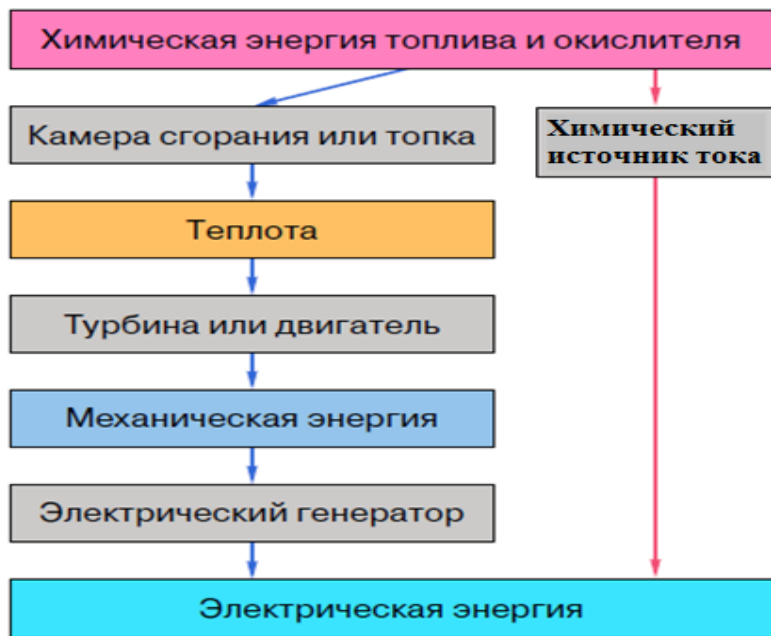




# ОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

СПбГУ, 2021

# Химические источники тока: логика развития



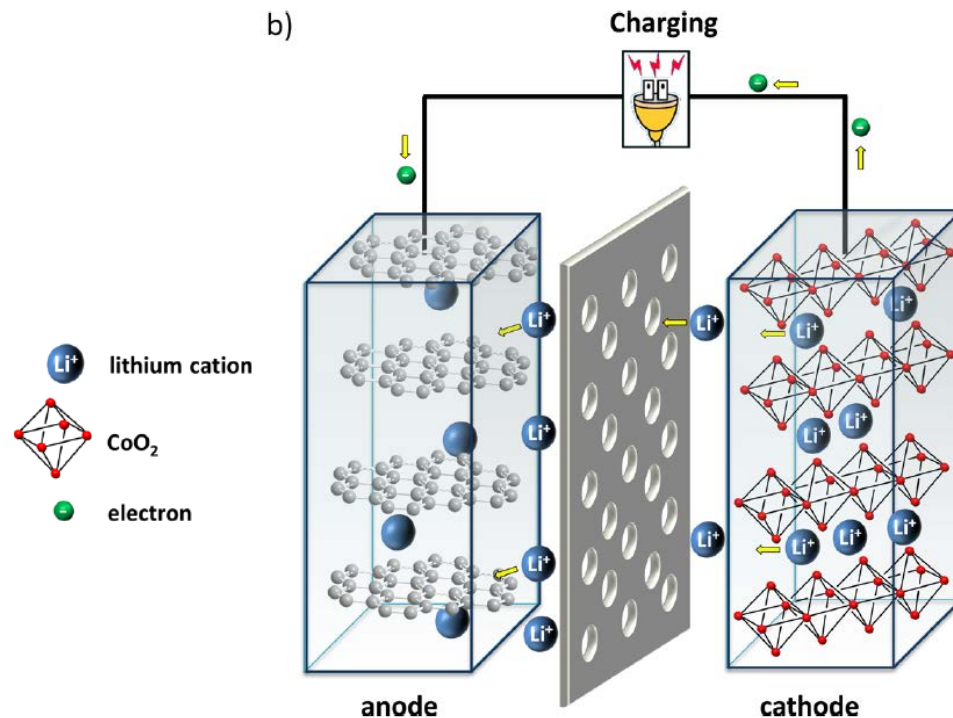
Теоретически: любая пара окислитель/восстановитель может быть использована в ХИТ

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 <sub>2</sub>	± 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

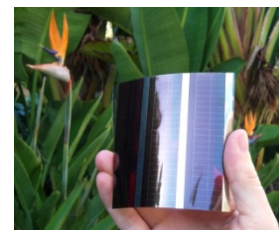
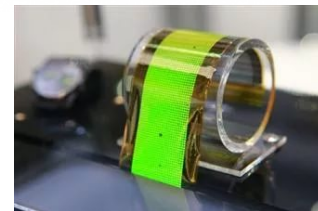
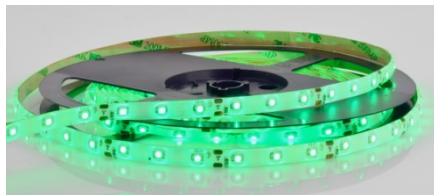
## • Неорганика → Органика

• сталь → пластик

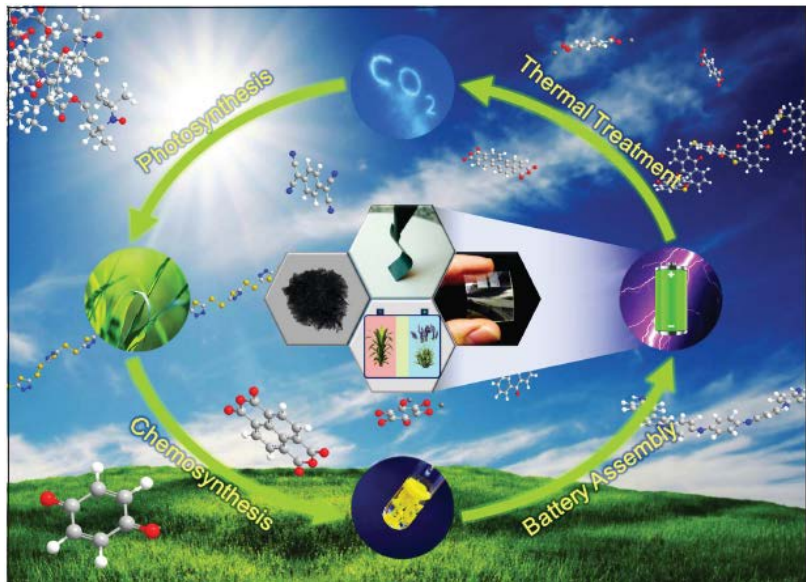
• LED → OLED

• Si → органические  
солнечные  
батареи

• Аккумуляторы?

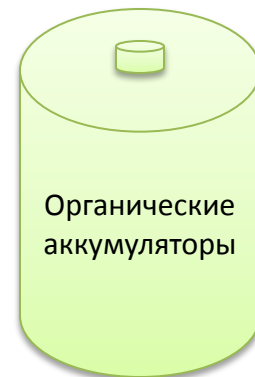
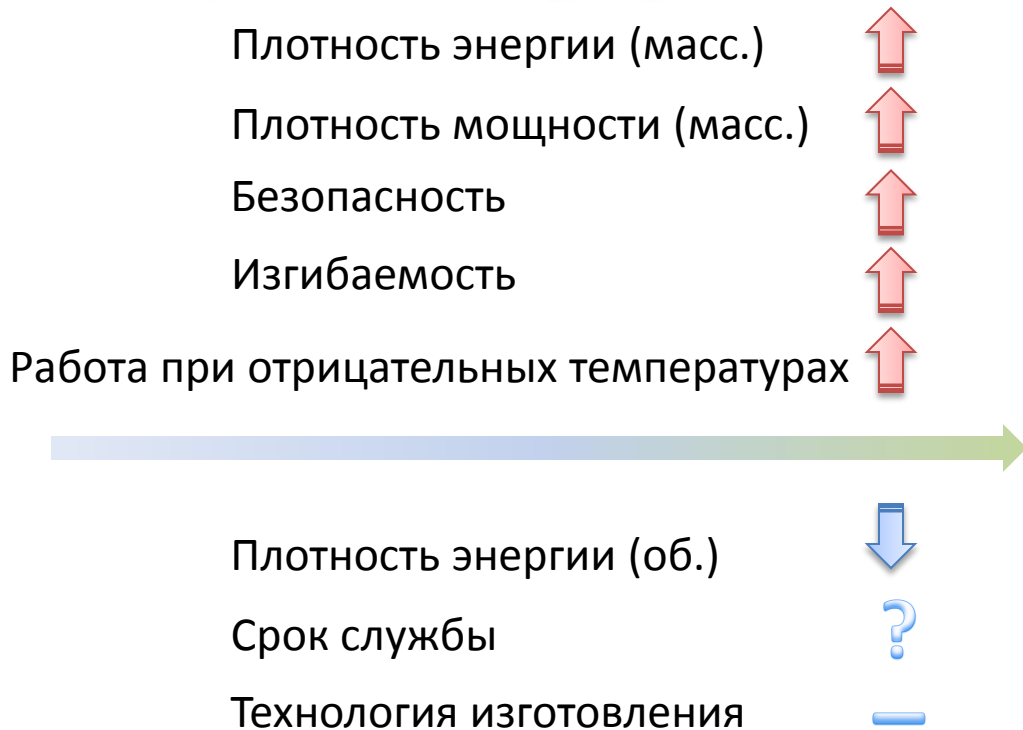


