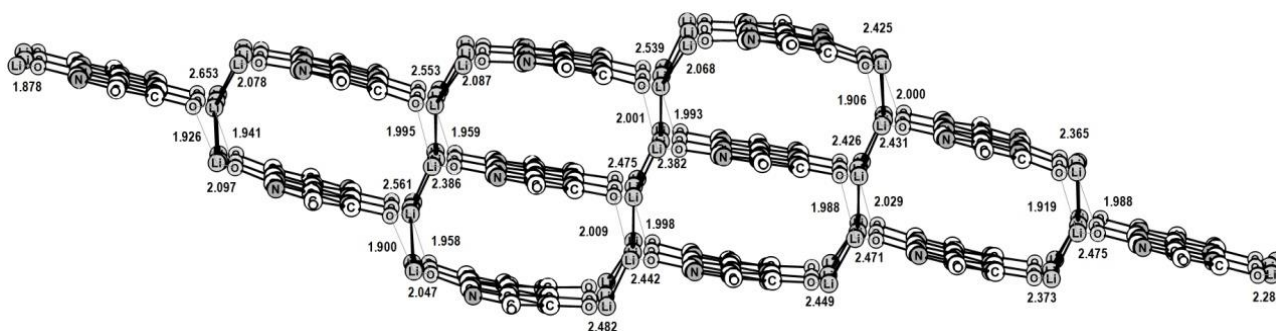


Рис. 1. Оптимизированная структура трехслойной модельной системы  $\{(NBQLi_2)_3\}_4 \dots \{(NBQLi_2)_3\}_4 \dots \{(NBQLi_2)_3\}_4$

При присоединении атомов Li к олигомерам 2,4-диазапарахинона  $(NBQ)_n$  большая часть из них приобретает координационное число 3. Их объединение в плоские слои увеличивает координационное число до 4. При взаимодействии соседних слоев возникают линии излома вдоль линий расположения атомов Li за счет образования межслоевых координационных связей (см. рис. 1). В результате удельная энергия литирования последовательно возрастает от 1.9 эВ для мономера до 2.38, 3.02 и 3.59 эВ для одномерных цепочек, слоев и трехмерных структур соответственно [7]. Но пока этот потенциально интересный материал не получен и не испытан.

Другим направлением модификации структуры является переход к более протяженным молекулам с увеличенной энергией образования конденсированной фазы. Поликонденсированные ароматические молекулы обладают значительной энергией межмолекулярного взаимодействия, что сильно снижает их растворимость. Коронен является симметричным фрагментом графенового листа с атомами Н на месте оборванных С-С связей. При их замещении на атомы О возникает коронен-додекаон (corO) см. схему 1. Он имеет теоретическую емкость 670 мАч/г, которая значительно превышает удельную емкость бензохинона.

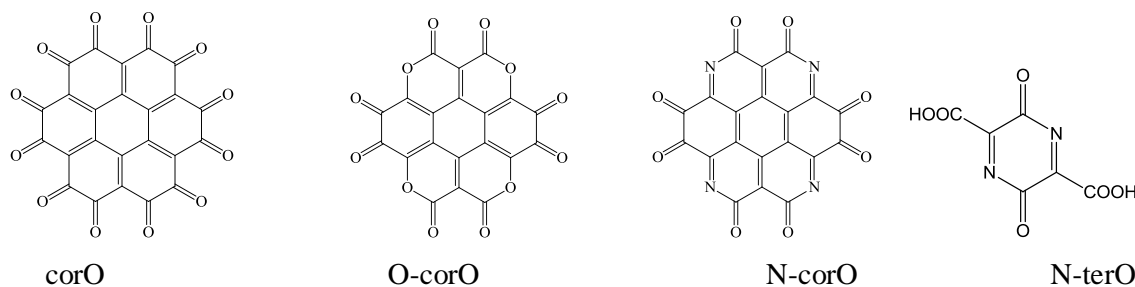


Схема 1. Структурные формулы перспективных органических молекул

Эта молекула является неплоской из-за эффекта кулоновского отталкивания атомов кислорода карбонильных групп и имеет седлообразную форму. Такая же форма сохраняется и при присоединении 12 атомов лития, каждый из которых образует 2 координационные связи 1.73 или 1.77 Å с атомами О соседних карбонильных групп. Переход в плоскую форму молекулы  $corOLi_{12}$  требует затрат энергии 28.2 ккал/моль. Удельную энергию литирования при присоединении 2, 6 и 12 атомов лития равна 2.7, 2.3 и 1.6 эВ соответственно.

При образовании стопочных структур из литированных молекул  $corOLi_{12}$  (см. рис. 2) происходит их уплощение за счет образования дополнительных межмолекулярных координационных связей и удельная энергия литирования возрастает до 2.9 эВ.

