

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА
И ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ, СОВМЕСТИМЫЕ С НИМИ**

О.В. Ярмоленко, Г.Р. Баймуратова, Г.З. Тулибаева, А.В. Юдина, И.К. Якущенко, 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: oyarm@mail.ru, guzalia.rb@yandex.ru, tulibaeva@gmail.com, iakush@icp.ac.ru, gvinok@yandex.ru, a.s@icp.ac.ru

Описаны новые перспективные органические электродные материалы на основе производных трихинола для металлорганических аккумуляторов с высокими разрядными емкостями более 500 мАч/г. Разработаны новые электролиты совместимые с органическими электродами. Установлено, что неполная десольватация ионов лития при их взаимодействии с органическими электродными материалами является причиной снижения электрохимической емкости в электролитах на основе карбонатных растворителей. Механизм взаимодействия сольватированного катиона лития с органическими электродными материалами был изучен на примере полимерного продукта конденсации трихинола с 1,2,4,5-тетрааминобензолом (РТТА). Для сравнения были выбраны сольватные оболочки катиона лития из этиленкарбоната/ диметилкарбоната (ЭК/ДМК) и тетраглима. Квантово-химическое моделирование взаимодействия сольватных комплексов катиона лития с молекулами растворителей сравнивалось с электрохимическими данными по изучению границ РТТА с жидкими электролитами: 1 М раствором LiPF_6 в ЭК/ДМК (1:1) и 1 М раствором LiPF_6 в тетраглиме. На основании теоретических и экспериментальных исследований показано, что процесс десольватации катионов лития в электролите на основе тетраглима позволяет получить емкость близкую к теоретической (до 546 мАч/г), в то время как для ЭК/ДМК электролита только 125 мАч/г. Данное снижение обусловлено тем, что катион лития присоединяется к функциональным группам органического материала с двумя молекулами диметилкарбоната, а также происходит адсорбция аниона PF_6^- . А в случае тетраглима процесс литирования - делиитирования органического материала происходит без участия сольватной оболочки. Данный фундаментальный результат получен впервые и относится ко всем органическим электродным материалам, которые испытываются в карбонатных растворителях.

Ключевые слова: органические электроды, жидкий электролит, LiPF_6 , этиленкарбонат, диметилкарбонат, тетраглим, разрядная емкость

**PERSPECTIVE ORGANIC CATHODE MATERIALS FOR HIGH-ENERGY POWER SOURCES
AND ELECTROLYTE SYSTEMS COMPATIBLE WITH THEM**

O.V. Yarmolenko, G.R. Baymuratova, G.Z. Tulibaeva, A.V. Yudina, I.K. Yakushchenko, 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: oyarm@mail.ru, guzalia.rb@yandex.ru, tulibaeva@gmail.com, iakush@icp.ac.ru, gvinok@yandex.ru, a.s.@icp.ac.ru

New perspective organic electrode materials based on triquinoyl derivatives for organometallic batteries with increased discharge capacities of more than 500 mAh/g are described. New electrolytes compatible with organic electrodes have been developed. It has been established that the incomplete desolvation of lithium ions during their interaction with organic electrode materials

is the reason for the decrease in the electrochemical capacity in electrolytes based on carbonate solvents. The mechanism of interaction of the solvated lithium cation with organic electrode materials was studied using the example of a polymeric condensation product of triquinoyl with 1,2,4,5-tetraaminobenzene (PTTA). For comparison, the solvate shells of the lithium cation from ethylene carbonate / dimethyl carbonate (EC/DMC) and tetraglyme were chosen. Quantum-chemical modeling of the interaction of lithium cation solvate complexes with solvent molecules was compared with electrochemical data on the study of the boundaries of PTTA with liquid electrolytes: 1 M LiPF₆ solution in EC/DMC (1:1) and 1 M LiPF₆ solution in tetraglyme. Based on theoretical and experimental studies, it was shown that the process of lithium cation desolvation in an electrolyte based on tetraglyme makes it possible to obtain a capacity close to the theoretical one (up to 546 mAh/g), while for the EC/DMC electrolyte it is only 125 mAh/g. This decrease is due to the fact that the lithium cation adds to the functional groups of the organic material with two dimethyl carbonate molecules, and the adsorption of the PF₆⁻ anion occurs. And in the case of tetraglyme, the process of lithiation - delithiation of organic material occurs without the participation of the solvate shell. This fundamental result was obtained for the first time and applies to all organic electrode materials tested in carbonate solvents.