# Преимущества органических материалов

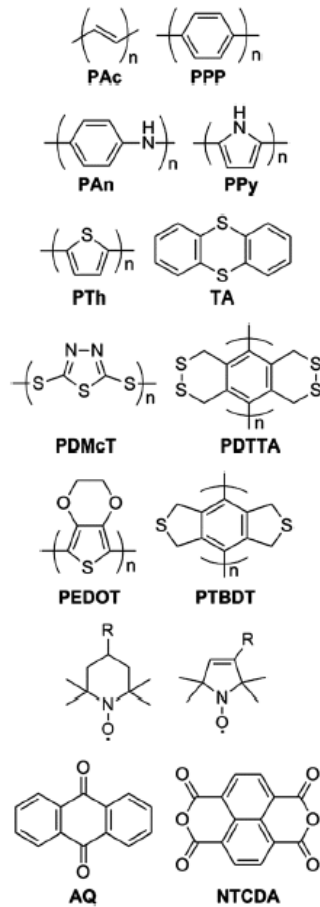
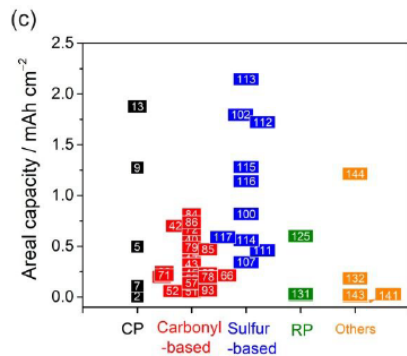
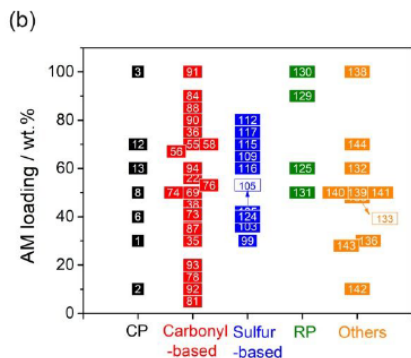
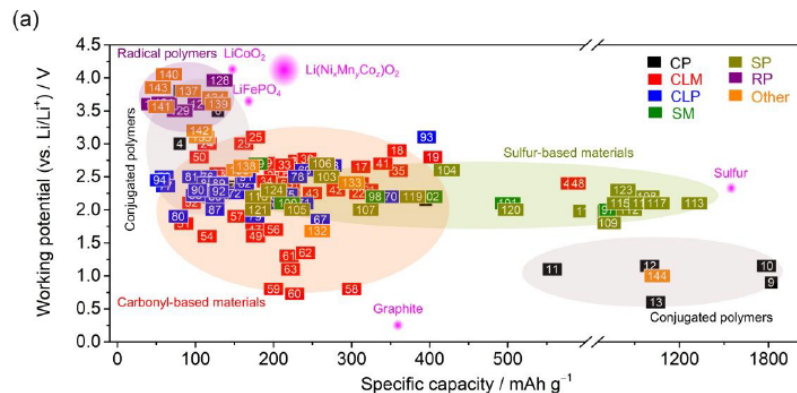


- Меньше молярная масса
- Возможны многоэлектронные процессы  
=> больше ёмкость
- Доступность сырья
- Меньшие затраты энергии при синтезе
- Лёгкость обработки материала (печатные технологии)
- Простота утилизации, экологическая чистота
- Безопасность  
=> Экономические факторы

# Переход к органическим электродным материалам



# Выбор электродного материала



CP  
π- сопряженные  
проводящие полимеры

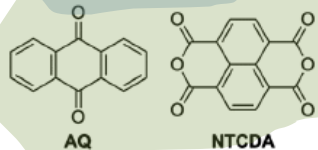
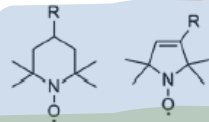
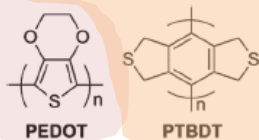
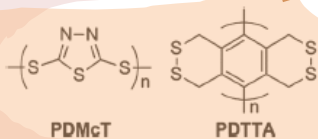
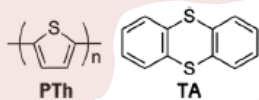
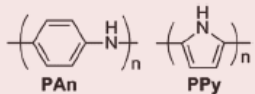
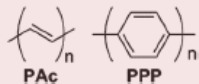
SP  
Материалы на основе  
серы

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

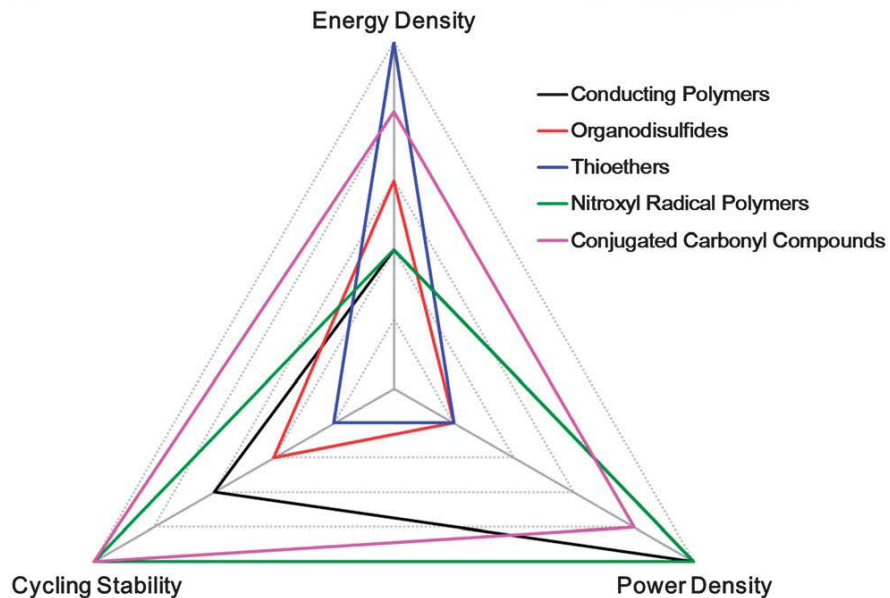
## Стабильные радикалы

- + 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



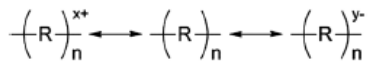
# Пути улучшения характеристик

- **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

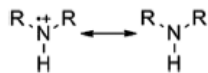
# Специфика материалов различных типов



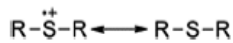
Conjugated hydrocarbon



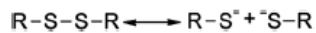
Conjugated amine



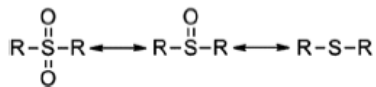
Conjugated thioether



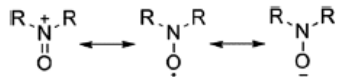
Organodisulfide



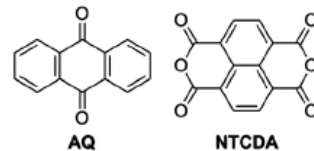
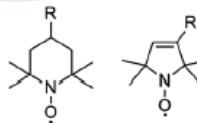
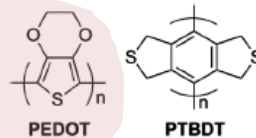
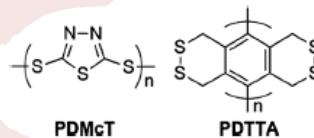
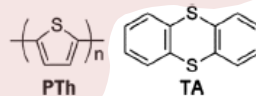
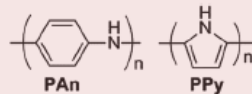
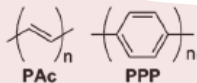
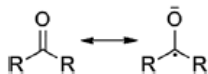
Thioether (4e)



Nitroxyl radical



Conjugated carbonyl



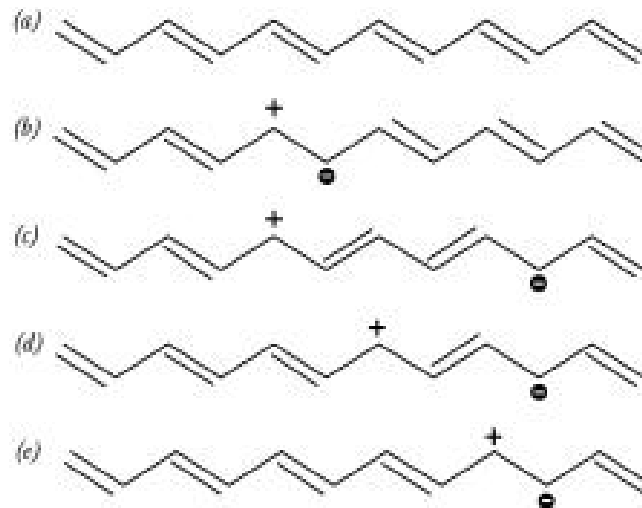
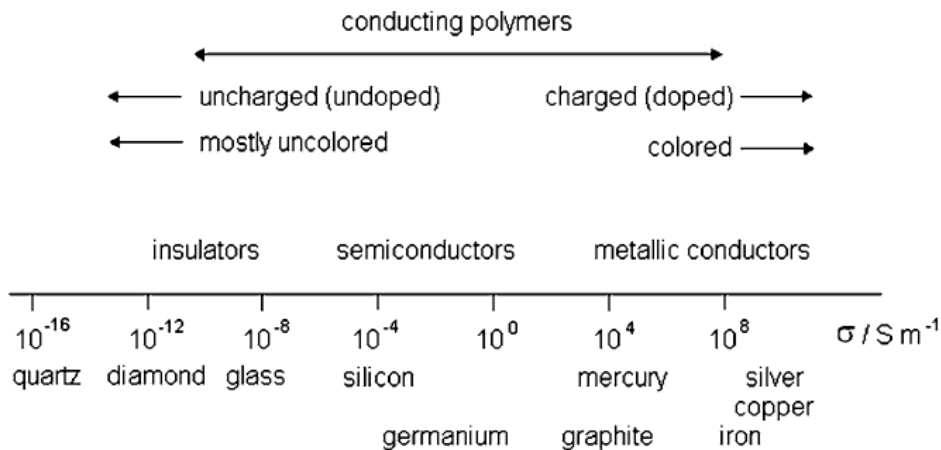
Системы с сопряженными π-связями, «проводящие полимеры»

# Системы с сопряженными $\pi$ -связями

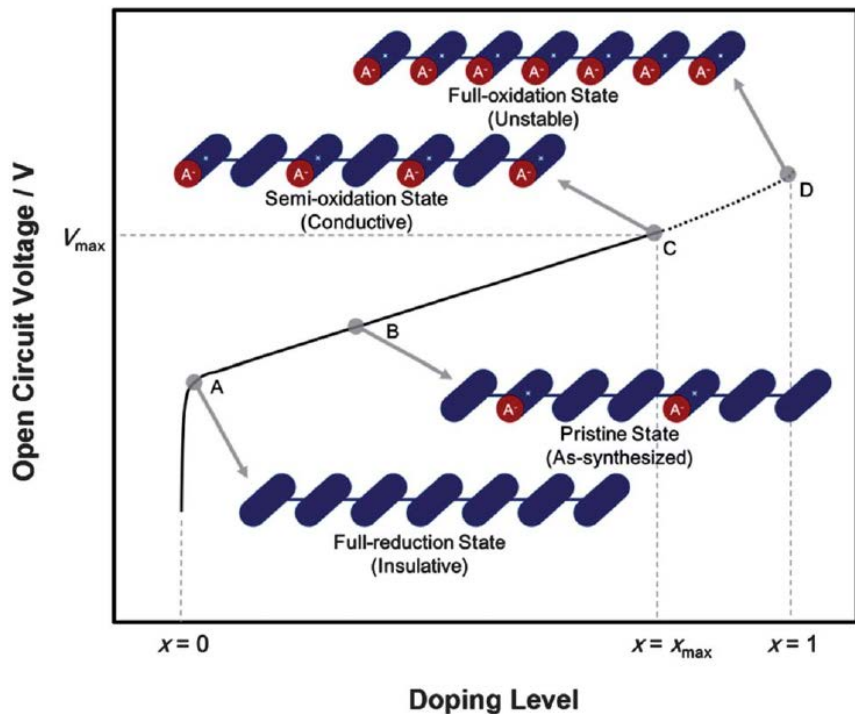


- Высокая электронная проводимость

- Перенос заряда по системе сопряженных связей



# Системы с сопряженными $\pi$ -связями, «проводящие полимеры»



+ Высокая электронная и ионная проводимость

+ Высокая мощность

+ Могут быть основой композитного материала

- Ограниченная уровнем допирования ёмкость

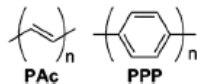
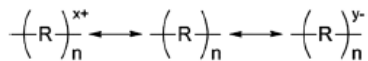
- Проблема переокисления и деградации

