

# Направленный дизайн органических материалов для электрохимической энергетики

DESIGN OF ORGANIC MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE

# Oleg V. Levin, Saint Petersburg State University, 2017

#### Органические электродные материалы для электрохимической энергетики?



2 10/26/2017 11:27 AM



#### Химические источники тока: логика развития



**3** 10/26/2017 11:27 AM

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)



#### Основные параметры ХИТ

Параметр	Формула	Что определяет
ЭДС	$E = -\frac{\Delta G}{nF}$	Изменение энергии Гиббса
Мощность <i>Р,</i> удельная мощность Р <sub>уд</sub>	P = UJ [Вт] $P_{y\partial} = \frac{UJ}{m}$ [Вт/кг]	Скорость заряда/разряда
Ёмкость <i>Q,</i> удельная емкость Q <sub>уд</sub>	$Q = \int_{0}^{t} Jdt \le \frac{nFm}{M} \qquad [Kn]$ $Q_{y0} = \frac{\int_{0}^{t} Jdt}{m} \le \frac{nF}{M} \qquad [Kn/r]$	Запасенное количество электричества
Энергия <i>W,</i> удельная энергия W <sub>уд</sub>	$W = \int_{0}^{t} JUdt \le \frac{nFm}{M} E \qquad [Дж]$ $W_{yo} = \frac{\int_{0}^{t} JUdt}{m} \le \frac{nF}{M} E \ [Дж/r]$	Запасенное количество энергии

 $v_1 \text{Red}_1 + v_2 \text{Ox}_2 \rightarrow v'_1 \text{Ox}_1 + v'_2 \text{Red}_2$ ,  $\Delta G^0$  $v_1 \operatorname{Red}_1 - \operatorname{ne}^- \rightarrow v'_1 \operatorname{Ox}_1$  $v_2 Ox_2 + ne^- \rightarrow v'_2 Red_2$ 



**4** 10/26/2017 11:27 AM



#### Неорганические электродные материалы



5 10/26/2017 11:27 AM



#### Неорганические электродные материалы

•Смешанные оксиды •Соли •Углерод •Простые вещества



6 10/26/2017 11:27 AM

Nature Communications 7, Article number: 12647 (2016) Spbu.ru



#### Тенденции развития технологий



**7** 10/26/2017 11:27 AM

#### Потребность в новом классе электродных материалов

Высокотемпературный синтез
Токсичность
Трудности при переработке
Твёрдые, хрупкие, ...
Ограниченность запасов сырья
Достигнут теоретический предел ёмкости



ChemSusChem 2008, 1, 348 - 355

8 10/26/2017 11:27 AM



#### 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

#### **9** 10/26/2017 11:27 AM



#### Хорошо забытое старое?



# Органические электродные материалы



A⁻





## Конфигурации батарей



•Соответствие катода и анода

•Достаточно большое ЭДС

•Внимание к исходным состояниям и механизмам допирования





#### Потенциальные электродные материалы

13 13 AM



#### Органические электродные материалы - цифры



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





### Требования к электродным материалам







#### Специфика материалов различных типов





#### Системы с сопряженными л-связями

•Высокая электронная проводимость



1/ 17 AM

# •Перенос заряда по системе сопряженных связей







#### Системы с сопряженными π-связями, «проводящие полимеры»



18 10/26/2017 11:27 AM

- + 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



#### «проводящие полимеры» - задачи





#### Специфика материалов различных типов





# Несопряженные (редокс) полимеры



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

#### 21 10/26/2017 11:27 AM



#### Органические сульфиды

 $-(SRS)-_{n}+ 2ne^{-} + 2nLi^{+} \leftrightarrow nLiSRSLi$ 



- + Двухэлектронный процесс высокая ёмкость
- + Допирование ионами металла
- Медленная кинетика реакции
- Растворимость в электролите
- Низкая электронная проводимость