Key words: organic electrodes, liquid electrolyte, LiPF₆, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, tetraglyme, discharge capacity

Для цитирования:

Ярмоленко О.В., Баймуратова Г.Р., Тулибаева Г.З., Юдина А.В., Якущенко И.К., Шестаков А.Ф. Перспективные органические катодные материалы для высокоэнергетических источников тока и электролитные системы, совместимые с ними. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 4. С. 54–58. DOI: 10.6060/R CJ.2023674.10.

For citation:

Yarmolenko O.V., Baymuratova G.R., Tulibaeva G.Z., Yudina A.V., Yakushchenko I.K., Shestakov A.F. Perspective organic cathode materials for high-energy power sources and electrolyte systems compatible with them. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 54–58. DOI: 10.6060/R CJ.2023674.10.

ВВЕДЕНИЕ

Органические электродные материалы в последнее время вызывают большой интерес у разработчиков новых химических источников тока как альтернатива существующим электродам литий-ионных аккумуляторов [1–4]. Они обладают такими преимуществами как низкая стоимость, экологичность и универсальность для любого разряда иона (Li⁺, Na⁺, K⁺ и др.).

На сегодняшний день органические электродные материалы исследуются в самых разных устройствах накопления энергии, включая неводные литий-ионные, натрий-ионные, калий-ионные, двух-зарядные ионы металлов, а также водные и полностью твердотельные аккумуляторы. Более того, некоторые органические материалы позволяют эксплуатировать аккумуляторы в экстремальных условиях, таких как широкий диапазон температур (от –70 до 150 °С) и в присутствии кислорода. Но у органических электродов есть один большой недостаток – их плохая стабильность во время заряда-разряда в органических электролитах, особенно карбонатных, из-за чего не удается достичь

теоретической емкости данных материалов. Поэтому целью нашего исследования было не только определение органических структур, перспективных для электродов ЛИА, но также и разработка электролитных систем, совместимых с ними.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве электролита использовали 1М LiPF₆ в смеси этиленкарбонат / диметилкарбонат (ЭК/ДМК) (1:1) и 1М раствор LiPF₆ тетраглиме (G4). В качестве добавки был использован бензо-15-краун-5 в количестве 5 мас.%. В качестве активного электрода использовали полимерный продукт конденсации трихиноила с 1,2,4,5-тетрааминобензолом, приведенный на схеме 1 (P5). Синтез соединения P5 (который в дальнейшем будет обозначен РТТА) подробно описан в работе [5]. Состав электрода РТТА/сажа/ПВДФ 45/50/5 мас.%. Сборку ячеек CR2032 проводили в Ag-боксе с сепаратором Celgard 2325. Электрохимический импеданс измеряли на импедансметре Z-2000 фирмы Elinx (интервал частот 1 Гц – 500 кГц) с амплитудой сигнала 10 мВ. Тестирование ячеек Li//РТТА проводили на приборе BTS 5V10mA (Shenzhen Neware electronic Co., LTD, Китай).

Квантово-химическое моделирование выполняли при помощи метода неэмпирического обменно-корреляционного функционала Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [6] и расширенного базиса H [6s2p/2s1p], C, O [10s7p3d/3s2p1d], Li [10s7p3d/4s3p1d]. Все расчеты проведены с помощью программного комплекса ПРИРОДА [7] с использованием вычислительных возможностей межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН ведутся разработки различных классов органических соединений, перспективных для электродов органических аккумуляторов под руководством заведующего комплексом лабораторий функциональных органических и гибридных материалов Трошина П.А. (<https://www.icp.ac.ru/ru/structure/scientific-departments/otdel-kinetiki-i-kataliza>). Первичные испытания данных материалов проводят с литиевым, натриевым и калиевым противоэлектродом. На схеме 1 приведен класс органических электродных материалов (P3-P9), которые имеют функциональные карбонильные группы, а также дополнительно имеют возможность осуществлять редокс превращения по группам с атомом азота. Как видно из схемы 1 все полученные соединения являются производными трихиноила (P2), который имеет $C_{теор} = 957$ мАч/г, но в связи со своей реакционной способностью существует только в виде кристаллогидрата. Все указанные на схеме соединения получены и испытаны в органических аккумуляторах с Li, Na или K электродами. Результаты опубликованы для P3 в работе [8], P4 [5], P5 [5, 9–11], P6-P8 [12], а для P9 получен полимер, результаты исследования которого представлены в [13].

