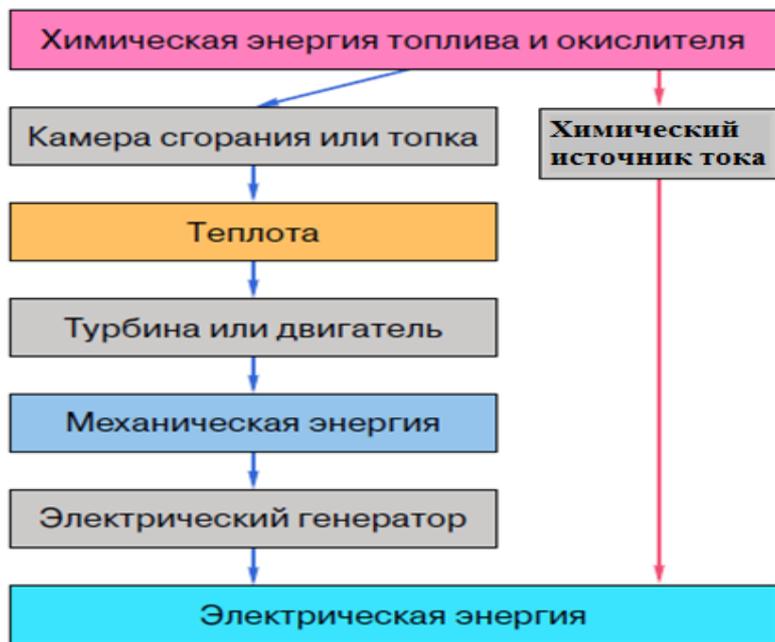




ОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

СПбГУ, 2021

Химические источники тока: логика развития



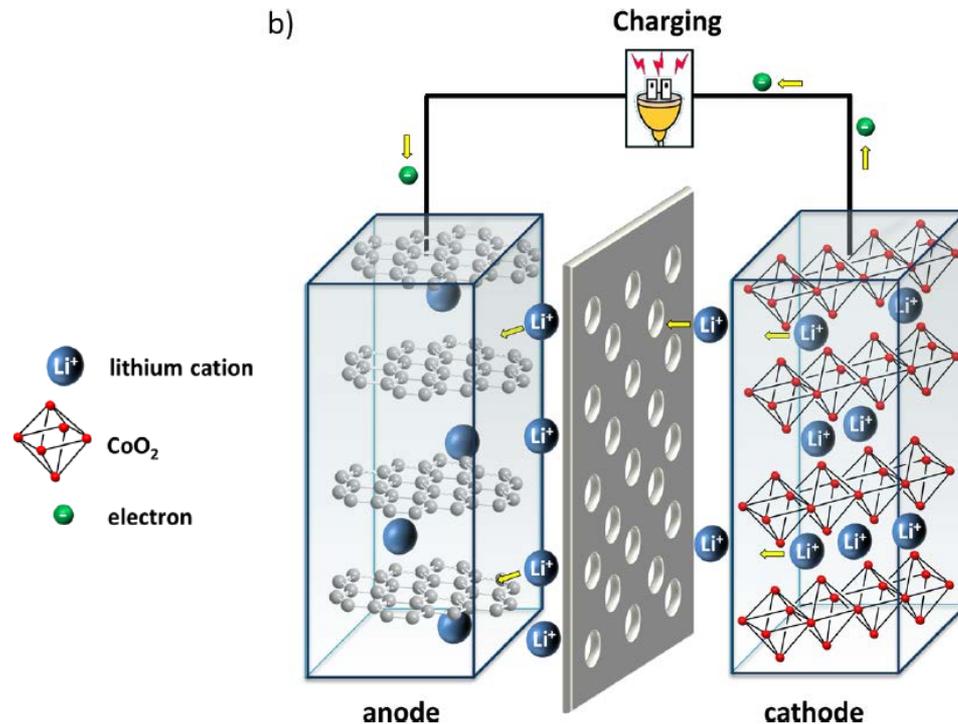
Теоретически: любая пара окислитель/восстановитель может быть использована в ХИТ

Практически существуют ограничения :

- 1) по фундаментальным причинам (кинетика реакций, обратимость, возможность реализации схемы ХИТ)
- 2) по эксплуатационным свойствам (ёмкость, энергия, конструкция и срок службы ХИТ должны соответствовать запросам потребителей)

Неорганические электродные материалы

- Смешанные оксиды
- Соли
- Углерод
- Простые вещества



ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ АККУМУЛЯТОРОВ



Emerging battery technologies towards 2025

Helena Berg, AB Libergreen
Aleksandar Matic, Chalmers
Patrik Johansson, Chalmers
Goteborg, May 2015.

Table 7. Cost trend estimates (cost/storage capacity) for emerging battery technologies, compared to the improved Li-ion technology (- refers to relative cost reduction, + refers to relative cost increase).

Technology	Cost - cell	Cost - pack*	Cost driver
Solid Li-metal	- 8%	- 6%	Anode cost 1/3 of Li-ion, no Cu used
Na-ion	- 13%	- 10%	20% lower cell material cost
Mg	± 10%	+ 75%	Low cell voltage
Li-S	- 40%	> 100%	Low-cost raw materials. High pack cost due to low cell voltage and poor rate capabilities
Li-O ₂	± 0%	+ 250%	Low electrode cost, high electrolyte cost, low cell voltage and poor rate capabilities, extra components for air/oxygen handling not included.
			Low cell voltage
Asymmetric super capacitors**	± 0%	± 0%	High rate capabilities, low energy density

*The same cost for electronics, control, and management are assumed for all technologies. **HEV application only.

Тенденции развития технологий

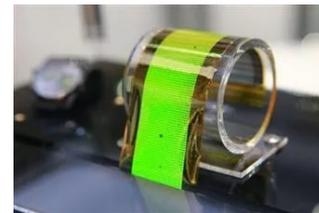
- Неорганика → Органика

- сталь → пластик

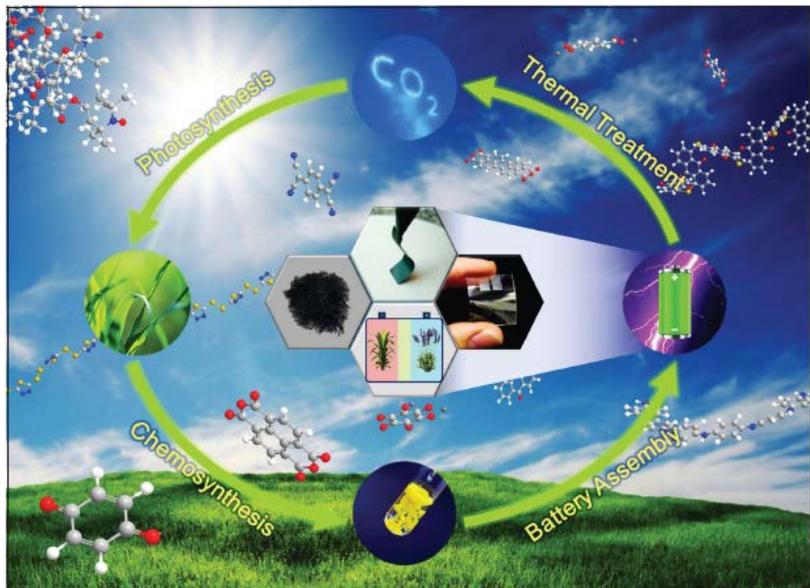
- LED → OLED

- Si → органические солнечные батареи

- Аккумуляторы?

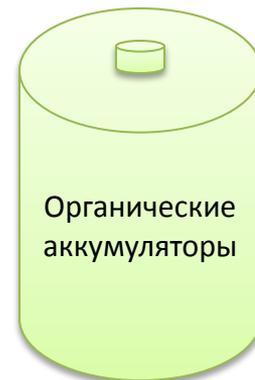
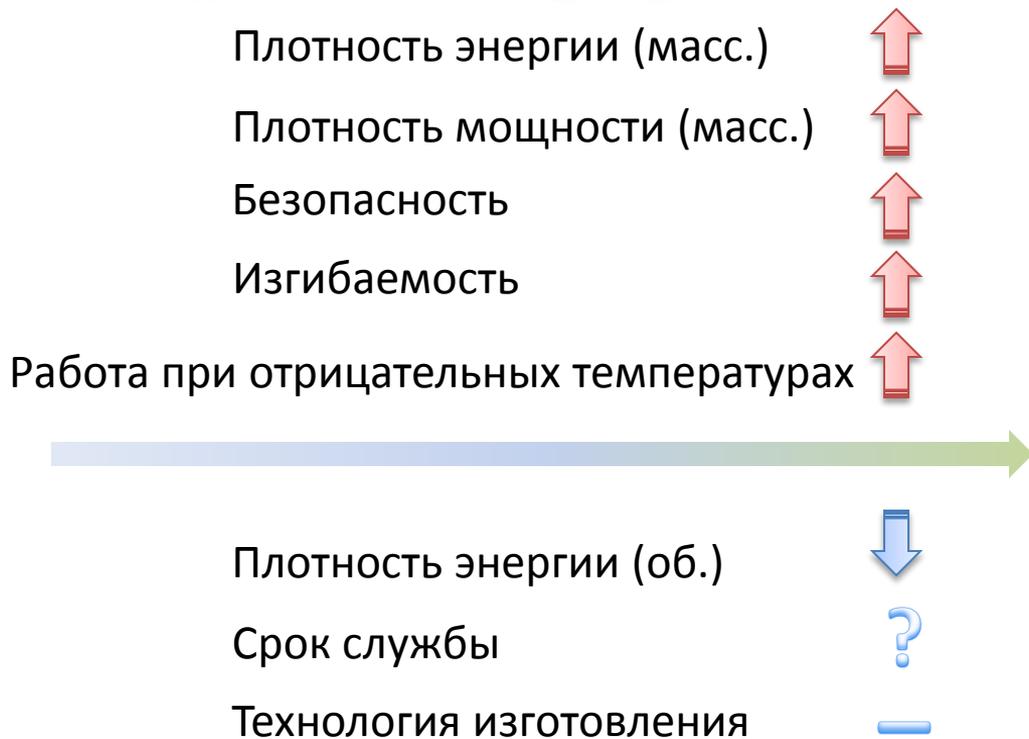