# Модификация сульфидов

Регулировка потенциала введением функциональных групп



Снижение энергии активации реакции и растворимости: боковая цепь





# Специфика материалов различных типов

				17857 332 34-344
	Conjugated hydrocarbon	$-\left(R\right)_{n}^{x^{*}}  -\left(R\right)_{n}^{y^{*}}  -\left(R\right)_{n}^{y^{*}}$	$(\sim)_n (\sim)_n$ PAc PPP	
	Conjugated amine	<sup>R</sup> , <sup>†</sup> , <sup>R</sup> , → <sup>R</sup> , N <sup>, R</sup> H H	(	
	Conjugated thioether	R-Š-R <del>≺ →</del> R-S-R	$( \begin{array}{c} (S_{n}) \\ (S_{n})$	Полимеры с
	Organodisulfide	R-\$-\$-R <del>- →</del> R-\$"+"\$-R	$(s \land s \land s)_n s \land s $	нитроксильными радикалами:
	Thioether (4e)	O O R-S-R ← → R-S-R ← → R-S-R Ö	PDMcT PDTTA	скорость и обратимость
	Nitroxyl radical	$\stackrel{R, *, R}{\stackrel{N}{}_{i}} \xrightarrow{R} \stackrel{R, N, R}{_{i}} \xrightarrow{R} \stackrel{R, N, R}{_{i}} \xrightarrow{N} \stackrel{R}{_{i}}$	$\begin{array}{c} PEDOT \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	
24	Conjugated carbonyl	$R \xrightarrow{R} R \xrightarrow{\bar{O}} R$		spbu.ru
			AQ NTCDA	



#### Нитроксильные радикалы



- + Обратимый процесс –
  высокая стабильность
  + Очень быстрая кинетика
- Высокий молекулярный вес низкая ёмкость
- Низкая электронная проводимость



#### Нитроксильные радикалы - задачи

# •Увеличение удельной ёмкости — снижение молекулярной массы



26	Nishide and Suga, The Electrochemical Society Interface • Winter 2005	spbu.ru
----	---	---------



#### Нитроксильные радикалы - задачи

#### •Увеличение проводимости – создание композитных материалов



SEM images of PTMA-carbon composite electrode made by (a) liquid-solid and (b) solid-solid mixing methods.

До 70 % инертных компонентов!



Chem. Rev. 2016, 116, 9438–9484 spbu.ru



## Специфика материалов различных типов

Conjuş	gated hydrocarbon	$-\left(R\right)_{n}^{x*}  -\left(R\right)_{n}  -\left(R\right)_{n}^{y}$	$(\sim)_n (\sim)_n$	
Conjuį	gated amine	<sup>R</sup> `Ń <sup>, R</sup> → <sup>R</sup> `N′ <sup>R</sup> H H	$( \xrightarrow{H}_{PAn} \xrightarrow{H}_{PPy} \xrightarrow{H}_{n}$	
Conjuş	gated thioether	R−Š−R <del>≺−−►</del> R−S−R	$( \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	
Organo	odisulfide	R-\$-\$-R <del>-→</del> R-S <sup>=</sup> + <sup>=</sup> S-R	$(s < s > s)_n$ $s < s < s < s < s < s < s < s < s < s $	Полимеры с хиноидными
Thioet	her (4e)	0 0 R-S-R→R-S-R→R-S-R Ö	PDMcT PDTTA	группами: высокая ёмкость
Nitroxy	/l radical		$\begin{array}{c} \begin{array}{c} R \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ $	
28 Conjuş	gated carbonyl	$R \xrightarrow{O} R \xrightarrow{\overline{O}} R \xrightarrow{\overline{O}} R$		spbu.ru

## Хиноидные структуры





- + Могут допироваться катионами металла
- + Многоэлектронные процессы
- (высокая ёмкость)
- + Хорошая кинетика
- Низкий редокс потенциал
- Низкая электронная
   проводимость





#### Хиноидные структуры - задачи



•Иммобилизация на полимерной цепи
•Модификация структуры с целью изменения редокспотенциала
•Создание композитов с высокой электронной проводимостью