Все соединения показали плохую циклируемость в карбонатных растворителях, а самую высокую в электролите на основе диметоксиэтана (ДМЭ). Но в ДМЭ особенно при высоких скоростях циклирования возникает риск роста дендритов и как следствие короткого замыкания, кроме того ДМЭ очень летуч и воспламеняем. Поэтому с практической точки зрения его трудно рассматривать в качестве электролита. Его аналогом является тетраглим, который является очень перспективным из-за своей особенности загущать электролиты [14], поэтому в данной работе был исследован электролит на его основе, как заменитель растворителей ЭК и ДМК.

На рис.1 приведены данные импеданса ячеек РТТА//РТТА с двумя видами электролитов:

на основе тетраглима (рис. 1а) и ЭК/ДМК (рис. 1б). Из годографов видно, что тетраглим инертен к материалу органического катода, а в случае карбонатных растворителей происходит химическая реакция.

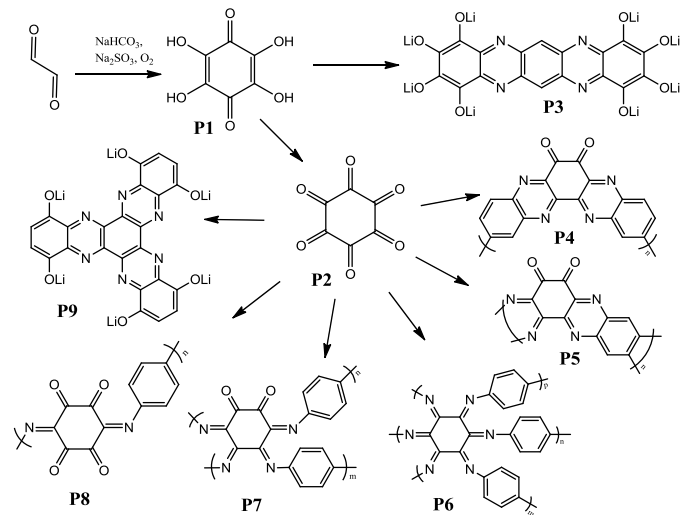


Схема 1. Структурные формулы перспективных органических электродных материалов

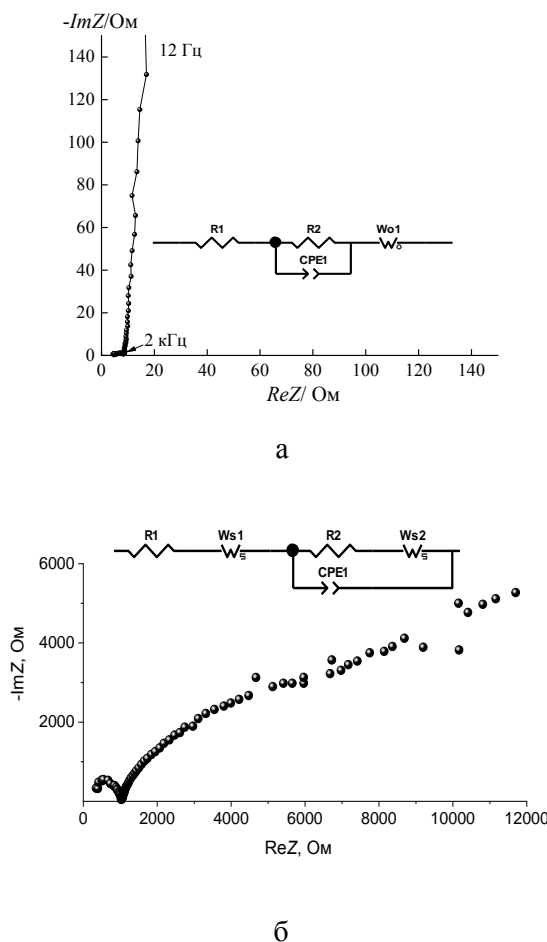


Рис. 1. Годографы импеданса РТТА/РТТА ячеек с: а) G4 и б) ЭК/ДМК

С помощью квантово-химического моделирования удалось установить причину: из тетраглима катион лития внедряется в органический электрод без сольватной оболочки, а в случае кар-

бонатных растворителей, в электрод внедряется частично сольватированный Li^+ с двумя молекулами ДМК, что в свою очередь способствует адсорбции противоиона PF_6^- (рис. 2).