- Проблемы с растворимостью, плавятся с разложением

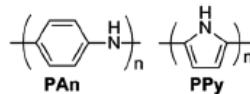
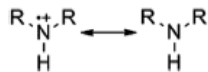
# Специфика материалов различных типов



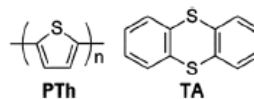
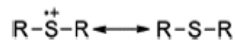
Conjugated hydrocarbon



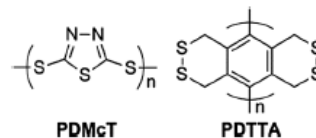
Conjugated amine



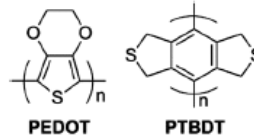
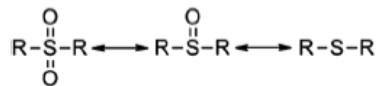
Conjugated thioether



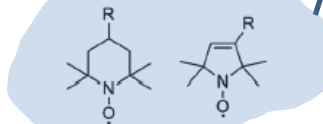
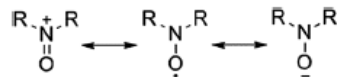
Organodisulfide



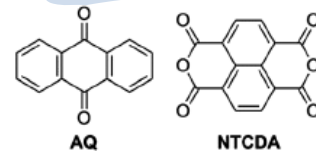
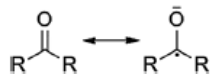
Thioether (4e)



Nitroxyl radical

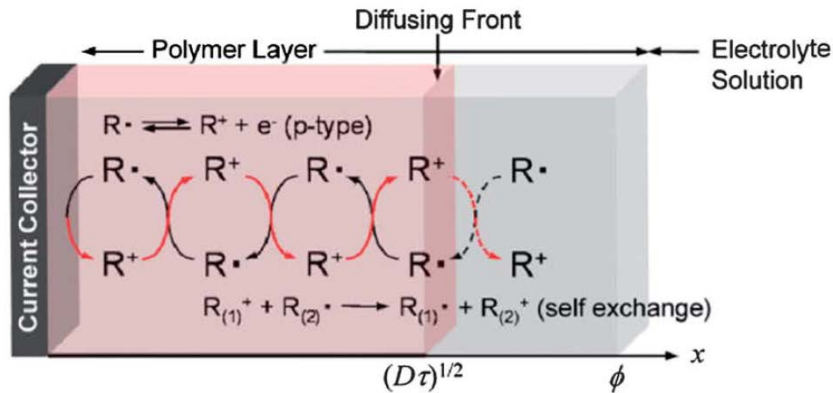


Полимеры с  
нитроксильными  
радикалами:  
скорость и  
обратимость



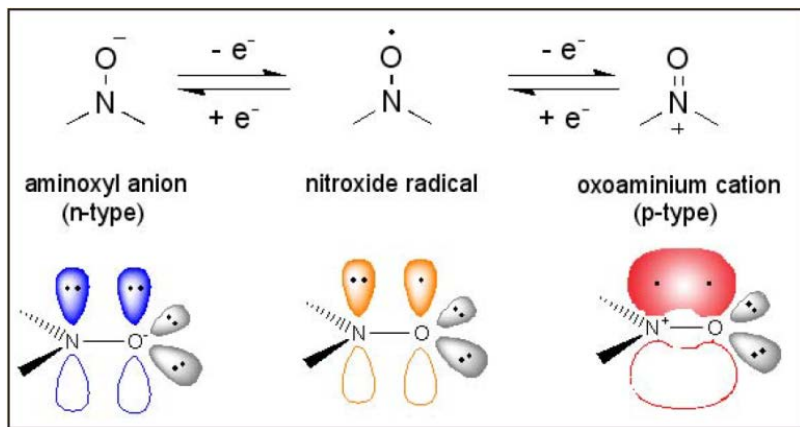


# Несопряженные (редокс) полимеры



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

# Нитроксил-содержащие полимеры

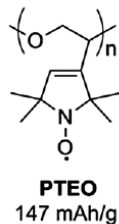
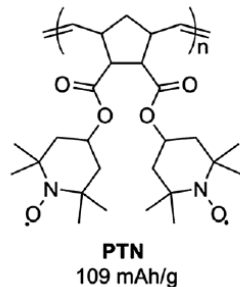
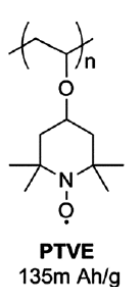
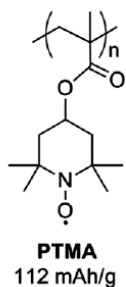


+ Обратимость, высокая стабильность

+ Быстрая редокс-кинетика

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

- Низкая проводимость



# Нитроксил-содержащие полимеры



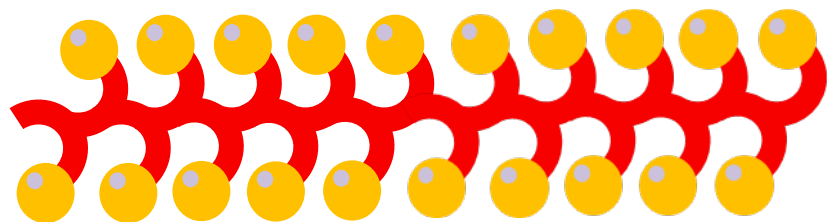
(p-type)

Mw	226	198	184	196	138	127	114
Theoretical capacity (Ah/kg)	118	135	145	141	194	211	224

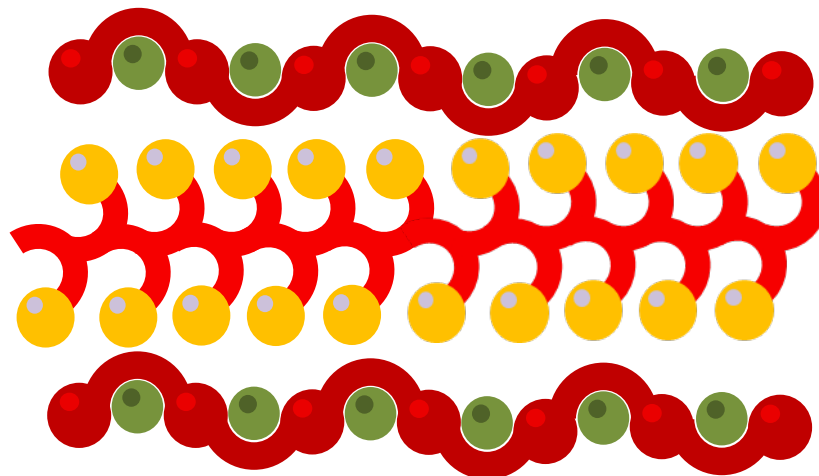
# Полимерные композиты



Проводящий полимер



Редокс-полимер

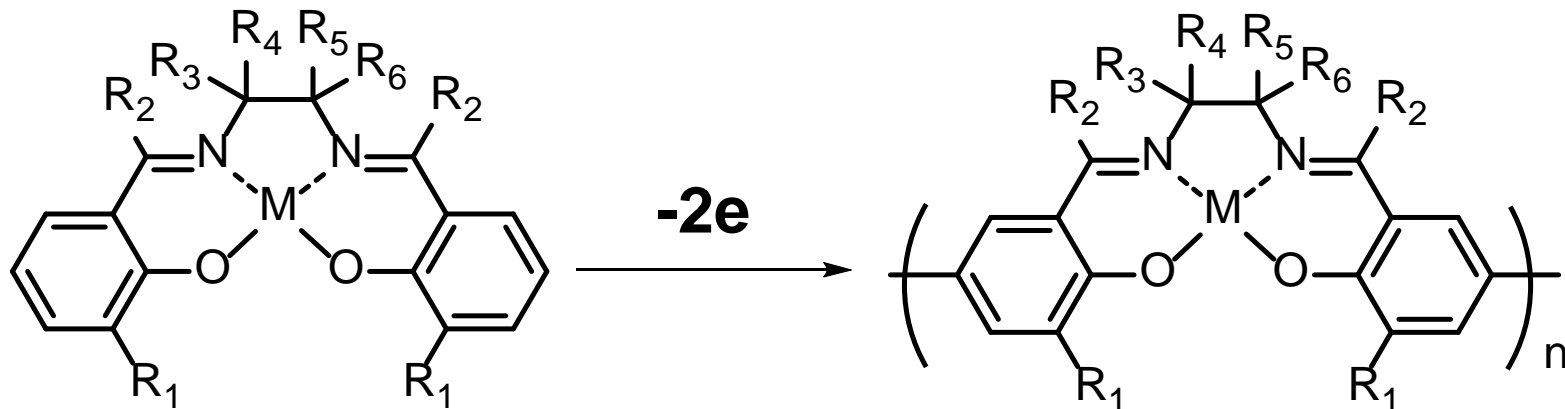
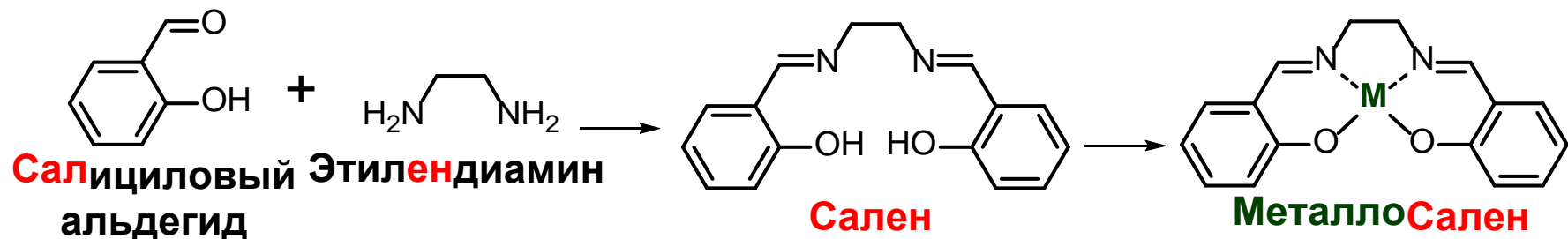