Преимущества органических материалов

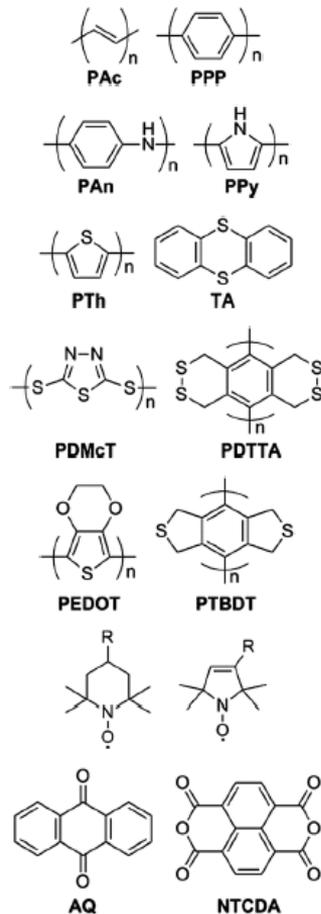
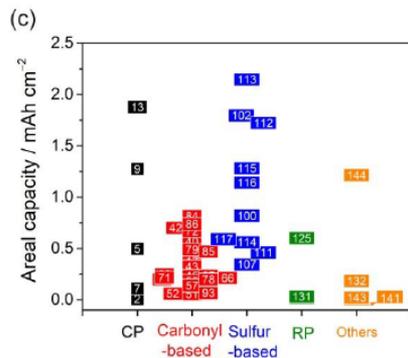
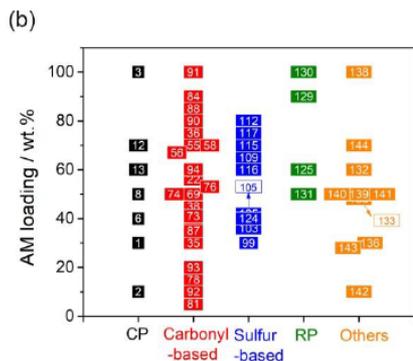
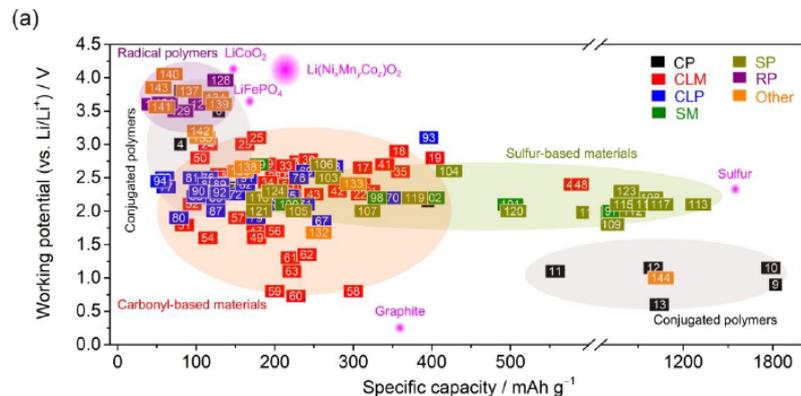


- Меньше молярная масса
- Возможны многоэлектронные процессы
=> больше ёмкость
- Доступность сырья
- Меньшие затраты энергии при синтезе
- Лёгкость обработки материала (печатные технологии)
- Простота утилизации, экологическая чистота
- Безопасность
=> Экономические факторы

Переход к органическим электродным материалам



Выбор электродного материала



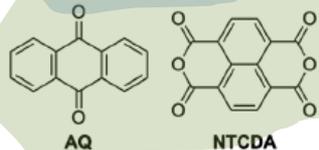
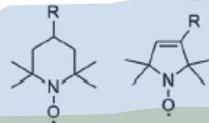
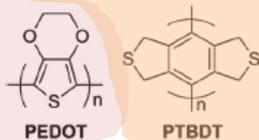
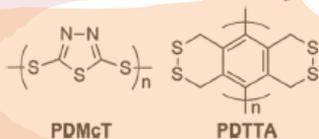
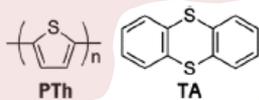
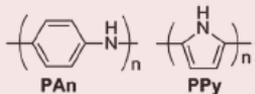
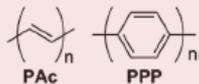
CP
π- сопряженные
проводящие полимеры

SP
Материалы на основе
серы

RP
Полимеры с
радикальными
группами

CP
Карбонилы и хиноны

Органические электродные материалы



Проводящие полимеры

- + Высокая электрическая и ионная проводимость => Мощностные свойства
- Низкая емкость, стабильность, растворимость

Органические дисульфиды

- + Двухэлектронные процессы => Емкостные свойства
- Медленная редокс-кинетика, низкая проводимость

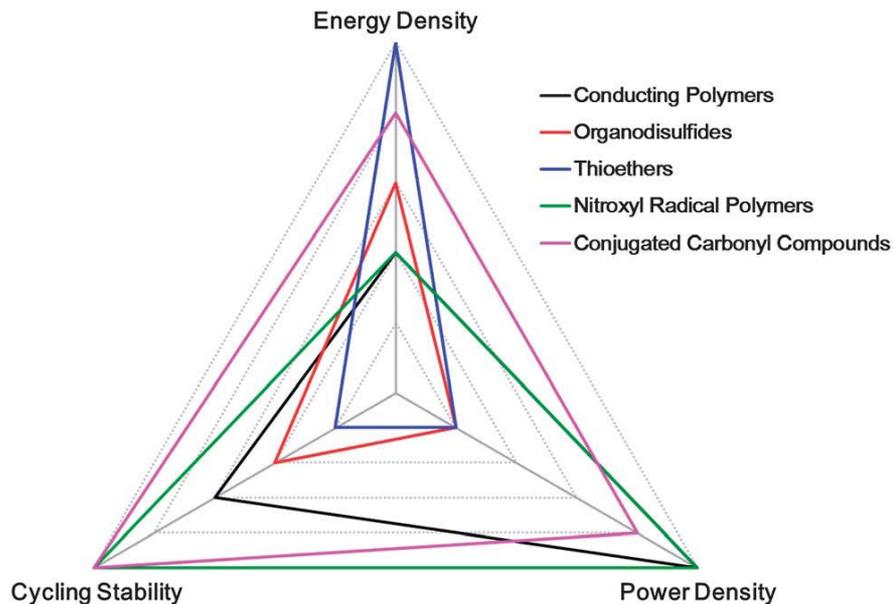
Стабильные радикалы

- + Высокая стабильность, быстрая редокс-кинетика
- Низкая емкость, проводимость

Хиноны и полиароматические соединения

- + Двухэлектронные процессы => Емкостные свойства; быстрая редокс-кинетика
- Низкий вольтаж ячейки; низкая проводимость

Пространство характеристик материалов



Y.L. Liang, Z.L. Tao, J. Chen, **Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries**, *Advanced Energy Materials*, 2 (2012) 742-769,
Z.P. Song, H.S. Zhou, **Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials**, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 2280-2301

- Имеется огромный массив информации о редокс-активных группах
- Не выявлен органический материал, обладающий наилучшими характеристиками по всем параметрам
- Органические материалы можно комбинировать



Направление 1: Энергозапасающие Материалы



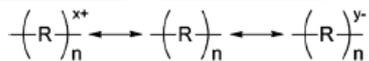
Пути улучшения характеристик

- **Емкость** – уменьшение $M/n \Rightarrow$ уменьшение молярной массы, увеличение числа электронов
- **Плотность энергии** – увеличение потенциала редокс-процесса
- **Проводимость** – использование проводящего каркаса или композитов с проводящими материалами
- **Кинетика заряда/разряда** – быстрые редокс-процессы, быстрый сопутствующий массоперенос
- **Стабилизация** – контроль растворимости материалов во всех редокс-состояниях, контроль архитектуры полимерных материалов, иммобилизация на электроде

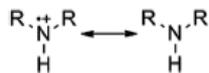
Специфика материалов различных типов



Conjugated hydrocarbon



Conjugated amine



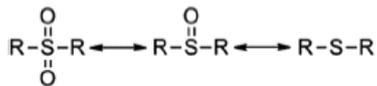
Conjugated thioether



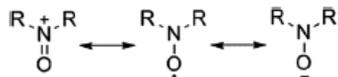
Organodisulfide



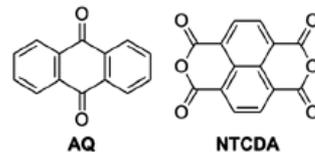
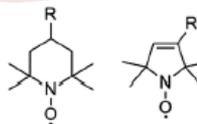
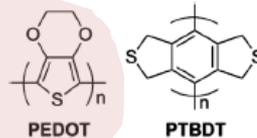
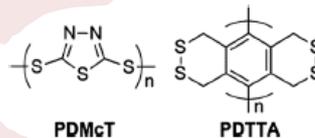
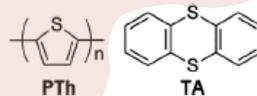
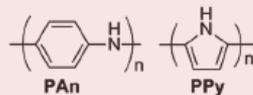
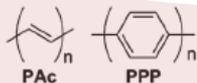
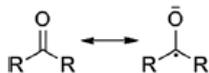
Thioether (4e)



Nitroxyl radical



Conjugated carbonyl



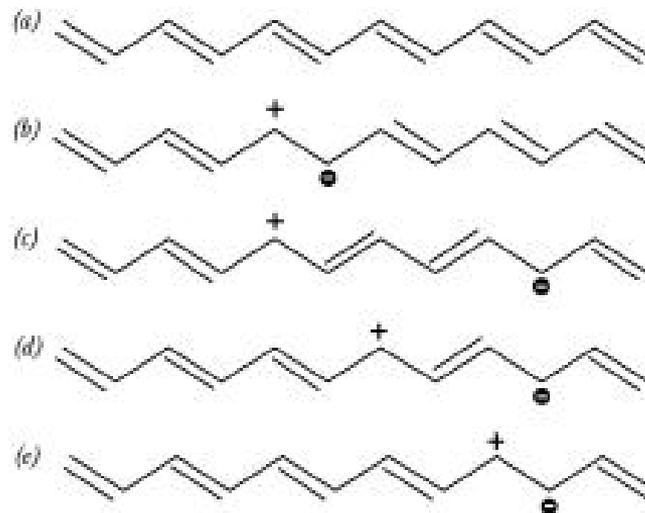
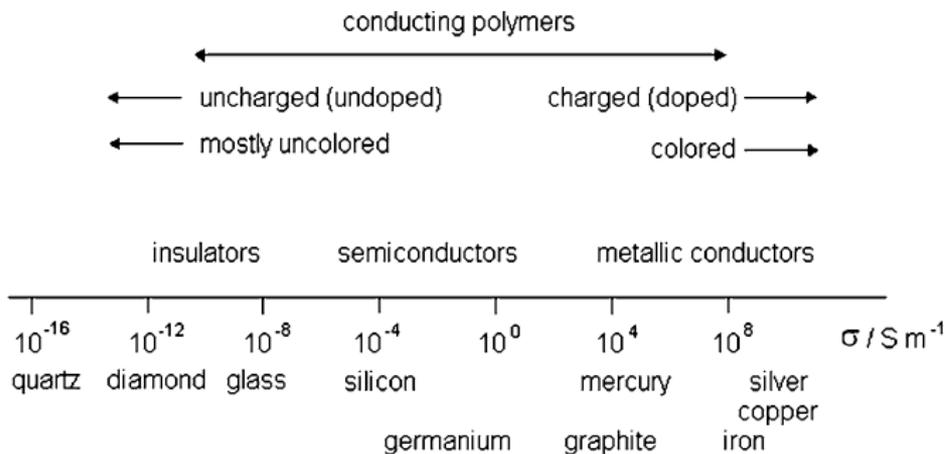
Системы с сопряженными π-связями, «проводящие полимеры»

Системы с сопряженными π -связями

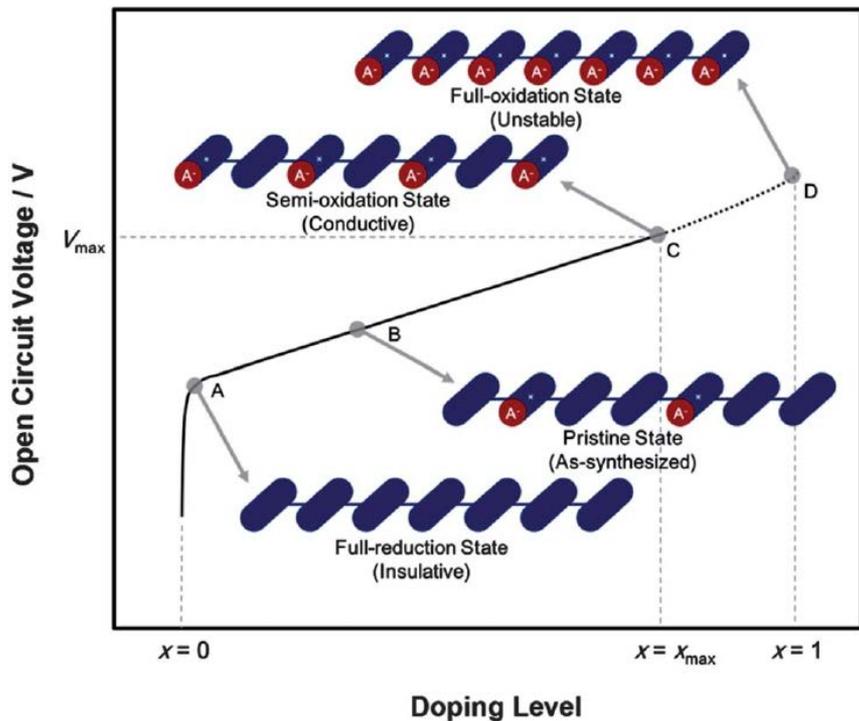


- Высокая электронная проводимость

- Перенос заряда по системе сопряженных связей



Системы с сопряженными π -связями, «проводящие полимеры»