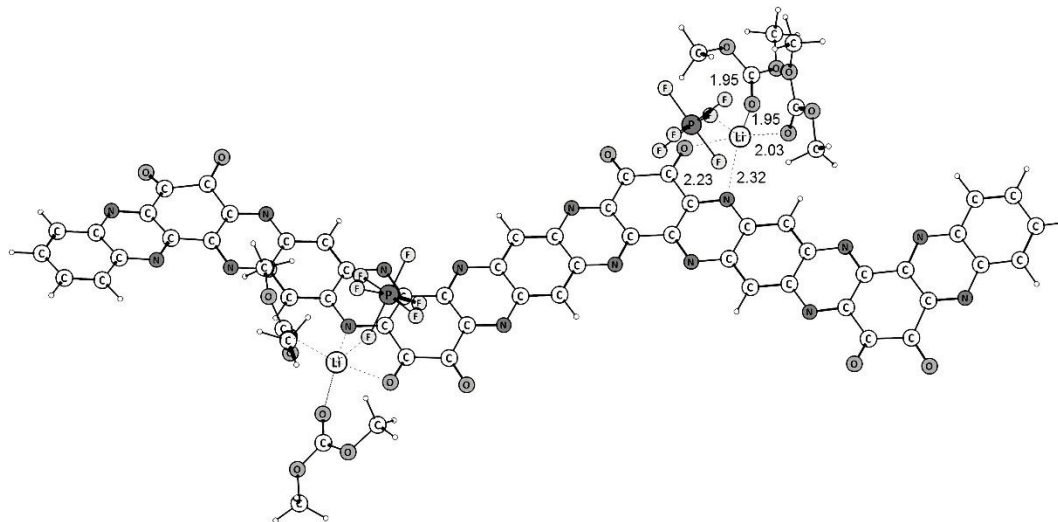


Рис. 2. Рассчитанная структура комплекса $\text{PTTA4}\{[\text{Li}^+(\text{DMK})_2][\text{PF}_6^-]\}_2$

На рис.3 приведены результаты циклирования ячеек с тремя видами электролитов в диапазоне 0.5-3.8 В при плотности тока 150 мА/г.

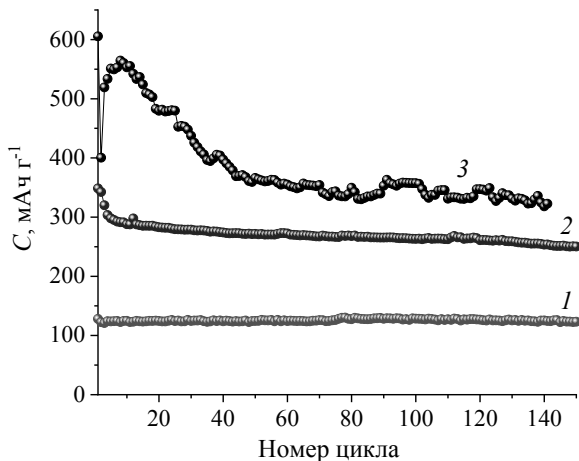


Рис. 3. Зависимость разрядной емкости от номера цикла ячеек $\text{Li} // \text{PTTA}$ с 1М LiPF_6 в ЭК/ДМК (1), тот же состав с добавкой бензо-15-краун-5 (2) и 1М LiPF_6 в тетраглиме (3)

Из рис. 3 видно, что в 1М LiPF_6 в ЭК/ДМК (1:1), на практике происходит только 1-е переход (125 мАч/г). При добавке 5 масс.% бензо-15-краун-5 удается повысить емкость почти в 3 раза (344 мАч/г). В 1М LiPF_6 в тетраглиме удается реализовать 6-е редокс переход с $C_{\text{теор}} = 546$ мАч/г на первых циклах [11]. Это так называемое сверхлитирование, так как литий присоединяется не только к функциональным группам полимера, а также в

межслоевое пространство между полимерными цепями. Данный процесс является необратимым, поэтому через 40 циклов заряда-разряда емкость ячейки становится равной стабильному 4-е редокс переходу РТТА (схема 2).