Полимерный композит

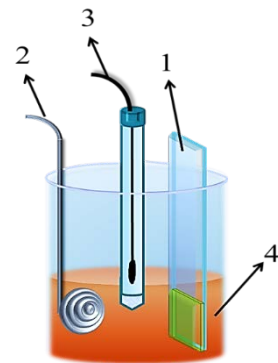
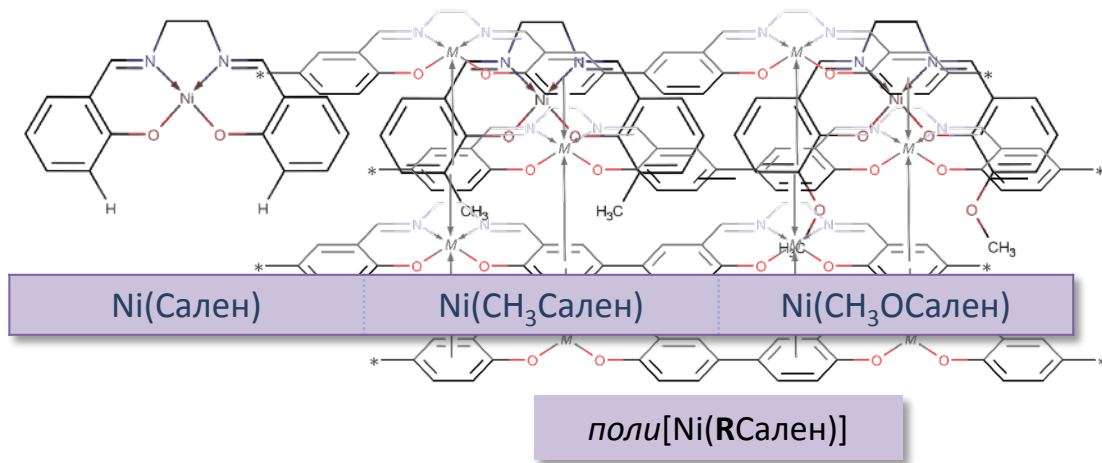
Vereshchagin, A. A.; Vlasov, P. S.; Konev, A. S.; Yang, P.; Grechishnikova, G. A.; Levin, O. V., Novel highly conductive cathode material based on stable-radical organic framework and polymerized nickel complex for electrochemical energy storage devices.

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

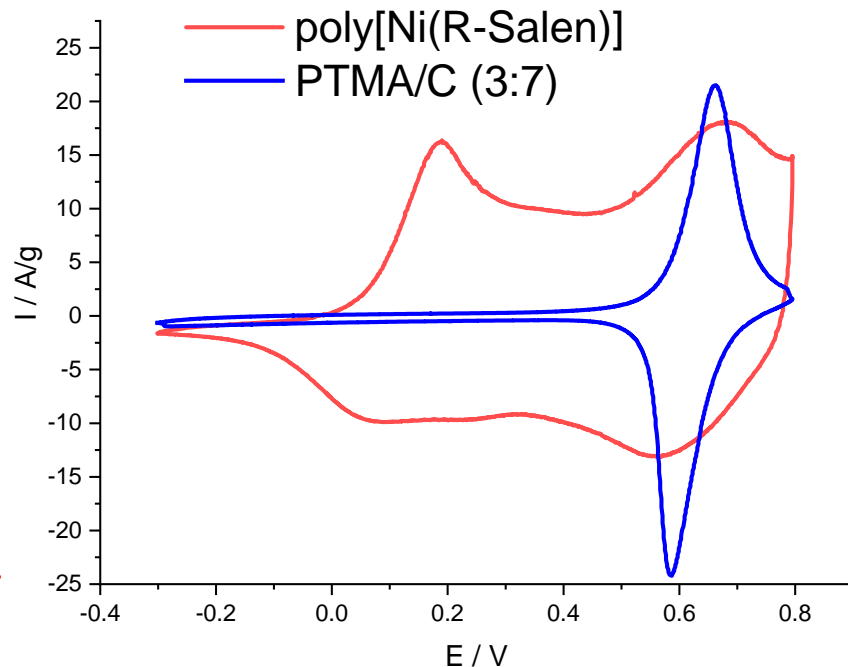
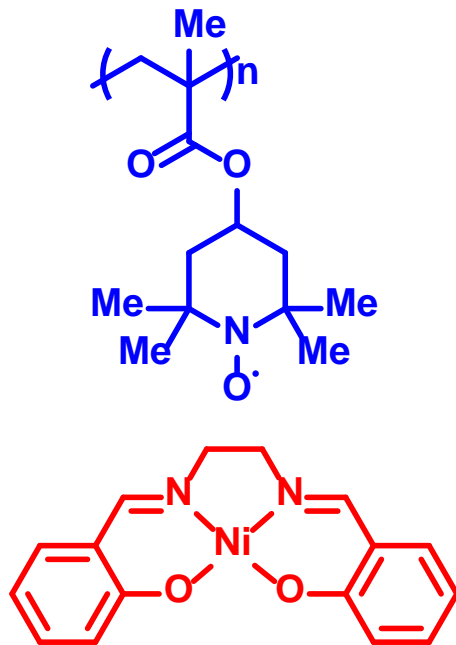
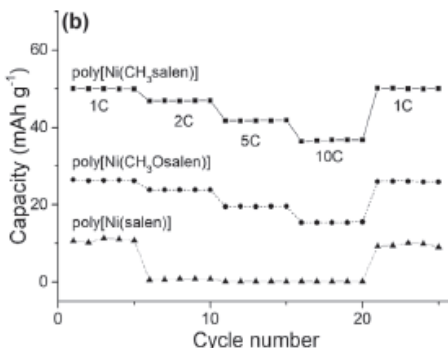
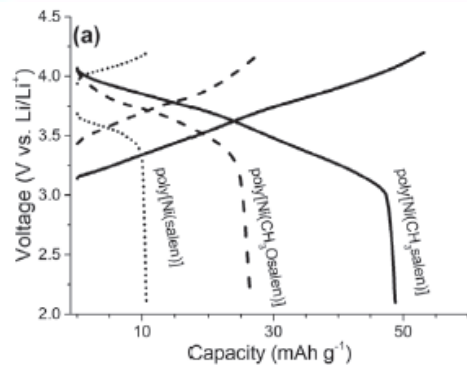
# Проводящий каркас