+ Высокая электронная и ионная проводимость

+ Высокая мощность

+ Могут быть основой композитного материала

- Ограниченная уровнем допирования ёмкость

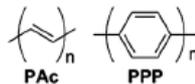
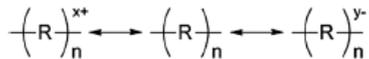
- Проблема переокисления и деградации

- Проблемы с растворимостью, плавятся с разложением

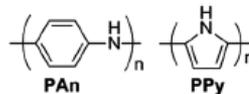
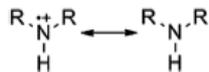
Специфика материалов различных типов



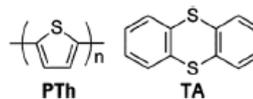
Conjugated hydrocarbon



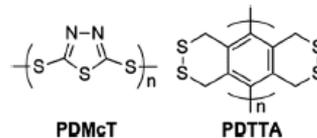
Conjugated amine



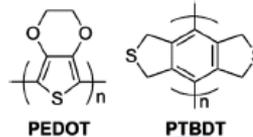
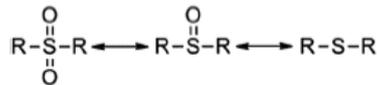
Conjugated thioether



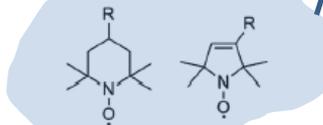
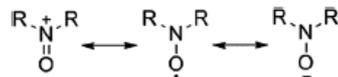
Organodisulfide



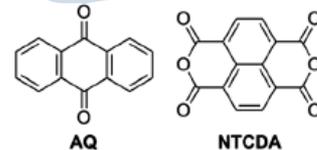
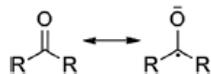
Thioether (4e)



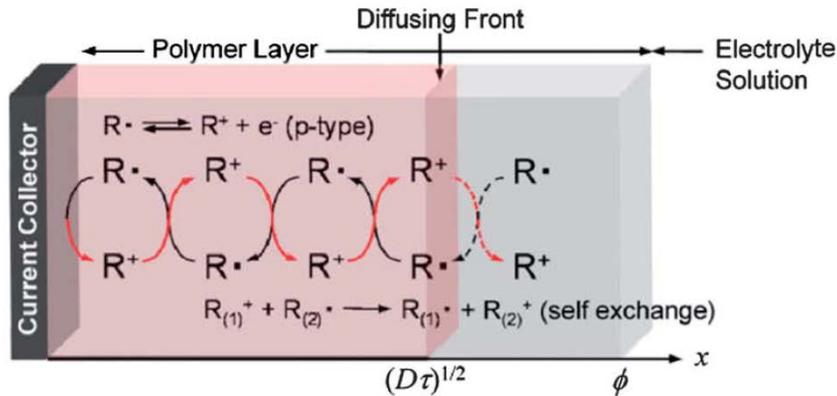
Nitroxyl radical



Полимеры с
нитроксильными
радикалами:
скорость и
обратимость

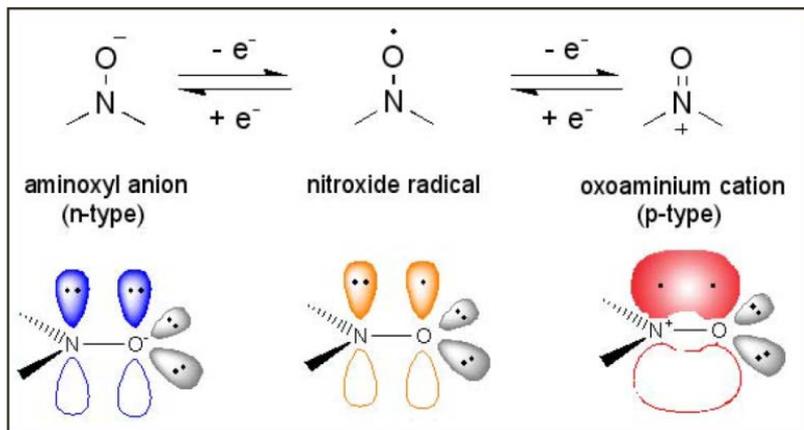


Несопряженные (редокс) полимеры



- Перенос заряда по прыжковому механизму;
- Скорость заряда-разряда определяется движением фронта твердофазной реакции

Нитроксил-содержащие полимеры

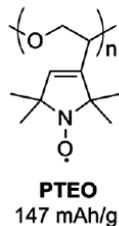
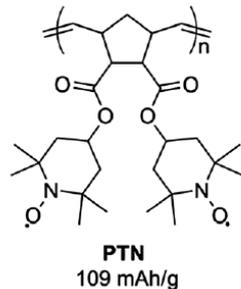
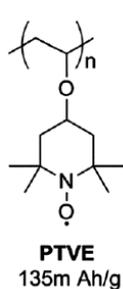
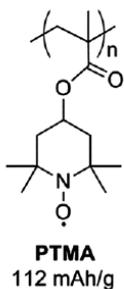