Тем не менее, можно ожидать определенных затруднений в процессе интеркалирования-деинтеркалирования лития из-за изменения конформации органической молекулы. Поэтому представляет интерес рассмотреть плоские аналоги O-corO и N-corO (см. схему 1), получающиеся при замене

четырёх карбонильных групп на атомы O и N, соответственно. Они имеют практически такую же удельную энергию литирования, как и бензохинон.

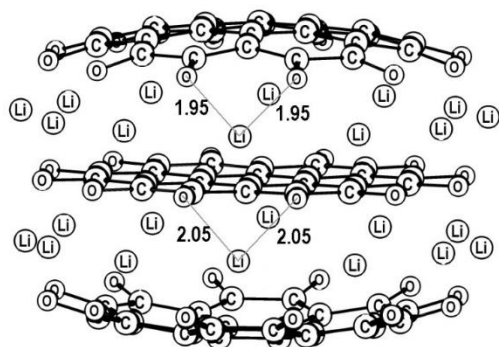


Рис. 2. Рассчитанная структура комплекса  $\text{corO}_2\text{Li}_{24}$

Присоединение 2 и 8 атомов лития к молекуле O-corO дает удельную энергию литирования 2.5 и 1.2 эВ, соответственно. Для молекулы N-corO с большим окислительным потенциалом аналогичные величины практически совпадают 2.3-2.4 эВ. Причиной такого различия является более сильные

окислительные свойства N-corO, что видно из сравнения энергий НСМО, -6.3, -6.5 и -6.9 эВ для corO, O-corO и N-corO соответственно. Поэтому полный заряд на атомах всех атомов Li +4.76 в N-corOLi<sub>8</sub> на 20 % больше чем для кислородного аналога. При этом происходит увеличение энергии кулоновского взаимодействия, что приводит к сокращению связей Li-O 0.06 Å. Характер присоединения атомов Li позволяет образовывать межмолекулярные комплексы между полностью литированными молекулами без нарушения их структуры. Структура тетрамера (N-corOLi<sub>8</sub>)<sub>4</sub>, приведенная на рис. 3, аналогична структуре тетрамера (O-corOLi<sub>8</sub>)<sub>4</sub>. Энергия парного взаимодействия в тетрамере составляет 0.94 (O-corOLi<sub>8</sub>) и 1.19 эВ (N-corOLi<sub>8</sub>), что позволяет оценить удельную энергию литирования для упорядоченных слоев (O-corOLi<sub>8</sub>)<sub>n</sub> и (N-corOLi<sub>8</sub>)<sub>n</sub> 1.5 и 2.6 эВ соответственно. Взаимодействие слоев приведет к дальнейшему увеличению запасаемой энергии. Таким образом, для N-гетероциклической молекулы следует ожидать большей удельной мощности при той же теоретической емкости.

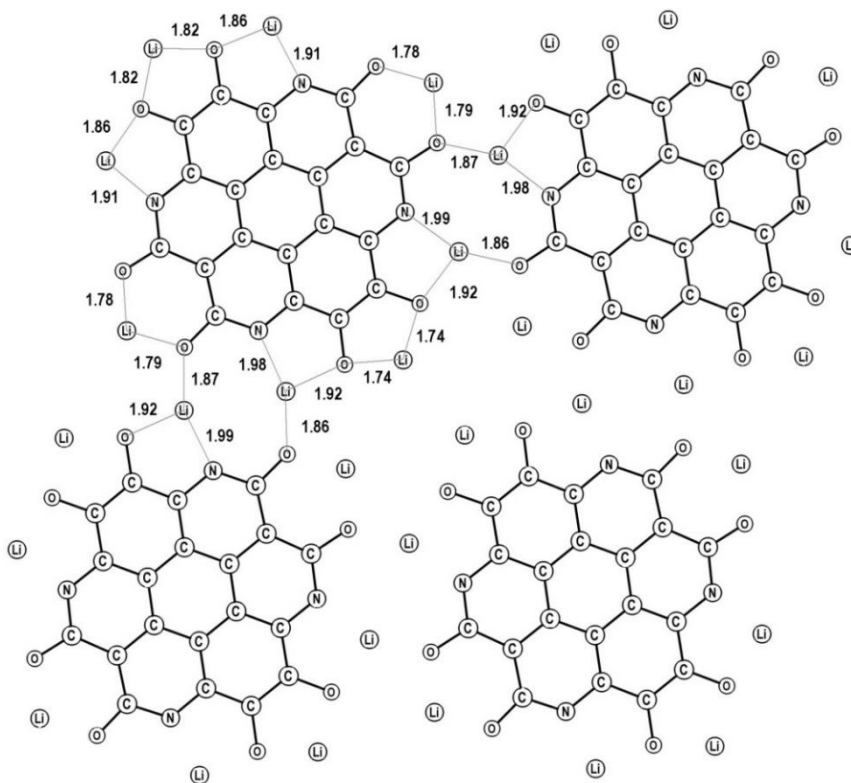


Рис. 3. Рассчитанная структура тетрамера (N-corOLi<sub>8</sub>)<sub>4</sub>

Недавно были синтезированы металлоорганические каркасные полимеры, содержащие кластеры Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, связанные остатками терефталевой