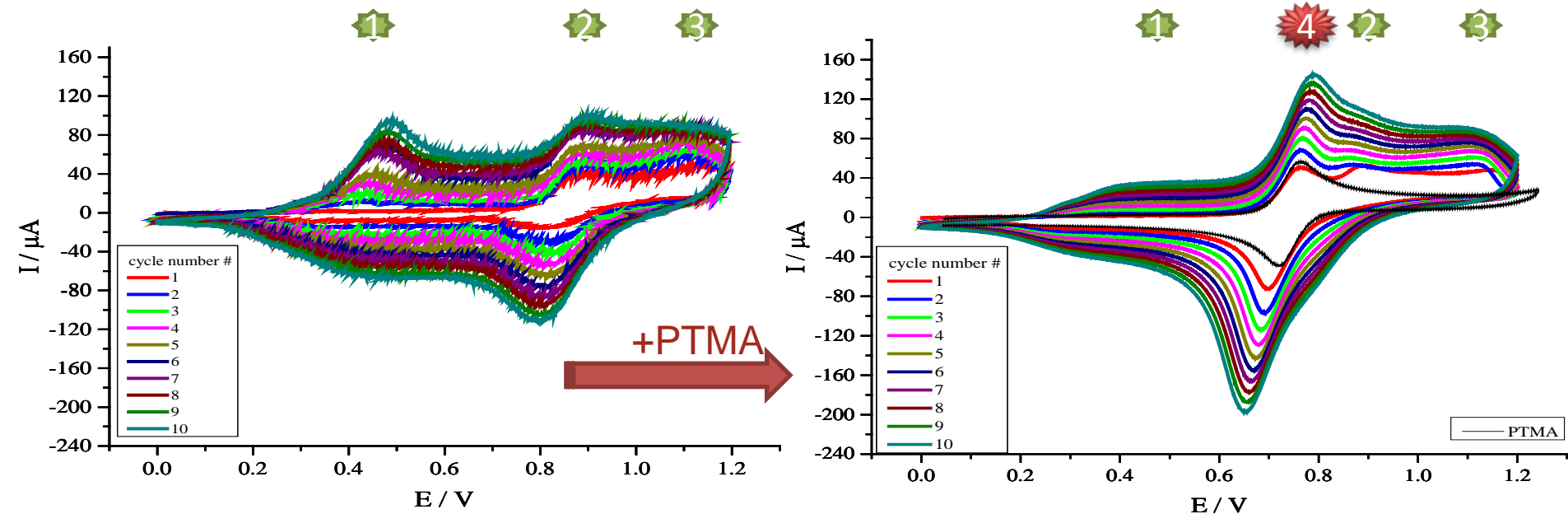
# Проводящий каркас



# Сален vs ПТМА



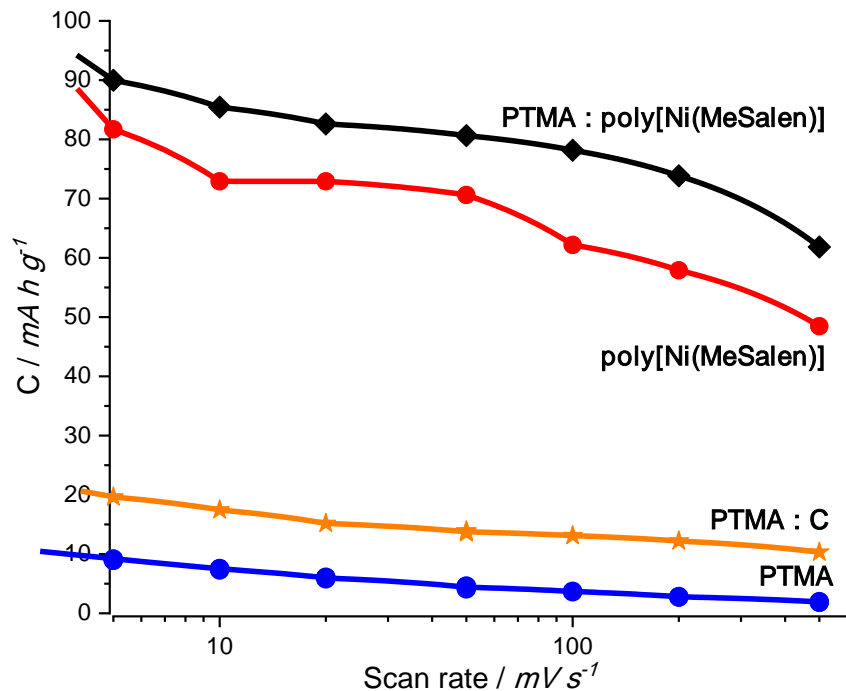
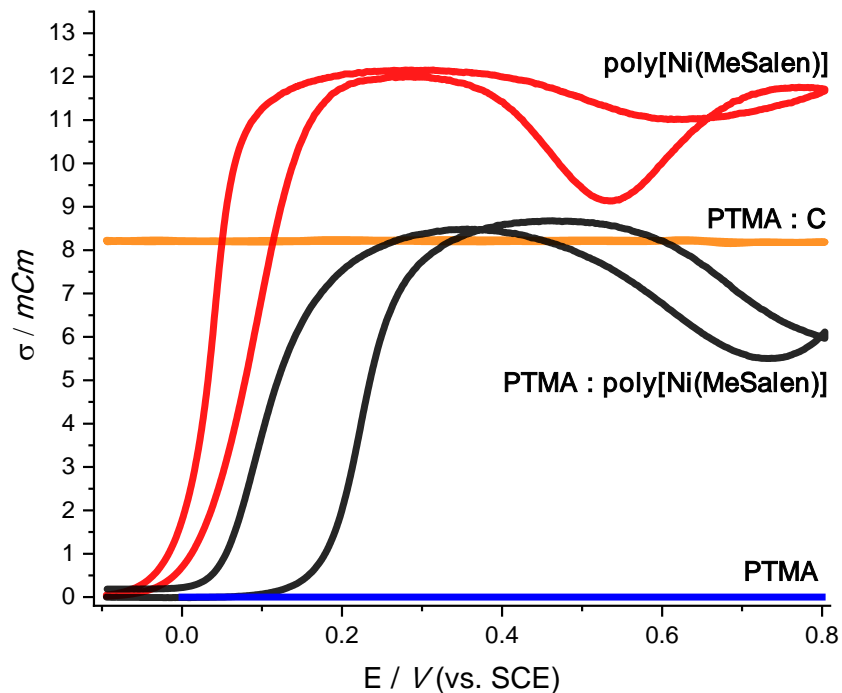
# Синтез композитного материала



Синтез композитного материала Сален:ПТМА электрополимеризацией



# Эффективность композитного материала

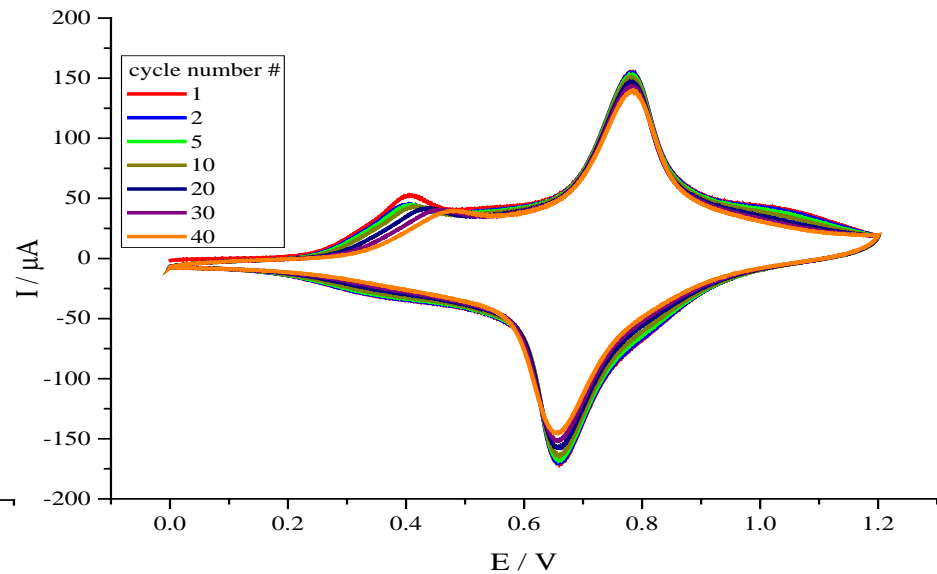
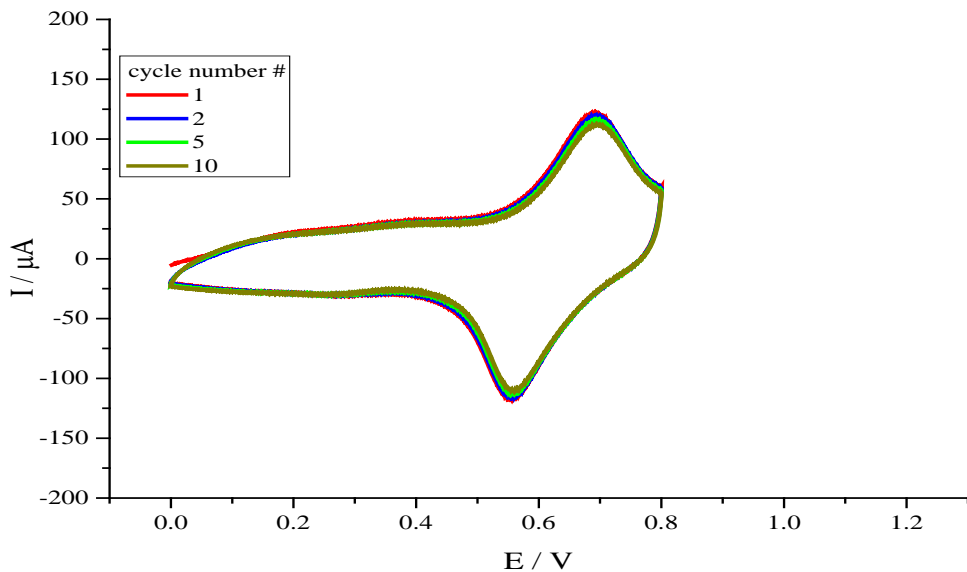


# Стабильность композитного материала

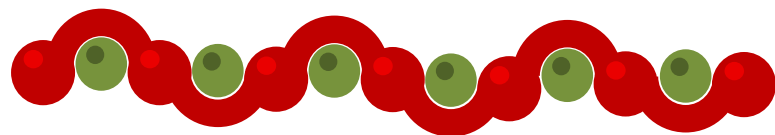


0.1 M LiClO<sub>4</sub> в AN

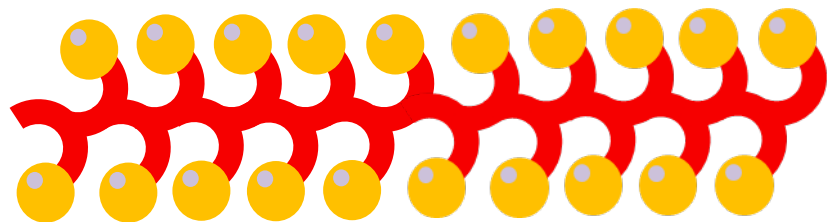
0.1 M LiClO<sub>4</sub> в H<sub>2</sub>O