+ Обратимость, высокая стабильность

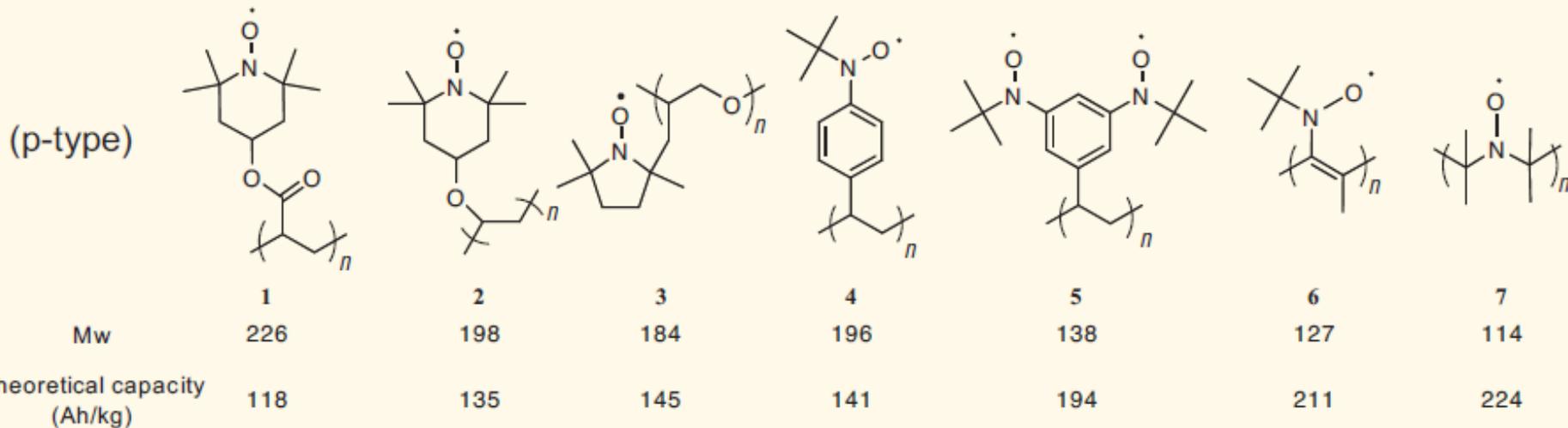
+ Быстрая редокс-кинетика

- Высокая молярная масса на один редокс-электрон => низкая емкость

- Низкая проводимость



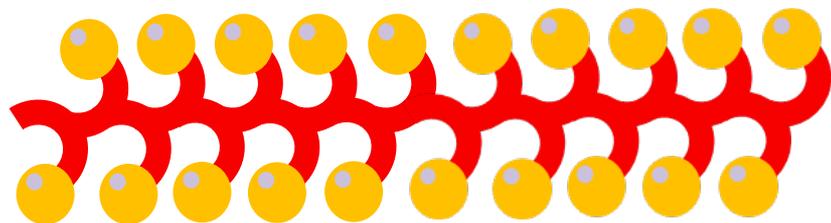
Нитроксил-содержащие полимеры



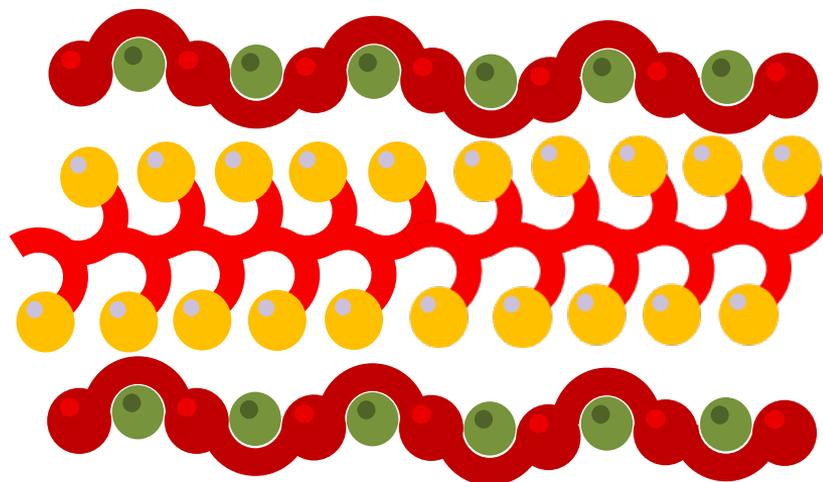
Полимерные композиты



Проводящий полимер



Редокс-полимер

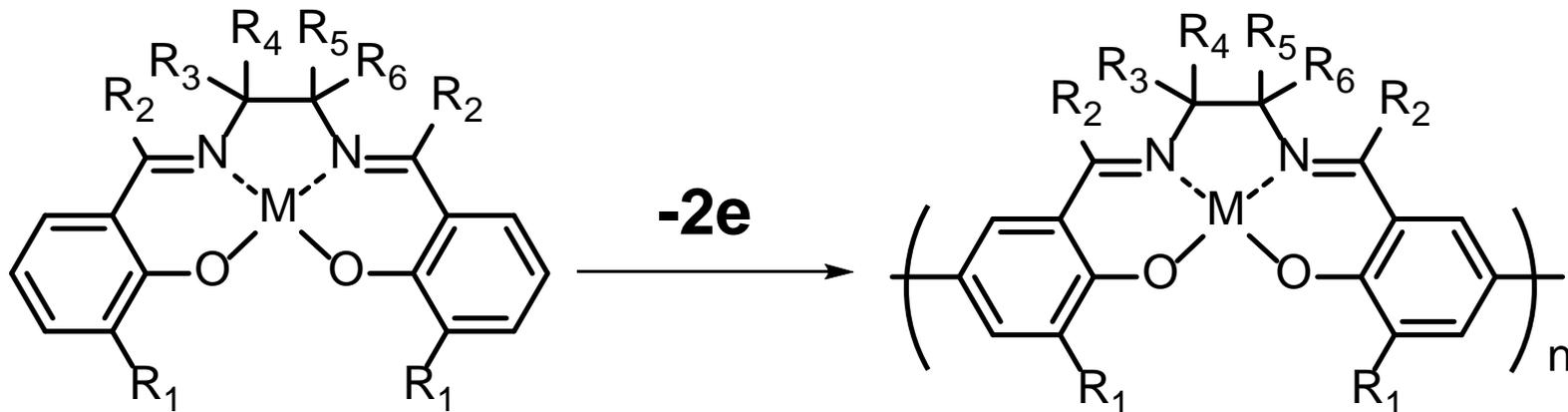
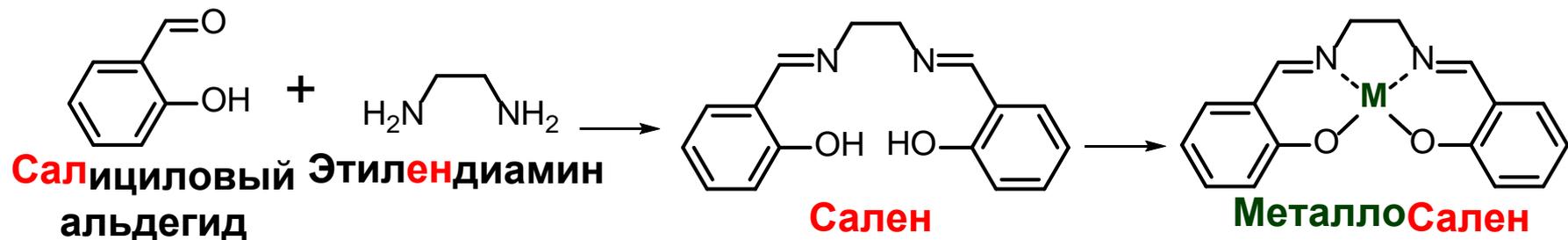


Полимерный композит

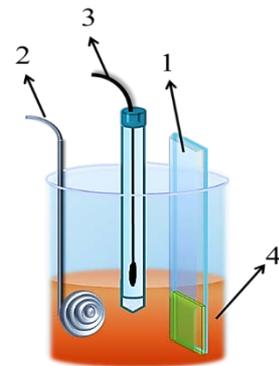
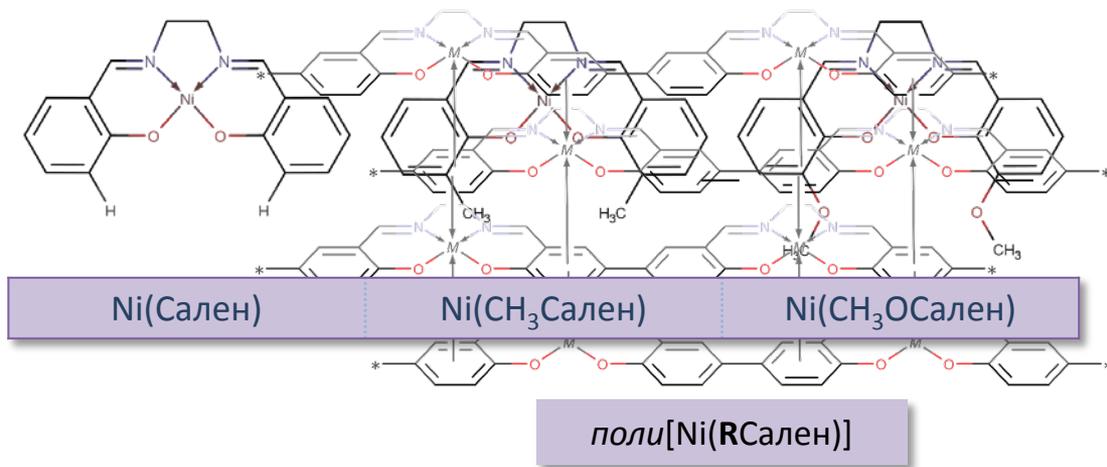
Vereshchagin, A. A.; Vlasov, P. S.; Konev, A. S.; Yang, P.; Grechishnikova, G. A.; Levin, O. V., Novel highly conductive cathode material based on stable-radical organic framework and polymerized nickel complex for electrochemical energy storage devices.

Electrochimica Acta **2019**, 295, 1075-1084, URL: <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.149>

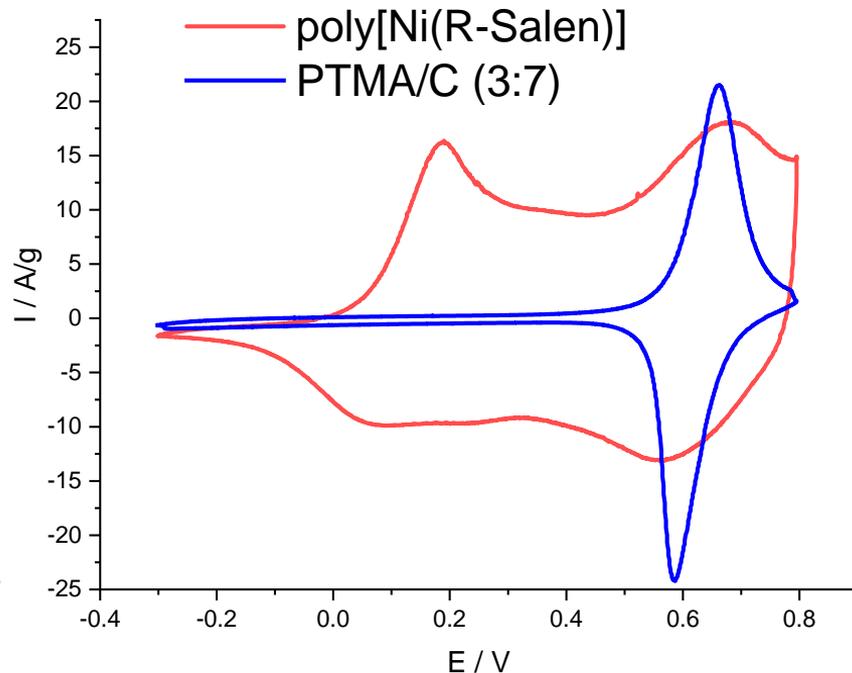
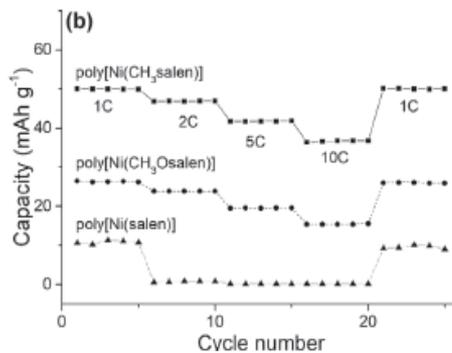
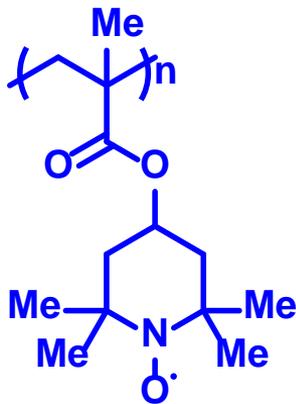
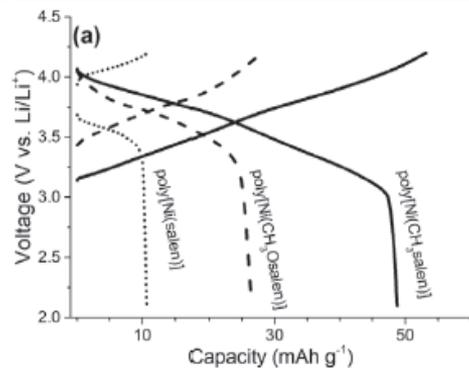
Проводящий каркас