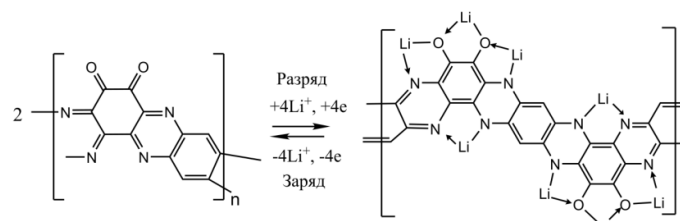


Схема 2. Редокс превращение РТТА (4e- редокс переход)

ВЫВОДЫ

Показаны структуры перспективных электродных материалов – производных трихиноила для органических аккумуляторов с высокой разрядной емкостью. Раскрыта причина деградации органических электродов в традиционных для ЛИА 1 М LiPF_6 в ЭК/ДМК. Предложены новые электролиты, совместимые с органическими электродами.

Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер гос. регистрации АААА-А19-119071190044-3.

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. *Игнатова А.А., Ярмоленко О.В.* Альтернативная энергетика и экология. 2015. № 08–09. С. 112–138. DOI: 10.15518/isjaee.2015.08-09.014. *Ignatova A.A., Iarmolenko O.V.* Alternativnaya Energetika i Ekologiya. 2015. N 08–09. P. 112–138 (in Russian).
2. *Oubaha H., Gohy J., Melinte S.* Chem. Plus. Chem. 2019. 84. P. 1179–1214. DOI: 10.1002/cplu.201800652.
3. *Lu Y., Chen J.* Nat. Rev. Chem. 2020. 4. P.127–142. DOI: 10.1038/s41570-020-0160-9.
4. *Lee S., Kwon G., Ku K., Yoon K., Jung S.-K., Lim H.-D., Kang K.* Adv. Mater. 2018. 30. 1704682. DOI: 10.1002/adma.201704682.
5. *Ramezankhani V., Yakuschenko I.K., Vasilyev S., Savinykh T.A., Mumyatov A.V., Zhidkov I.S., Shchurik E.V., Kurmaev E.Z., Shestakov A.F., Troshin P.A.* J. Mater. Chem. A. 2022. 10. P. 3044–3050. DOI: 10.1039/D1TA05815K.
6. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Phys. Rev. Lett. 1996. 77. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
7. *Laikov D.N.* Chem. Phys. Lett. 1997. 281. P. 151–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
8. *Slesarenko A.A., Yakuschenko I. K., Ramezankhani V., Sivasankaran V., Romanjuk O.E., Mumyatov A.V., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V., Stevenson K.J., Troshin P.A.* J. Power Sources. 2019. V. 435. 226724. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226724.
9. *Baymuratova G.R., Khatmullina K.G., Yakuschenko I.K., Tulibaeva G.Z., Savinykh T.A., Troshin P.A., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V.* J. Electroanal. Chem. 2021. V. 889. 115234. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115234.
10. *Yarmolenko O.V., Baymuratova G.R., Khatmullina K.G., Tulibaeva G.Z., Yudina A.V., Savinykh T.A., Yakushchenko I.K., Troshin P.A., Shestakov A.F.* Inorganics. 2022. V. 10. N 11. P. 176. DOI: 10.3390/inorganics10110176.
11. *Баймуратова Г.Р., Хатмуллина К.Г., Тулибаева Г.З., Якущенко И.К., Ярмоленко О.В.* Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 10. С. 2108–2115. *Baymuratova G.R., Khatmullina K.G., Tulibaeva G.Z., Yakushchenko I.K., Iarmolenko O.V.* Russian Chemical Bulletin. 2022. N 10. C. 2108–2115 (in Russian).
12. *Slesarenko A.A., Baymuratova G.R., Yakuschenko I.K., Tulibaeva G.Z., Vasil'ev S.G., Yudina A.V., Troshin P.A., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V.* Synth. Met. 2022. 289. 117113. DOI: 10.1016/j.synthmet.2022.117113.
13. *Kapaev R.R., Zhidkov I.S., Kurmaev E.Z., Stevenson K.J., Troshin P.A.* J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. N 39. P. 22596–22603. DOI: 10.1039/C9TA06430C.
14. *Di Lecce D., Marangon V., Jung H.-G., Tominaga Y., Greenbaum S., Hassoun J.* Green Chem. 2022. 24. P. 1021–1048. DOI: 10.1039/D1GC03996B.

Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 11.11.2023

Received 05.06.2023
Accepted 11.11.2023