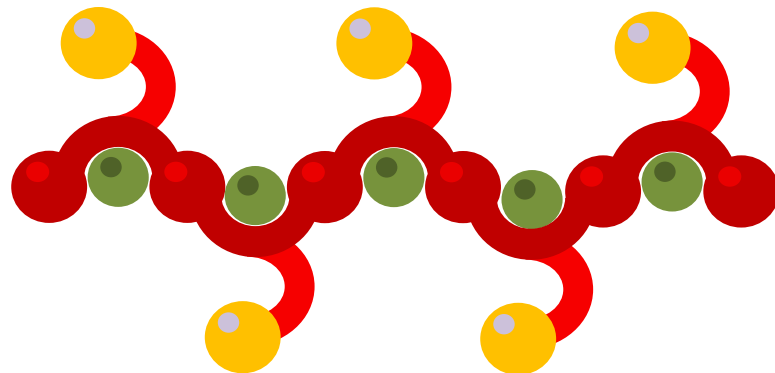
# Молекулярный дизайн полимера



Проводящий полимер

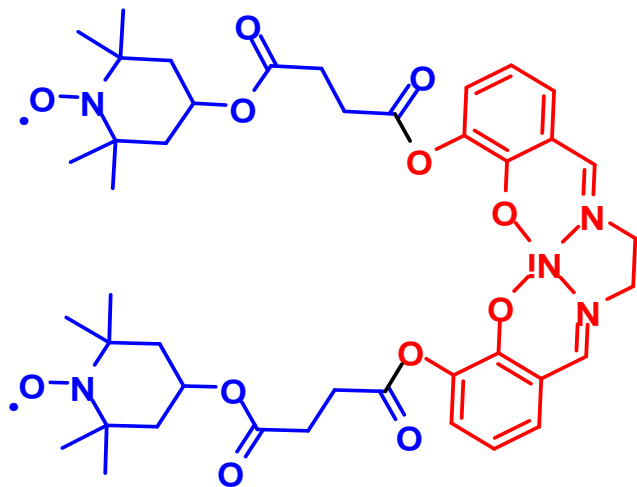


Редокс-полимер



Композитный полимер

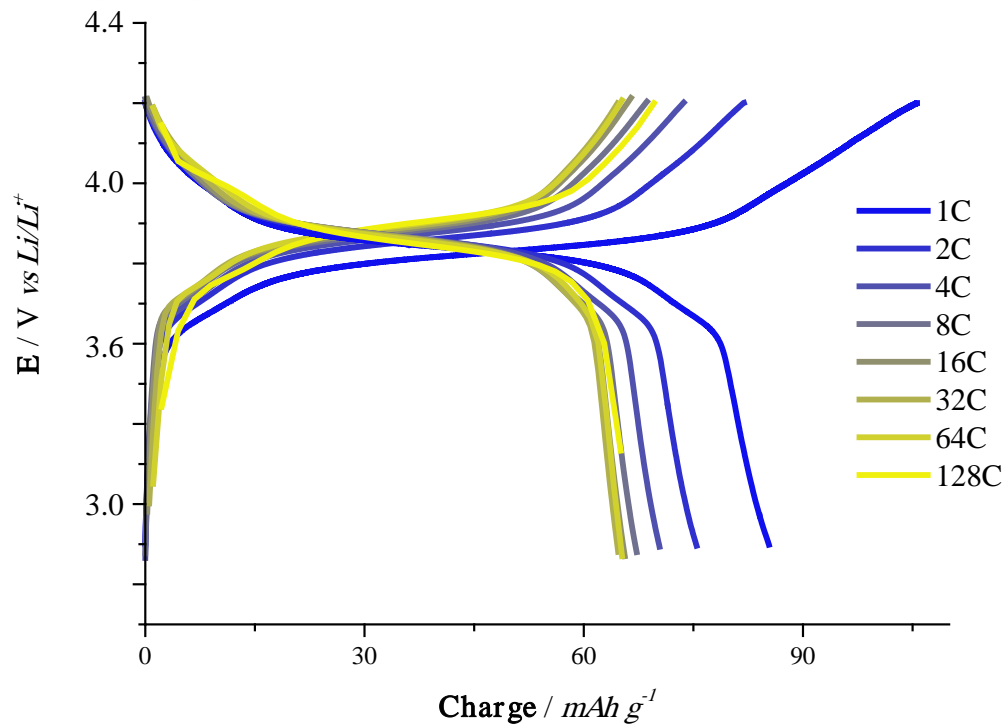
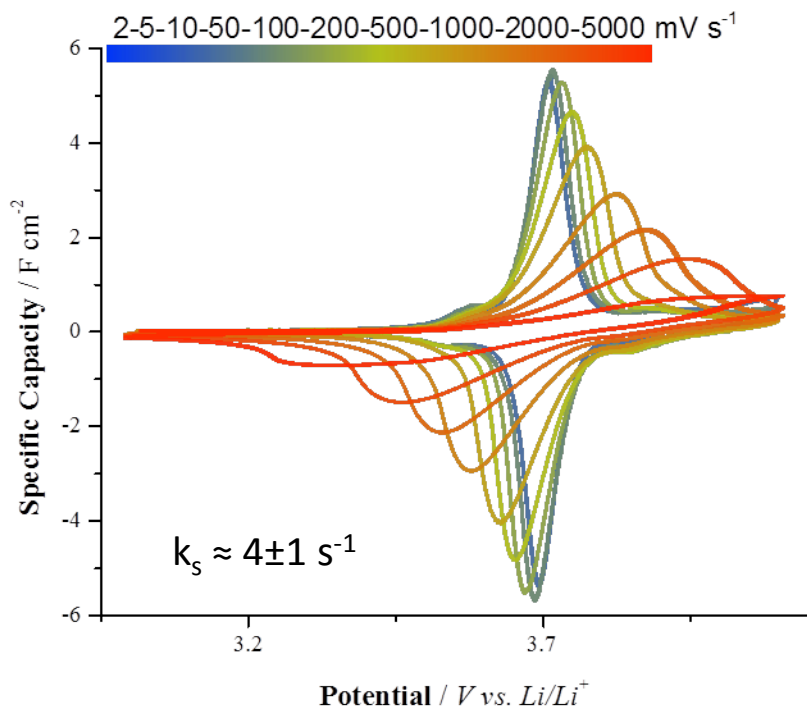
# Дизайн звена



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.

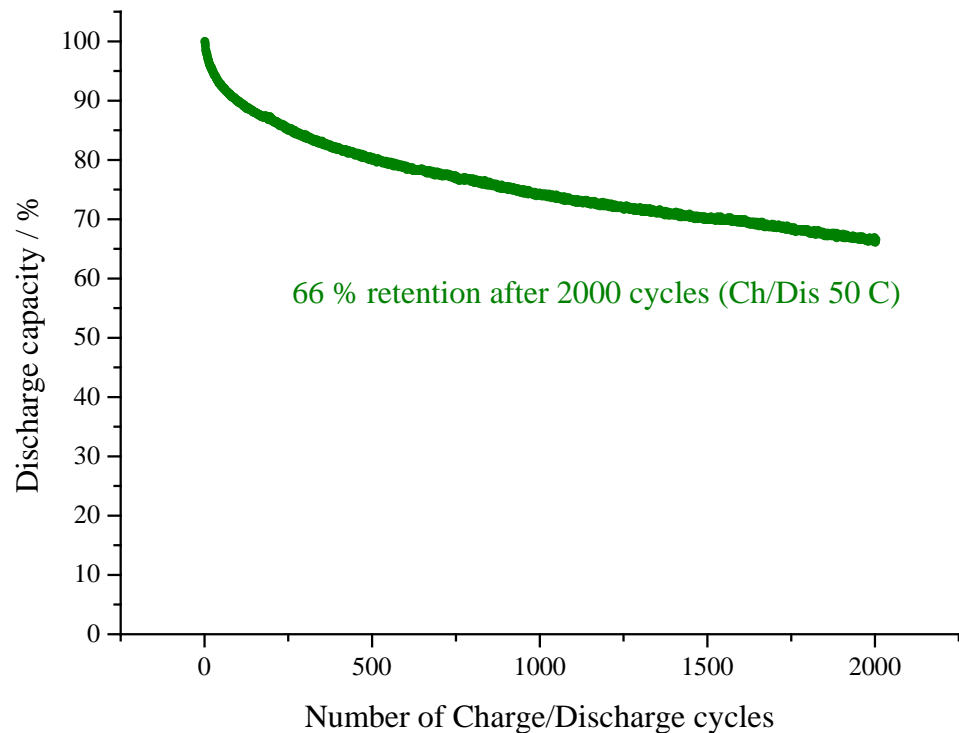
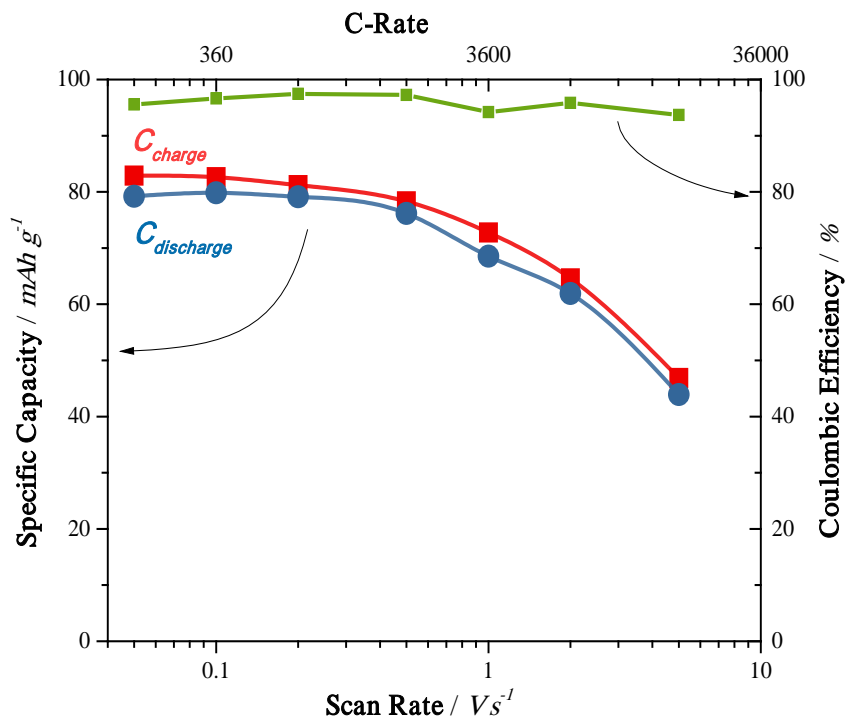