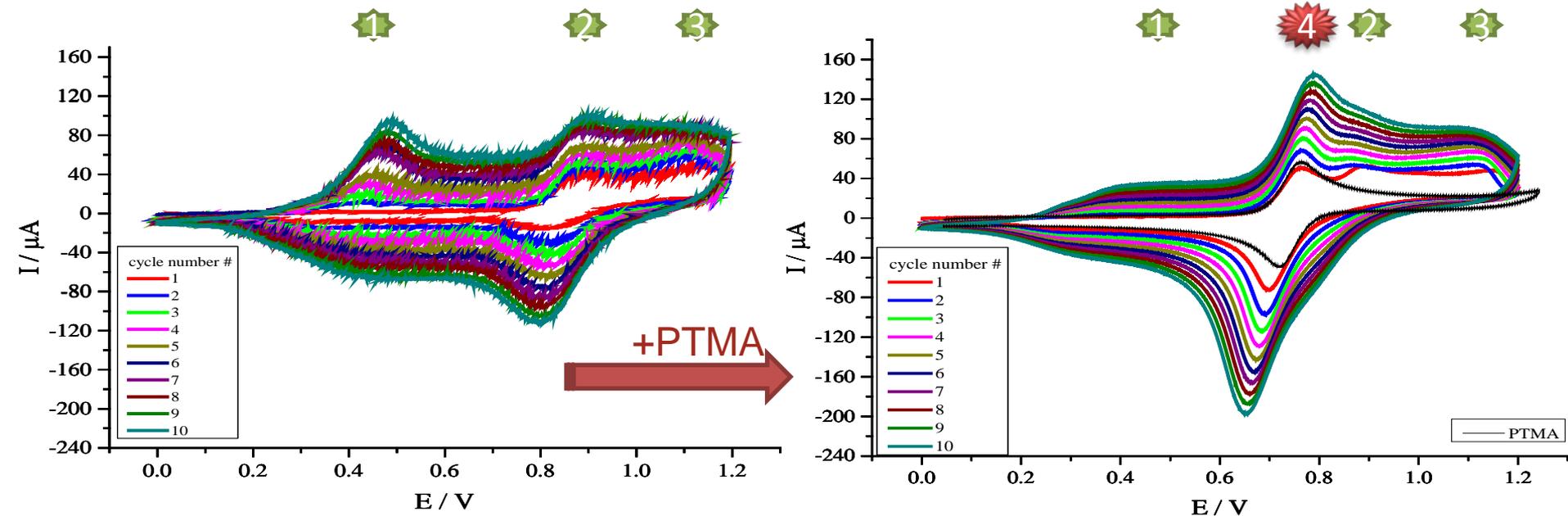
Проводящий каркас



Сален vs ПТМА

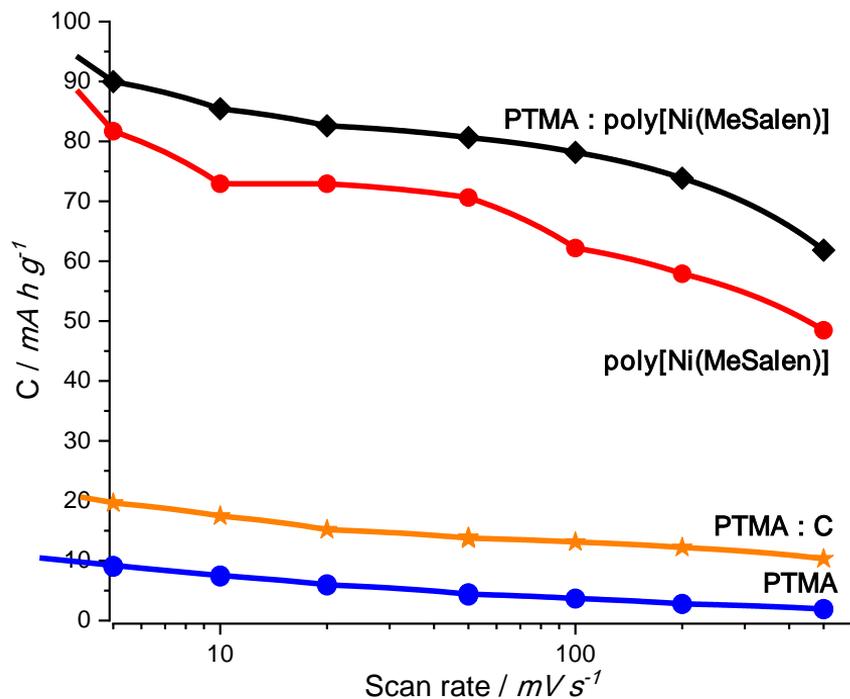
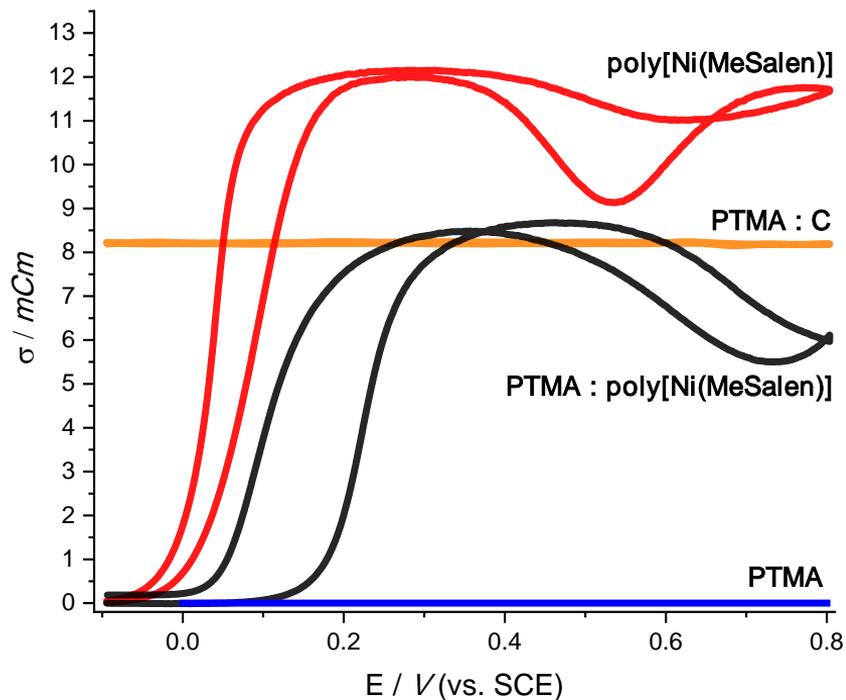


Синтез композитного материала



Синтез композитного материала Сален:ПТМА электрополимеризацией

Эффективность композитного материала

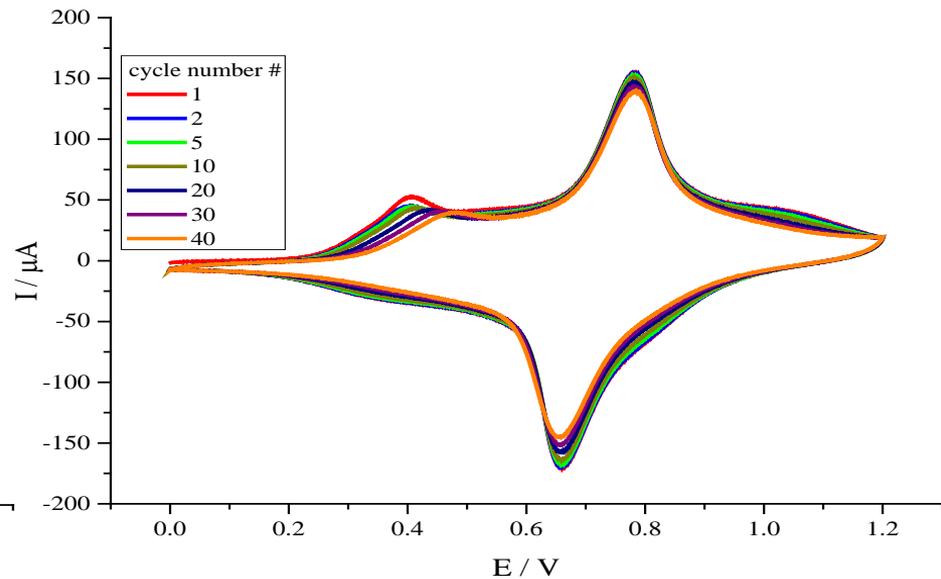
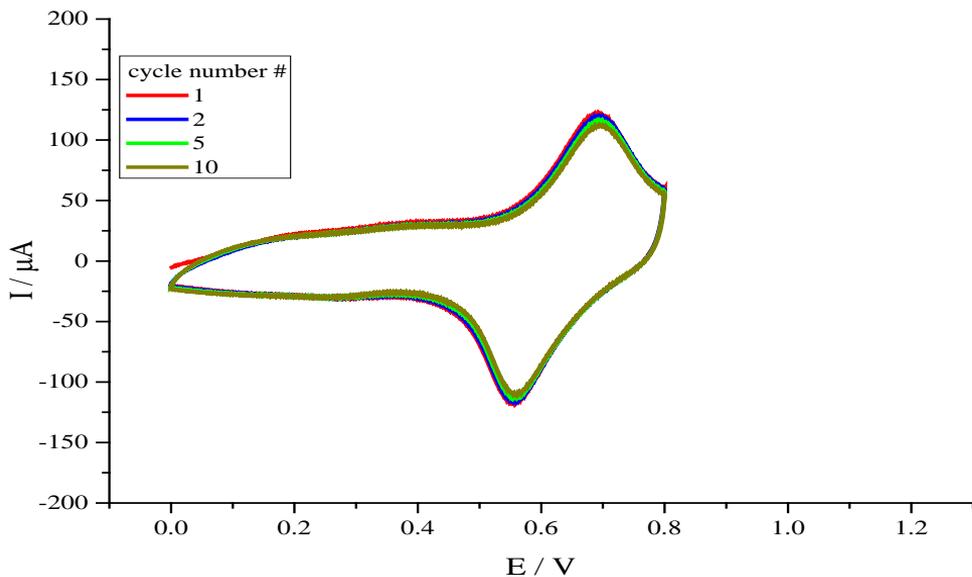


Стабильность композитного материала



0.1 M LiClO₄ в AN

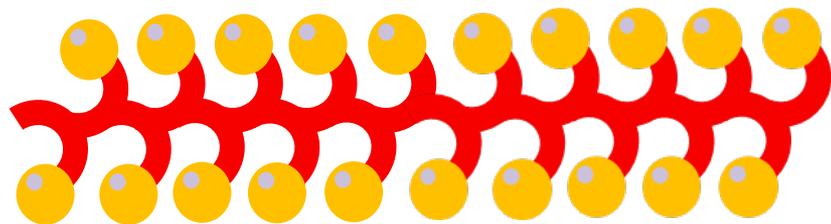
0.1 M LiClO₄ в H₂O



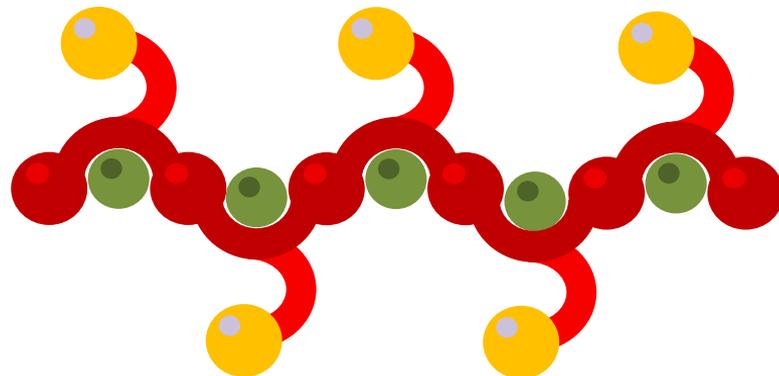
Молекулярный дизайн полимера



Проводящий полимер

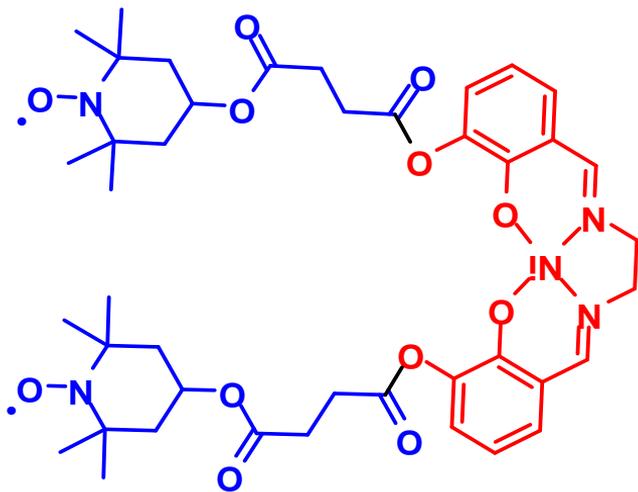


Редокс-полимер



Композитный полимер

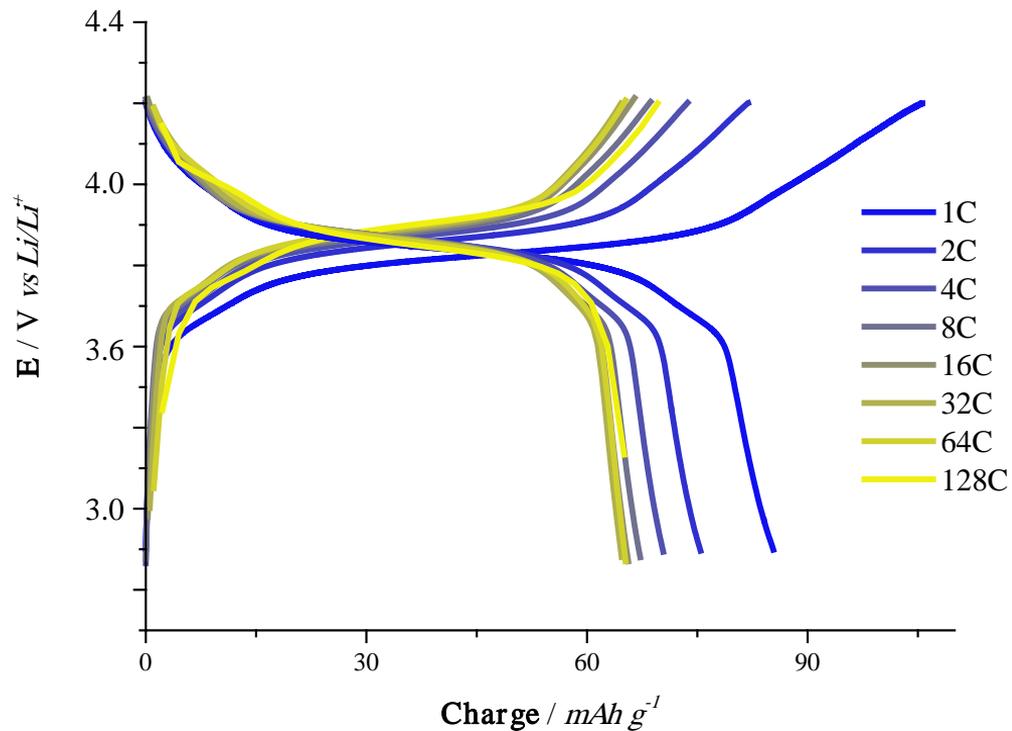
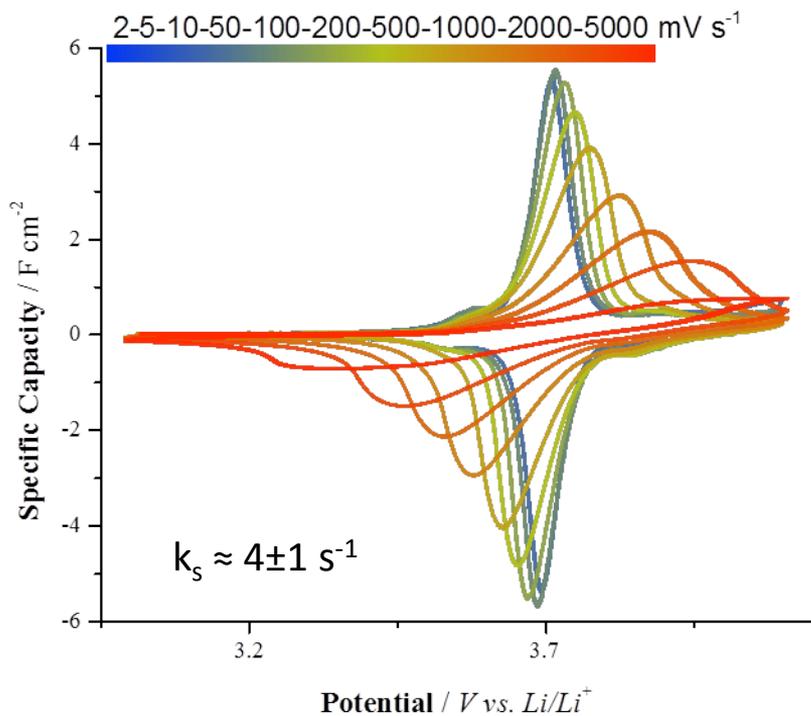
Дизайн звена