кислоты, которые обладают хорошей адсорбционной емкостью и проявляют редокс активность [8]. Пористый характер каркасных структур облегчает

транспорт катионов лития в процессе интеркаляции и делает их прекрасными кандидатами в электродные материалы, способных к быстрым процессам заряда-разряда.

Можно предложить аналог терефталевой кислоты на основе NBQ (см. схему 1) для увеличения теоретической емкости, а также Co вместо Fe для усиления окислительных свойств. Теоретическая емкость  $(N\text{-terO})_3(\text{Co}_3\text{O})$  является довольно

высокой 308 мАч/г. Элемент этой каркасной структуры, полученный в результате расчета, приведен на рис. 4.

Удельная энергия при присоединении двух атомов лития к одному мостиковому лиганду равна 3.26 эВ. Она близка к полученной для трехмерной структуры поли-2,4-диазапарахинона, поскольку возникают условия для образования координационных связей с другими мостиковыми лигандами.

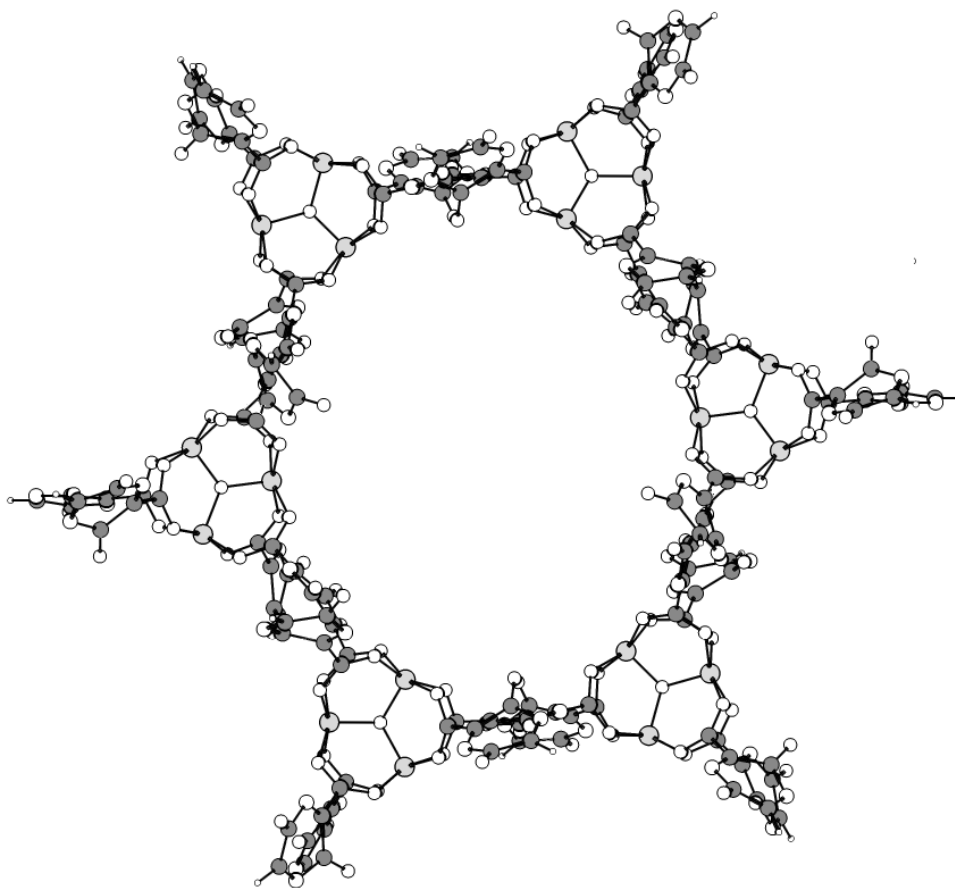


Рис. 4. Рассчитанная структура каркасного полимера  $(N\text{-terO})_3(\text{Co}_3\text{O})$  Атомы Co и C – серые и темные кружки соответственно

Присоединение 3-х атомов Li к каждому фрагменту  $\text{Co}_3\text{O}$  дает близкую удельную энергию 2.88 эВ. Из-за большого размера неприводимого фрагмента каркасной структуры теоретический расчет предельного литирования создает определенные проблемы из-за трудностей учета влияния краевых эффектов. Тем не менее, на основе полученных данных, можно полагать, что данный материал будет высокопотенциальным. Так как большая часть (80 %) атомов лития присоединяется по мостиковым лигандам, то замена переходного металла Co на Fe или Mn, не будет очень сильно сказываться на величине редокс-потенциала.