# Заряд-разряд в макетах аккумуляторов

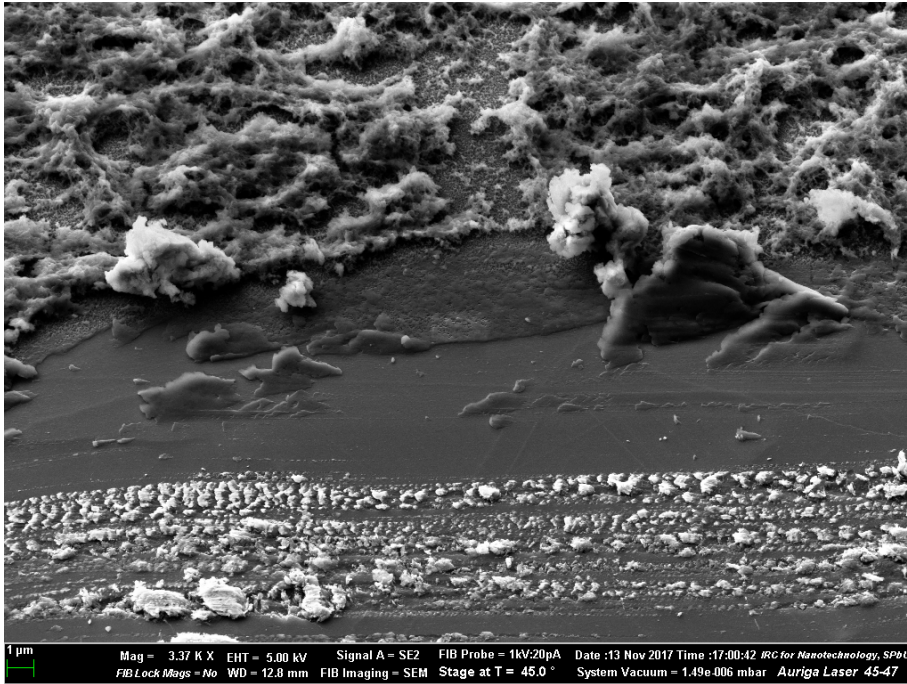


1 C = 100 mA/g

# Высокие мощностные характеристики



# Параметры, определяющие работоспособность при низких температурах



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

-Пористая структура

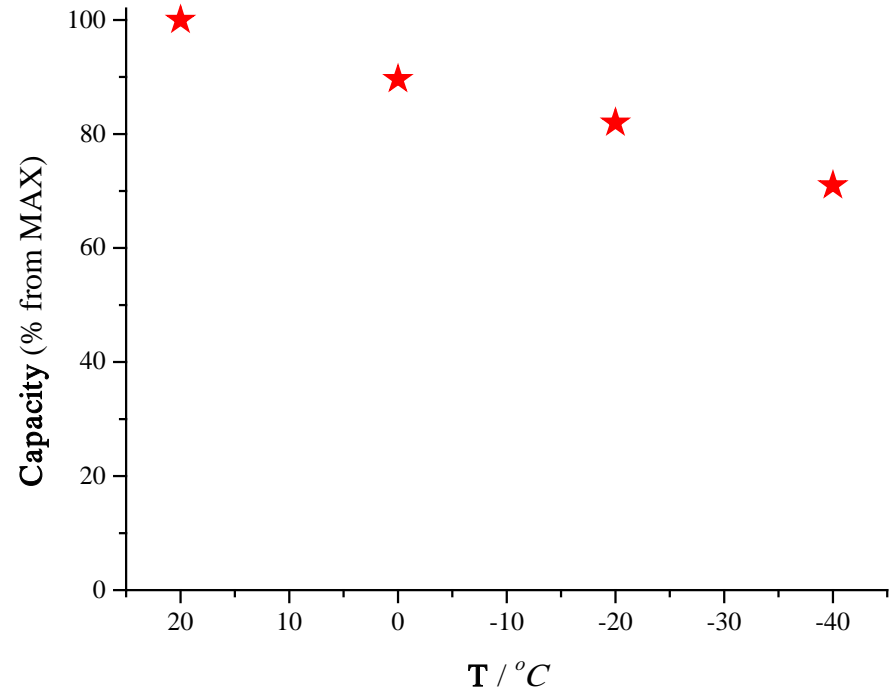
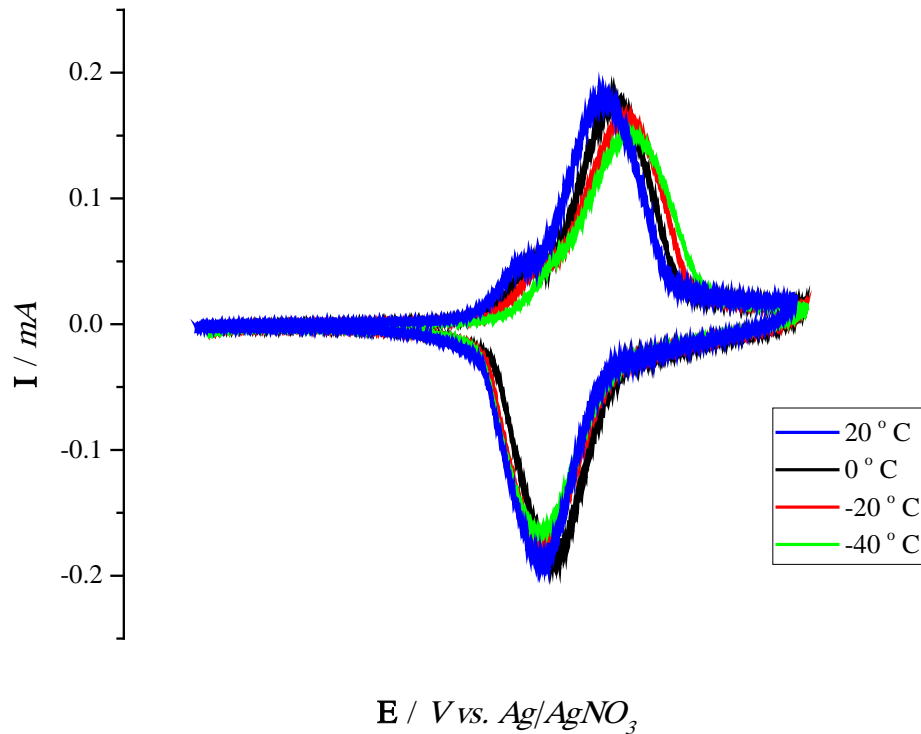


- Интеркаляция ионов без десольватации,

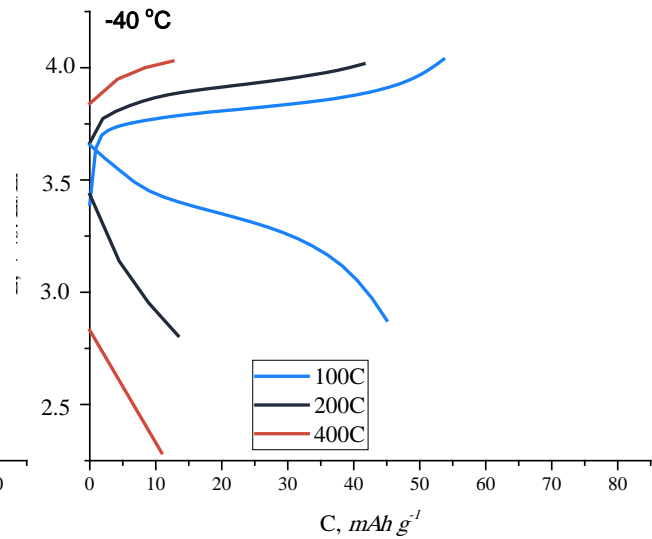
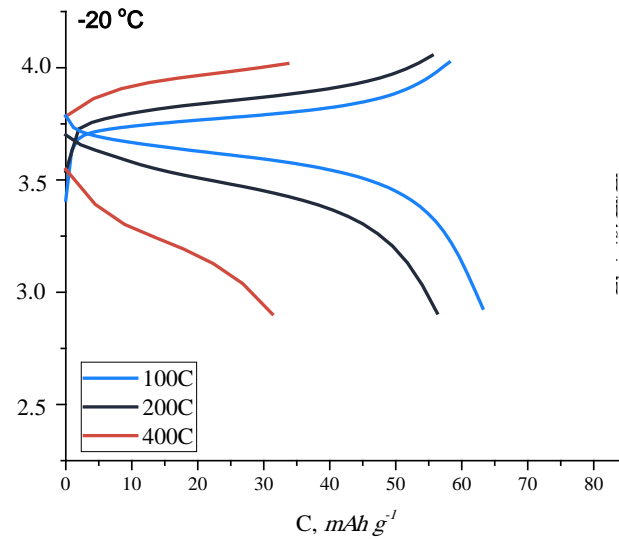
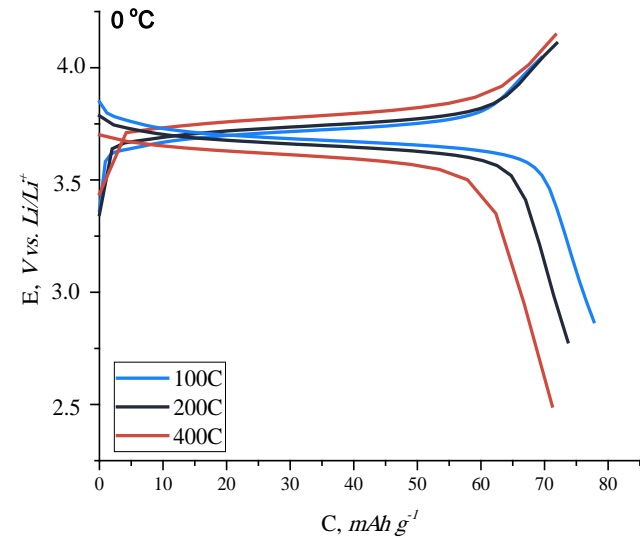
- Высокая подвижность ионов,

- Высокая электропроводность

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



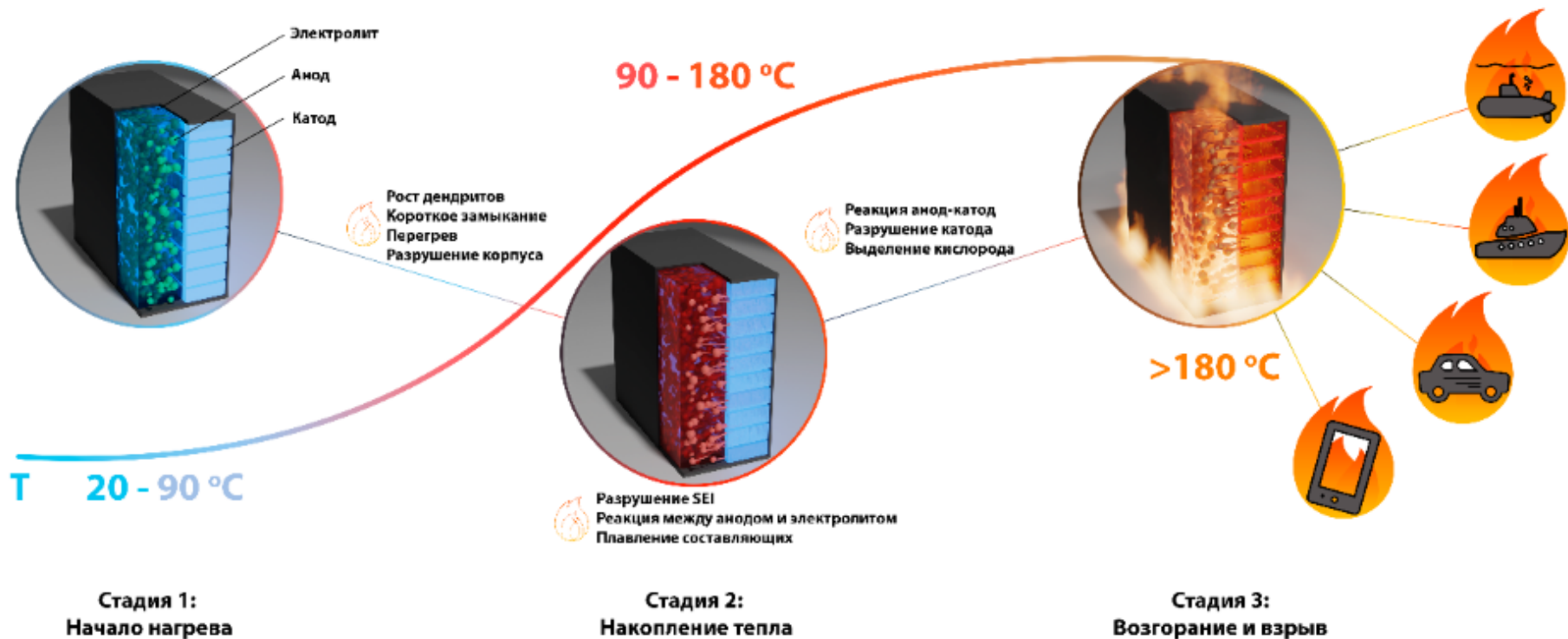






## Направление 2: Вспомогательные Материалы

# Повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов





# Механизм Защиты

Механизм положительно температурного коэффициента

Механизм активации потенциалом

Смесь веществ с положительным температурным коэффициентом

Проводящие полимеры

Проводящие полимеры

Активный материал батареи  
Защитный материал  
Электрод

Сопrotивление (Ом)  
Температура (°C)

— С защитным слоем  
— Стандартная батарея

Влияние защитных добавок

Активный материал батареи  
Заряд-компенсирующий ион  
Защитный материал  
Электрод

Сопrotивление (Ом)  
Температура (°C)