A. A. Vereshchagin, D. A. Lukyanov, I. R. Kulikov, N. A. Panjwani, E. A. Alekseeva, J. Behrends, O. V. Levin, *Batteries & Supercaps* **2021**, 4, 336.

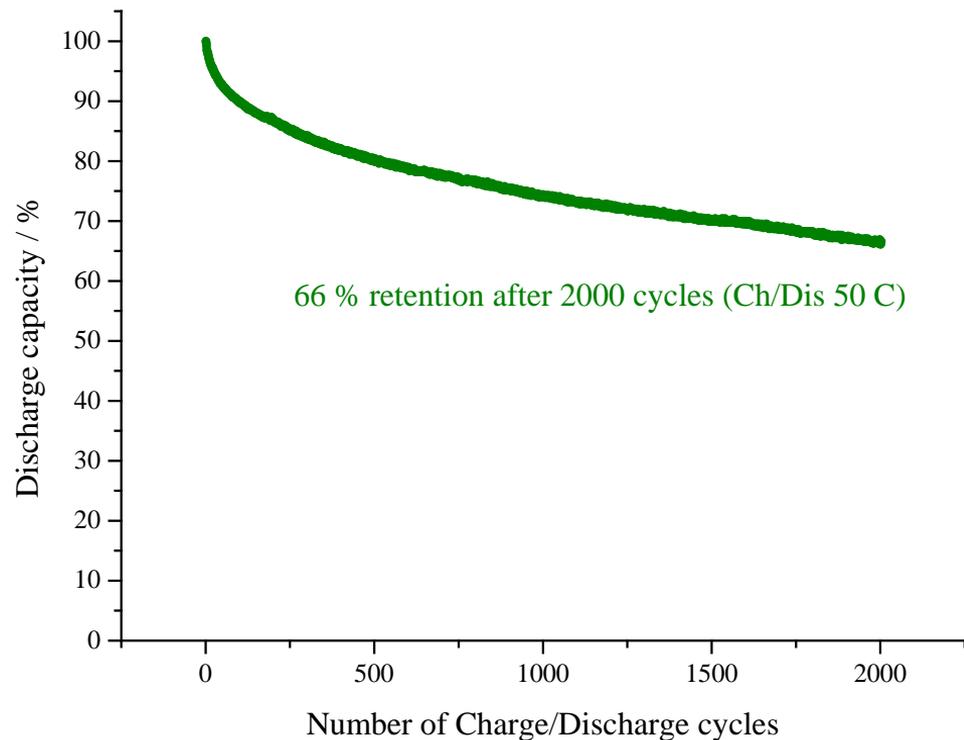
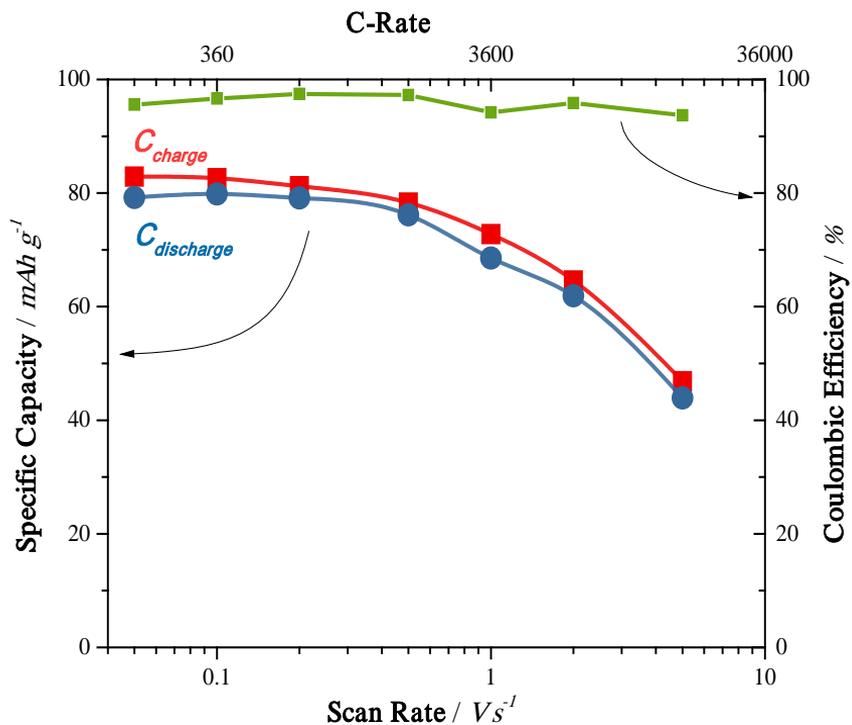


Заряд-разряд в макетах аккумуляторов

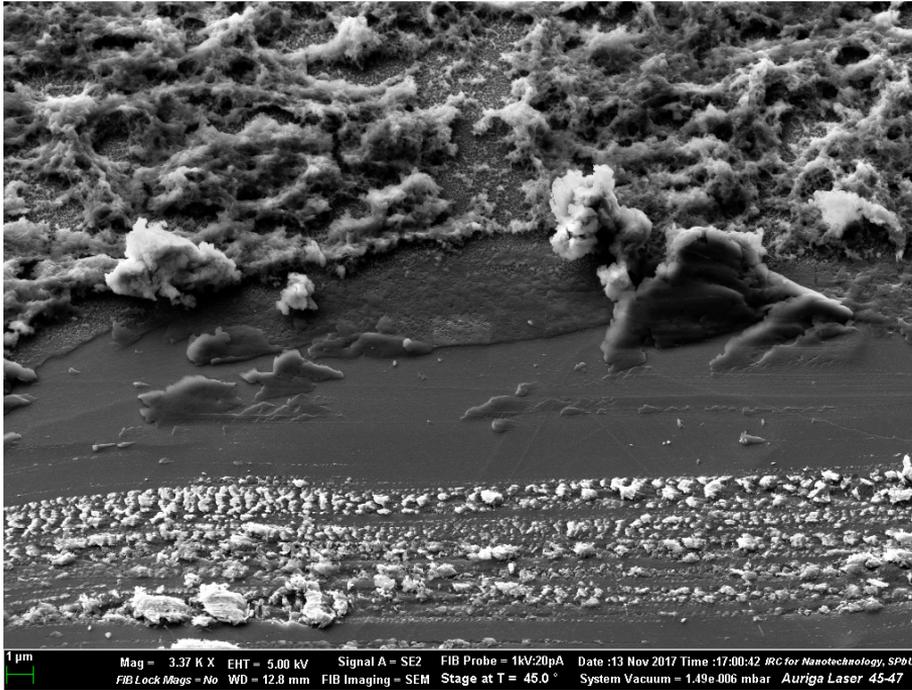


1 C = 100 mA/g

Высокие мощностные характеристики



Параметры, определяющие работоспособность при низких температурах



-Высокая скорость переноса заряда
($k_s \sim 4 \text{ s}^{-1}$)

-Пористая структура

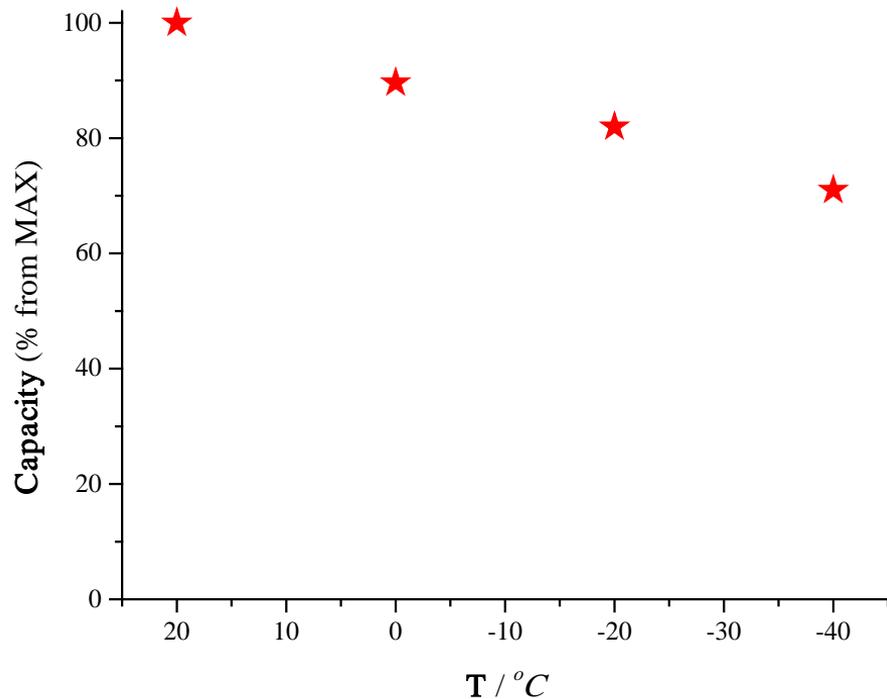
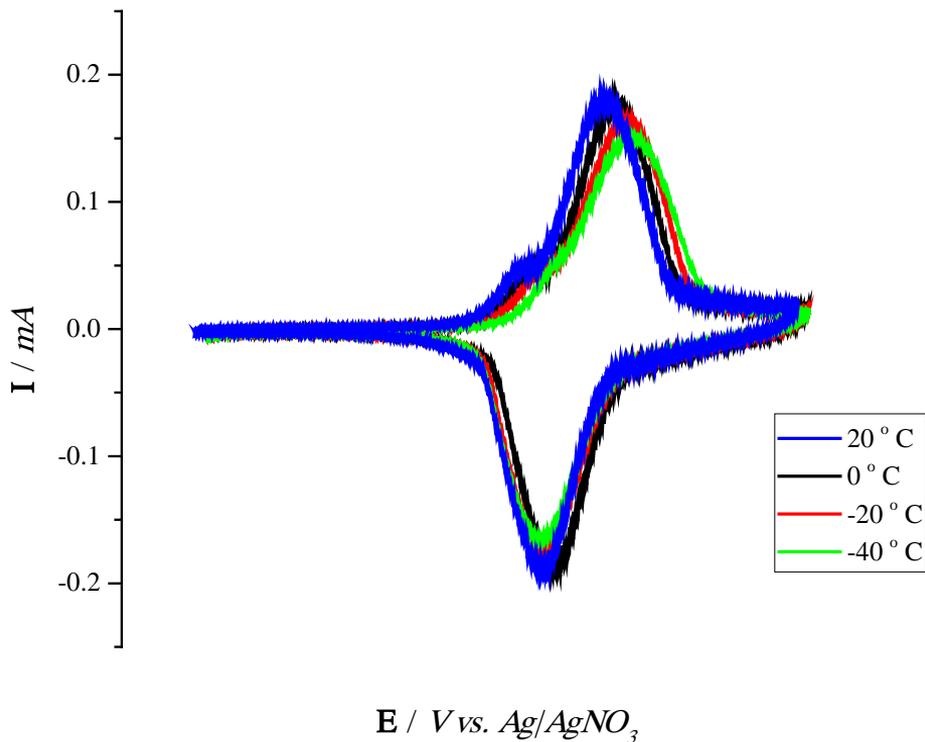