Для большинства органических катодов, анодом служит металлический литий или его сплавы, что создает проблемы с безопасностью. При использовании анодов на основе графитированной сажи проблемы полностью не устраняются, так как в этом случае также возможно появление литиевых дендритов. Можно предложить углеродный материал, сконструированный особым образом для этих целей. В качестве основного элемента служит графеновый лист небольшой площади с заменой атомов C с оборванными связями на атомы N. Взаимно перпендикулярные стопки этих листов соединяются посредством C-C связей.

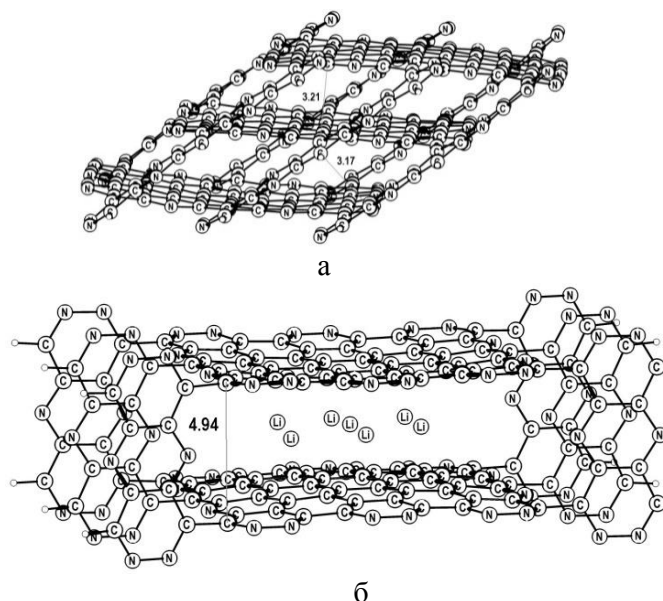


Рис. 5. Рассчитанная структура каркасного графенового материала исходного (а) и интеркалированного атомами Li (б)

При этом получается пространственная структура, способная преобразовываться по типу прямоугольник-параллелограмм при согласованном вращении вокруг этих связей (см. рис 5а). Оно реализуется за счет притяжения графеновых слоев друг к другу, пока не достигается ван-дер-ваальсовый контакт между слоями. Однако при интеркаляции атомов Li расстояние между слоями увеличивается (см. рис 5б). Притяжение графеновых листов друг к другу пропорционально их площади, поэтому она не должна быть слишком велика, чтобы не затруднять процесс интеркаляции. В этом случае можно ожидать емкости порядка 650 мАч/г при равномерном заполнении межслоевого пространства атомами лития на расстоянии 3.0 Å между ними, как в металлическом литии.

## ВЫВОДЫ

Предложено и исследовано с помощью квантово-химических подходов несколько новых перспективных органических электродных материалов.

*Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер гос. Регистрации АААА-А19-119111390022-2*

*Все расчеты проводились с использованием вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Song Z., Zhou H. Energy Environ. Sci. 2013. V. 6. P. 2280–2301. DOI: 10.1039/C3EE40709H.
2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett. 1996. 77. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
3. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. J. Chemical Physics. 1984. V. 81. No.12. P. 6026–6033. DOI: 10.1063/1.447604.
4. Laikov D.N., Ustyuyuk Yu.A. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2005. V. 54. P. 820–826.
5. Hirshfeld F.L. Theoretica Chimica Acta. 1977. V.44. P. 129–138. DOI: 10.1007/BF00549096.
6. Shestakov A.F., Litvinenko M., Stevenson K.J. Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 239–241.
7. Баймуратова Р.К., Жинжило В.А., Уфлянд И.Е., Дмитриев А.И., Жидков М.В., Ованесян Н.С., Кугабаева Г.Д., Джардималиева Г.И. Журнал физической химии. 2023. Т. 97. С. 543–558. DOI: 10.31857/S0044453723040064. Baimuratova R.K., Zhinzhiro V.A., Ufliand I.E., Dmitriev A.I., Zhidkov M.V., Ovanesian N.S., Kugabaeva G.D., Dzhardimalieva G.I. Russian Journal of Physical Chemistry. 2023. V. 97. P. 543–558 (in Russian).

*Поступила в редакцию 05.06.2023*

*Принята к опубликованию 14.11.2023*

*Received 05.06.2023*

*Accepted 14.11.2023*