— С защитным слоем  
— Стандартная батарея

Влияние защитных добавок

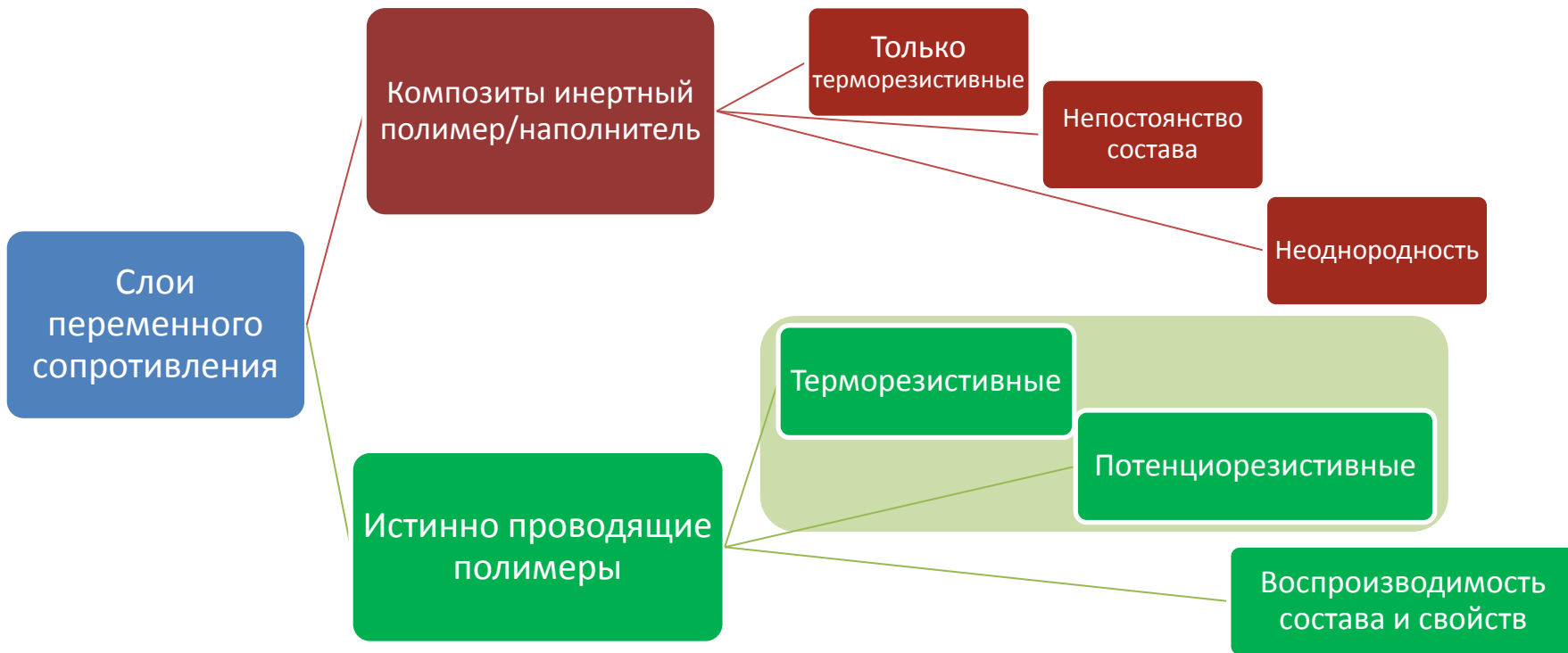
Расстояние  
Активный материал батареи  
Защитный материал  
Электрод

Потенциал (В)  
Сопrotивление (Ом)  
Напряжение (В)

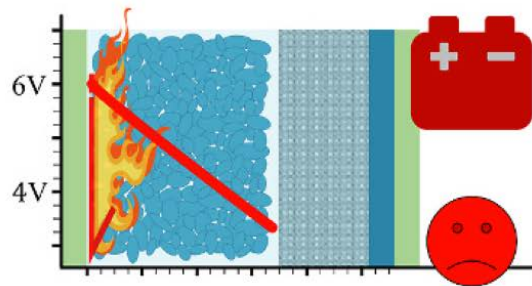
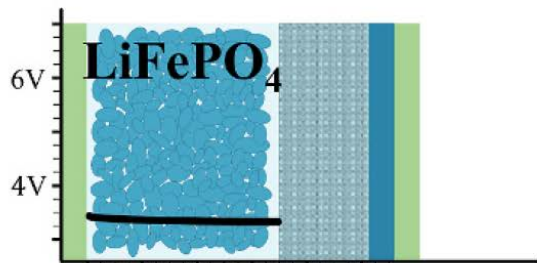
— электроактивное окно

Предел измерения

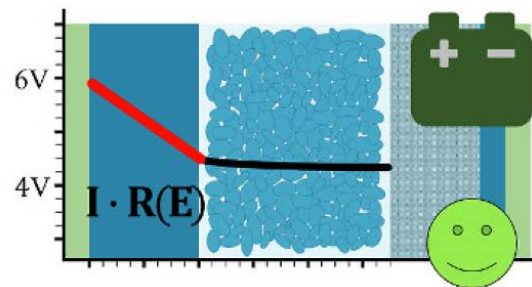
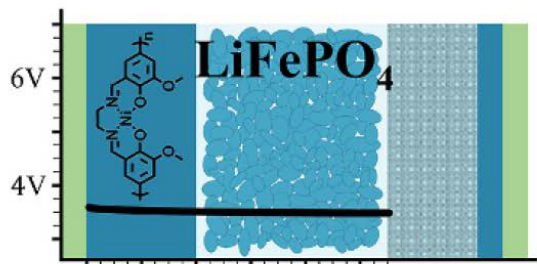
# Повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов



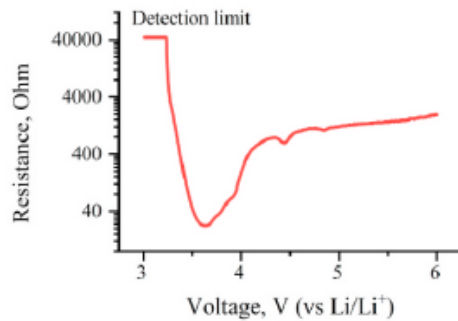
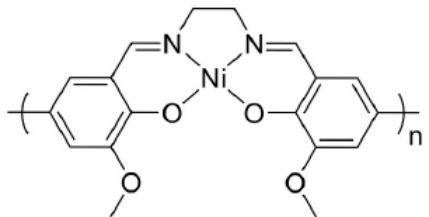
# Повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов



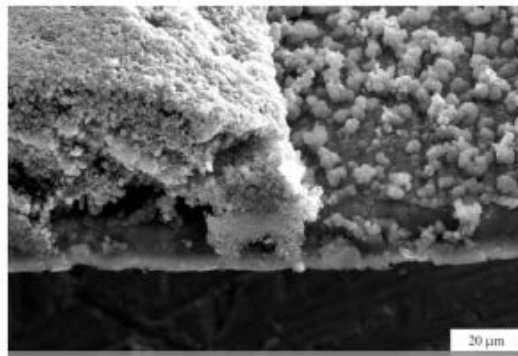
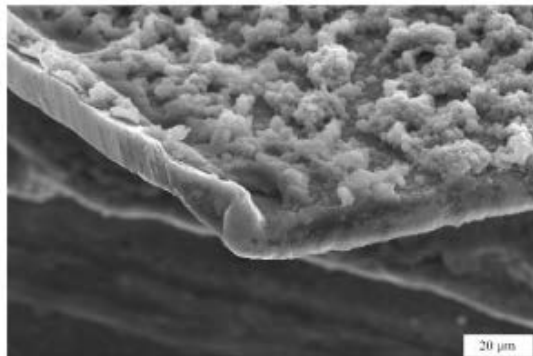
Overcharge



# 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

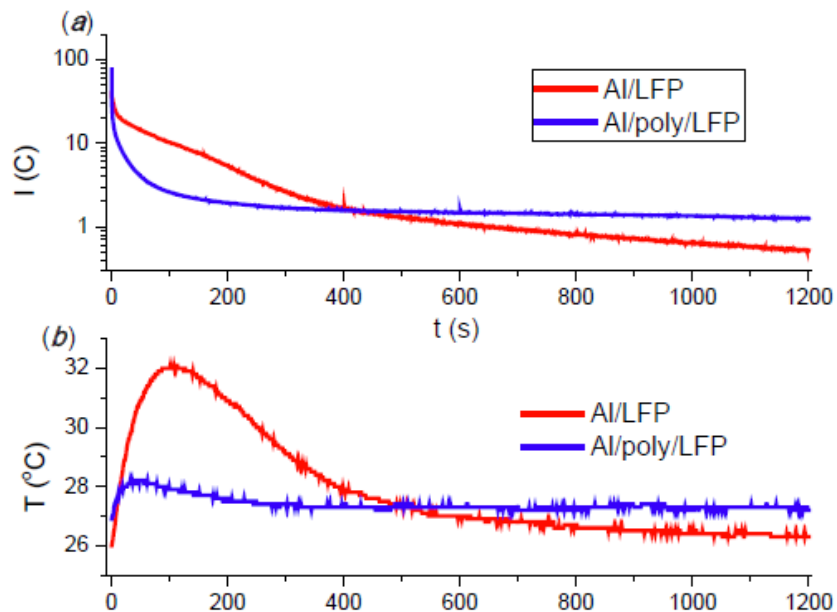




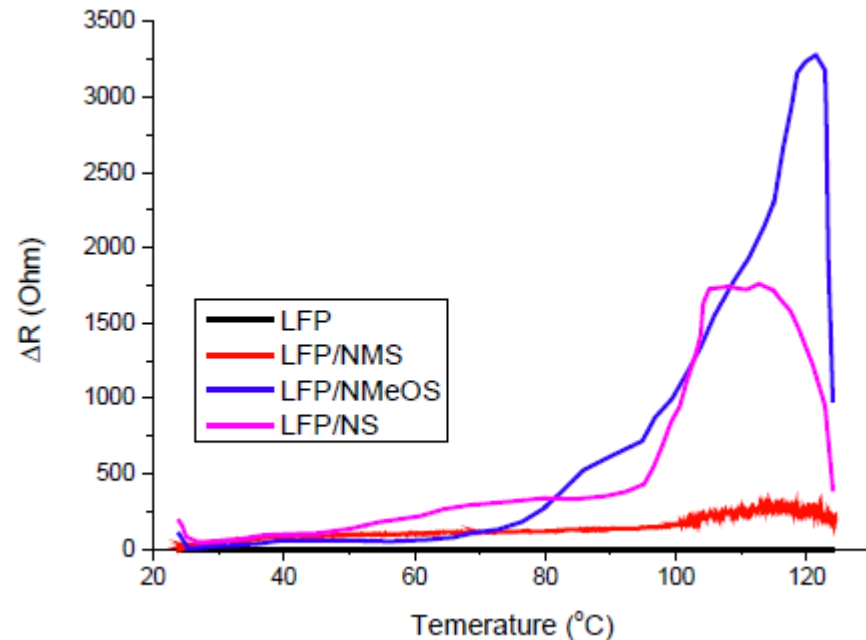
# Повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов



Развитие проекта – защита от короткого замыкания



Развитие проекта – защита от перегрева





---

Спасибо за внимание