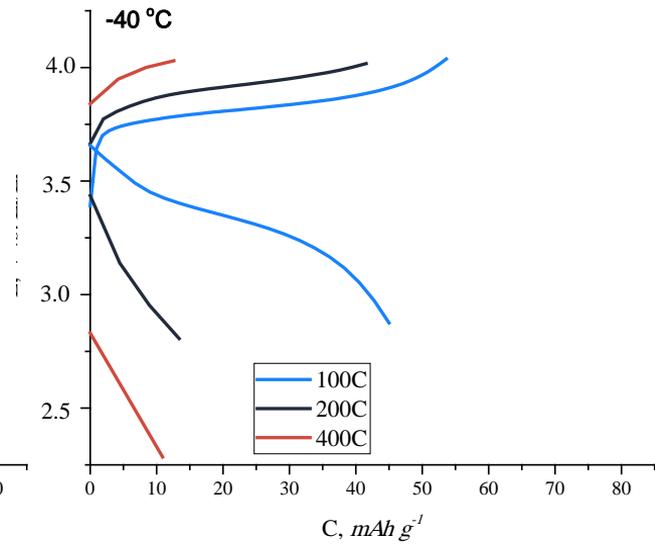
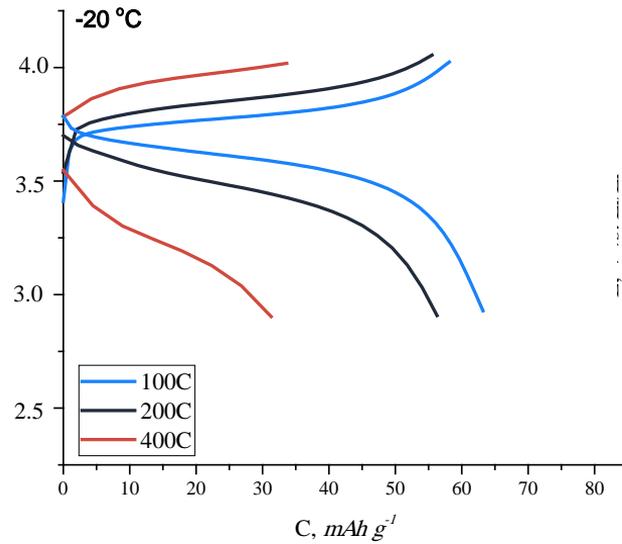
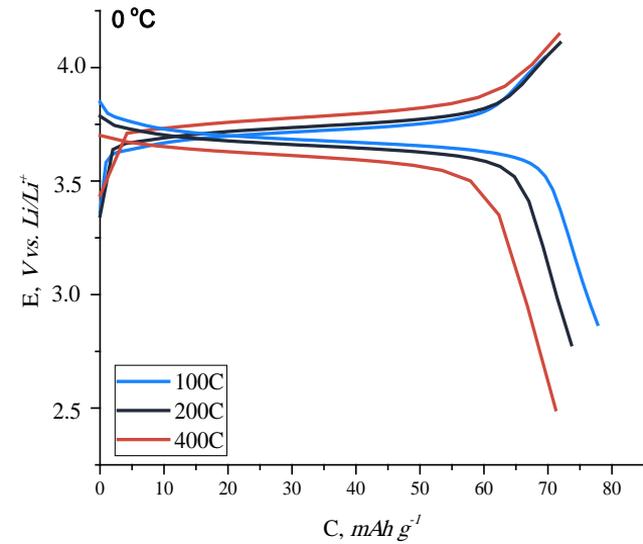
- Интеркаляция ионов без десольватации,

- Высокая подвижность ионов,

- Высокая электропроводность

Работа до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

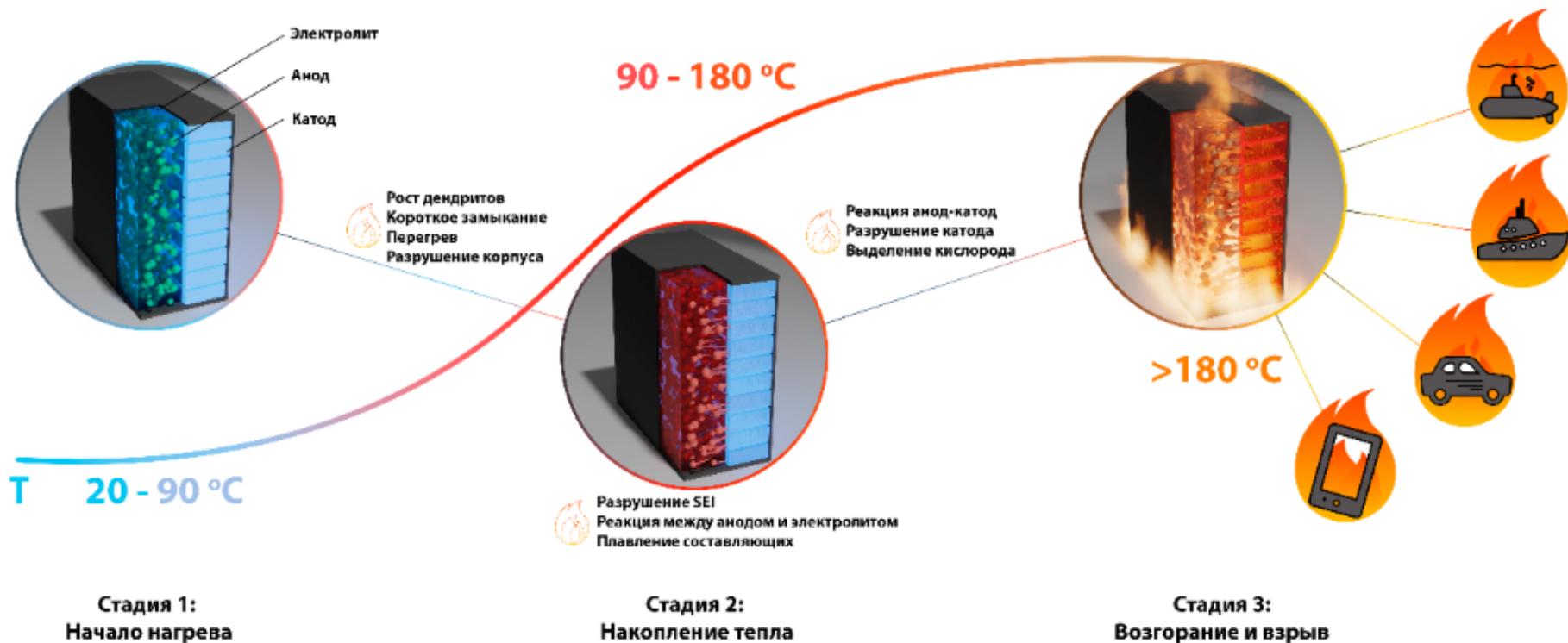






Направление 2: Вспомогательные Материалы

Повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов





Механизм Защиты

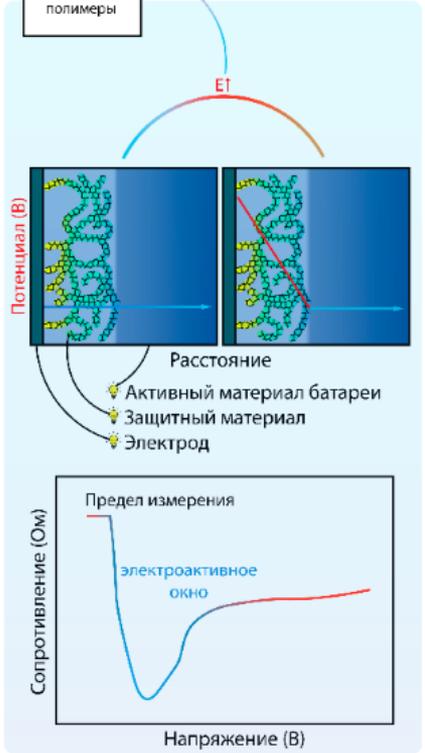
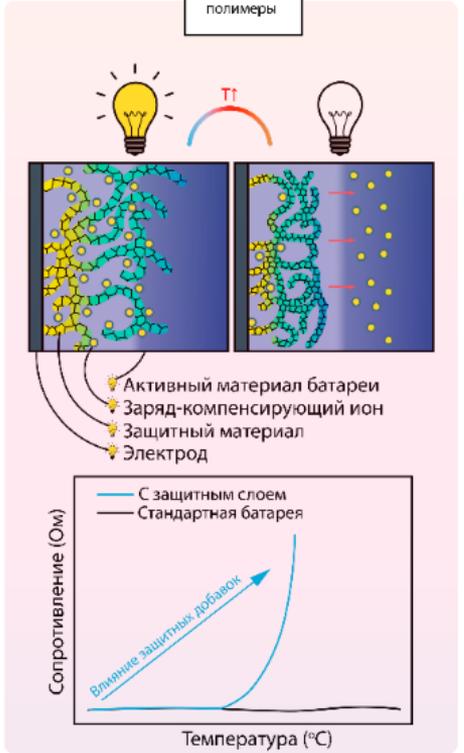
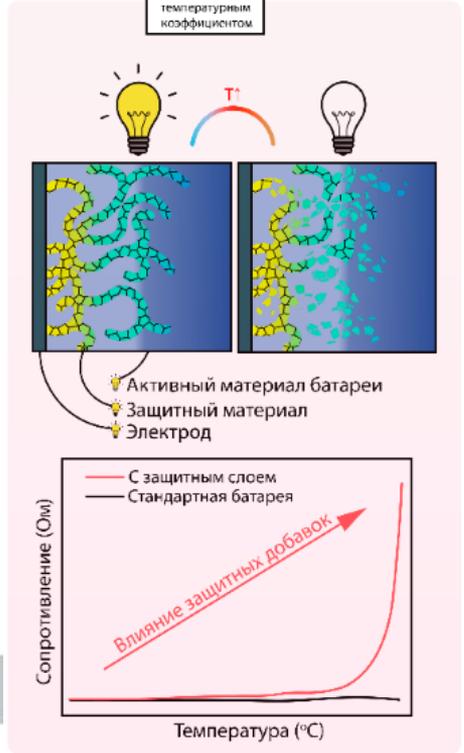
Механизм положительно температурного коэффициента

Механизм активации потенциалом

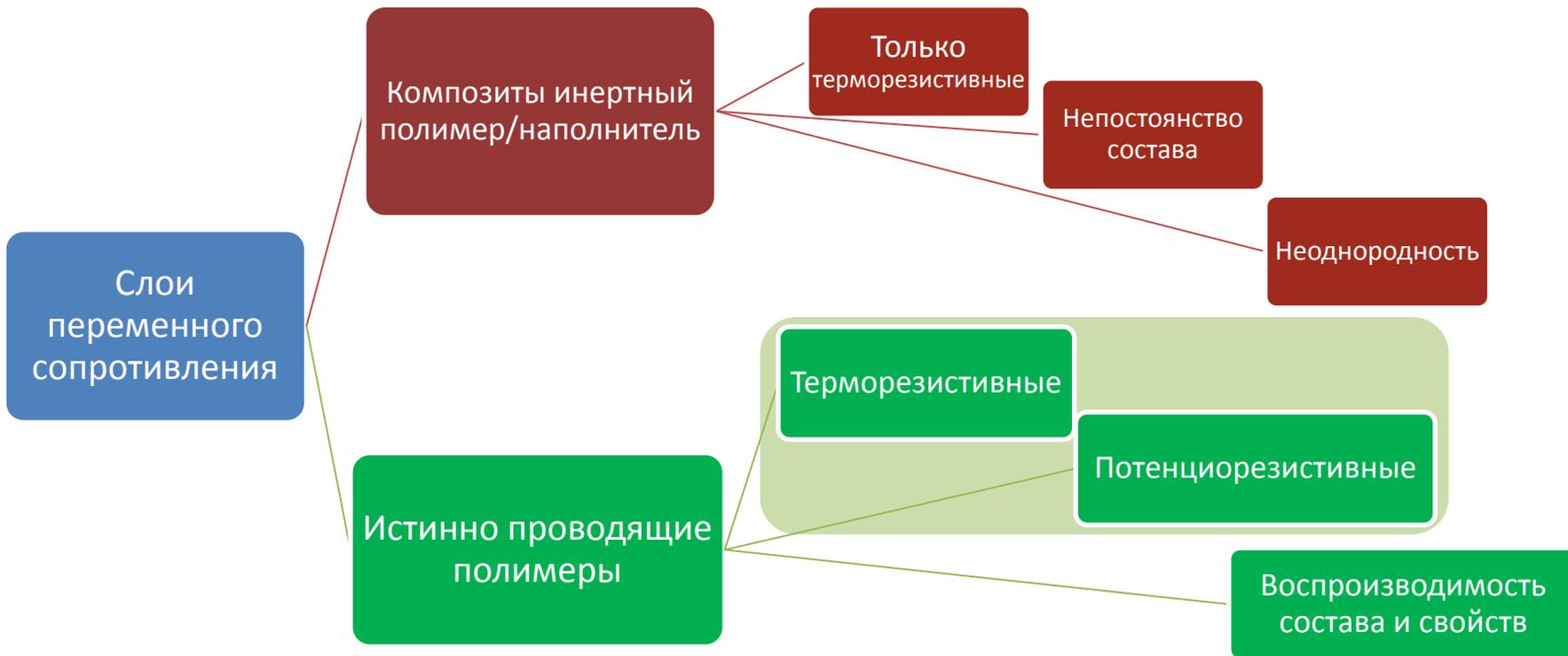
Смесь веществ с положительным температурным коэффициентом

Проводящие полимеры

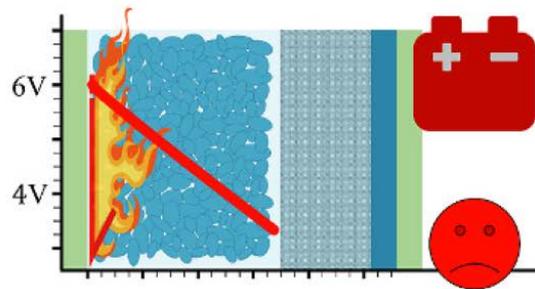
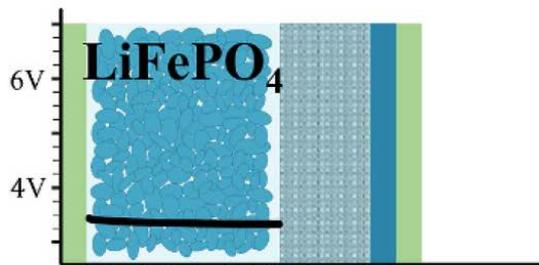
Проводящие полимеры



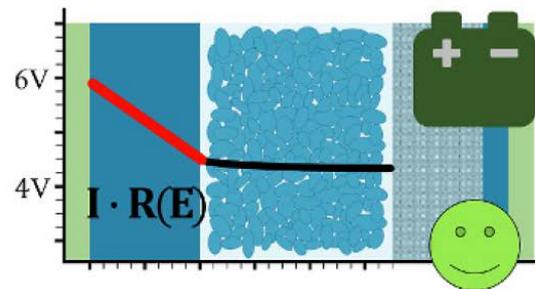
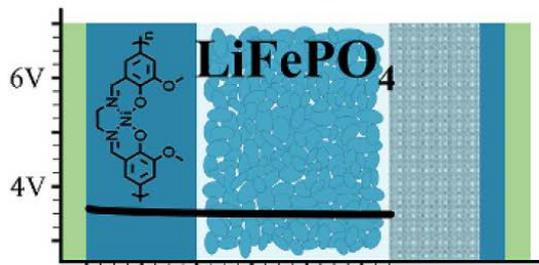
Повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов



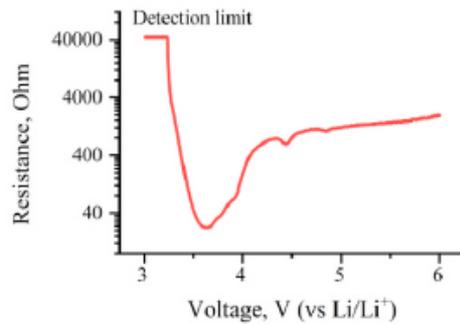
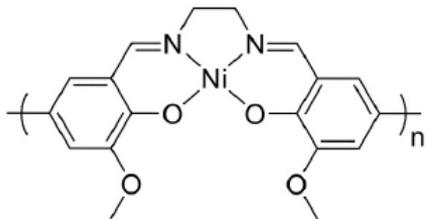
Повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов



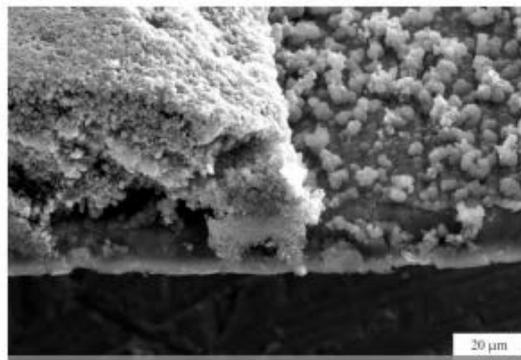
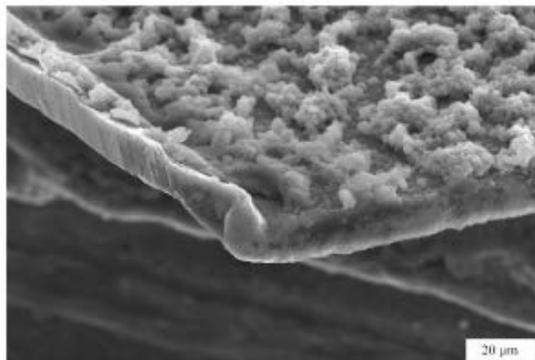
Overcharge



Повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов



LFP-21/4
без защиты



LFP-NiMeOS-32/6
с защитой



LFP-21/4
без защиты



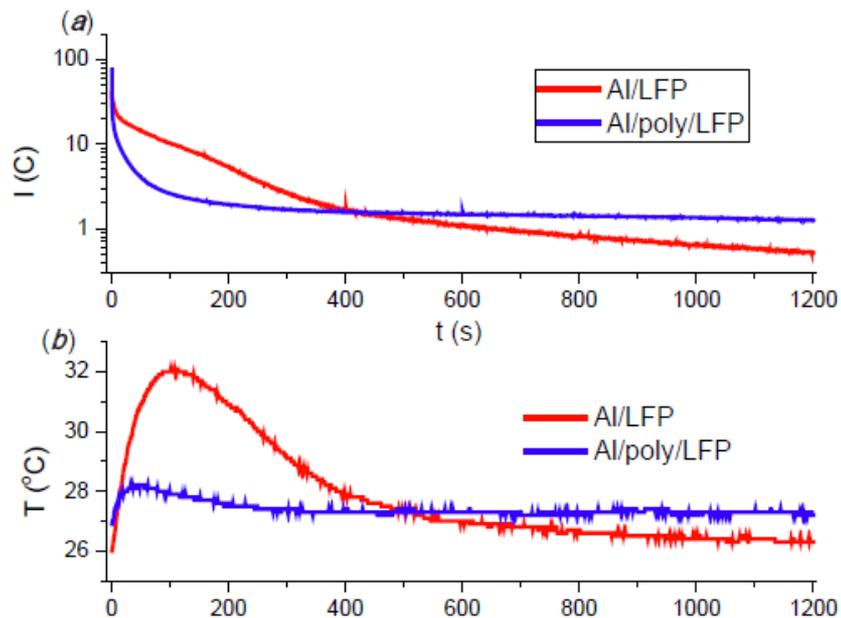
LFP-NiMeOS-32/6
с защитой



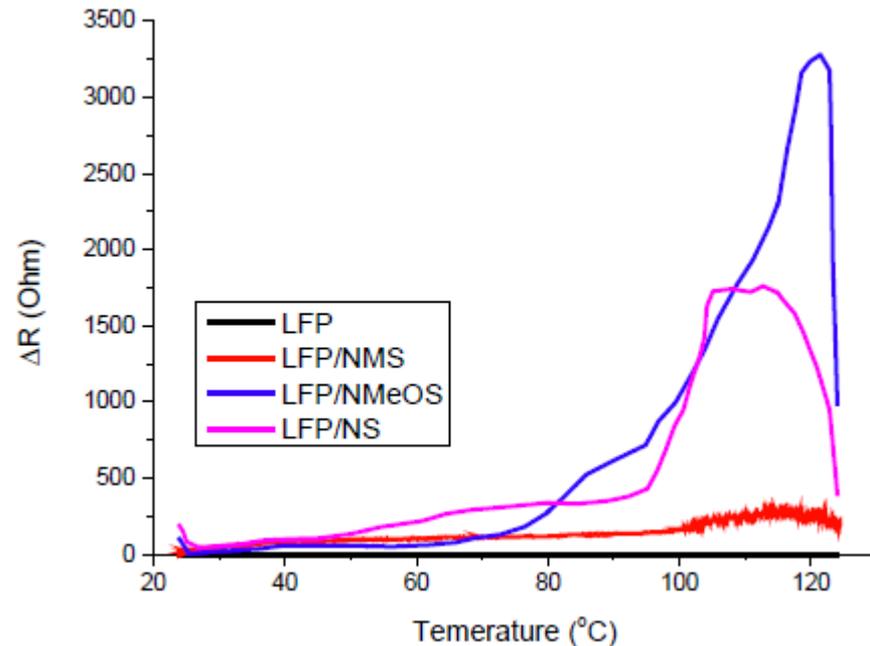
Повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов



Развитие проекта – защита от короткого замыкания



Развитие проекта – защита от перегрева





Спасибо за внимание