## Другие электродные материалы

backbone	structure	polymerization method	disc [\	charge voltage V]; <sup>«</sup> counter electrode	initial discharge capacity [Ah kg <sup>-1</sup> ]	current (density)	cycling stability (loss)	cycle no.	e									
	{∽}},	electropolym.	s	3.5-1.0; Li	115 (20th cycle)	10 A kg <sup>-1</sup>	-	-	h				_					
carbazole)	() N	purchased	s	4.6-3.4; Li	ca. 120 (125 highest) <sup>b</sup>	20 A kg <sup>-1</sup>	6%	50		poly v (tripyridinio-		electropolym.	pp	1.5/1.1;	165	60C	20%	2000
poly(triphenylamine)		oxid. polym. (FeCl <sub>3</sub> )	s	4.2-3.6; Li	91	20C	8%	1000	0 Telacon	mesitylene)				TEMPO				
Ś					-					poly(viologen pyrrol)	(H2C/6-N, N-CH3	electropolym.	р	1.0; PPy[ABTS]	16	1 A m <sup>-2</sup>	30%	100
poly(tris(4-(2-thienyl) phenyl)amine)	Ph Ph S <sup>Ph<sup>N</sup>Ph-S</sup>	oxid. polym. (FeCl <sub>3</sub> )	s	4.2-3.5; Li	129	20 A kg <sup>-1</sup>	9%	50		poly(vinylferrocene)	Fe to the second	FRP (AIBN)	р	3.2; Li	105	200 A kg <sup>-1</sup>	5%	300
poly(4-cyano triphenylamine)		oxid. polym. (FeCl <sub>3</sub> )	s	4.0-3.7; Li	75 (80 highest) <sup>b</sup>	40 A kg <sup>-1</sup>	0%	150	- Como	poly (fluorenylethynylene ferrocene)		Sonogashira cross-coupling	р	3.4; Li	52	5C	10%	100

#### 31 Chem. Rev. 2016, 116, 9438–9484



spbu.ru

### Время собирать блоки



Comparison of the comprehensive electrochemical performance between different types of organic electrode materials.

•Накоплена огромная база данных по редокс-активным функциональным группам

•Ни один из известных классов органических электродных материалов не обладает преимуществом по всем эксплуатационным параметром
•Органические материалы можно комбинировать

32 10/26/2017 11:27 AM Energy Environ. Sci., 2013, 6, 2280–2301



33 10/26/2017 11:27 AM

#### •Увеличение ёмкости





•Увеличение скорости заряда-разряда



**79** (2,3-endo, exo)

80 (2,3-endo, endo)









**81** (2,3-endo, endo) 82 (2,3-exo, exo)

#### Кинетика



**83** (2,3-endo, endo) 84 (2,3-exo, exo)





85

**87** r = 1, 3



86

89

NH HI

Ионный транспорт





•Изменение редокс-потенциала





•Увеличение стабильности, снижение растворимости



103 R = Et or Ac, R' = TEMPO or PROXY





Adv. Energy Mater. 2012, 2, 742–769





# Всё и сразу?

#### •Использовать вместо инертных активные строительные блоки







# Всё и сразу?

#### •Функционализация проводящих полимеров



#### Задачи: соответствие редокс-потенциала зоне проводимости



40 R.B. Araujo, A. Banerjee, P. Panigrahi, L. Yang, M. Strømme, M. Sjödin, C.M. Araujo, R. Ahuja, *J. Mater. Chem. A*, 5 (**2017**) 4430-4454 Spbu.ru



#### Задачи: изучение эффектов от взаимодействия



#### Задача, о которой не говорят: «правильное» допирование



Anode Electrolyte Cathode (Reduction State) (Constant Concentration) (Oxidation State)



Anode Electrolyte Cathode (Oxidation State) (Constant Concentration) (Reduction State)



Anode Electrolyte Cathode (Reduction State) (Increasing Concentration) (Oxidation State)



Anode Electrolyte Cathode (Oxidation State) (Decreasing Concentration) (Reduction State)





42 C. Karlsson, H. Huang, M. Strømme, A. Gogoll, M. Sjödin, *RSC Adv.*, 5 (**2015**) 11309-11316



СПБГУ: научная группа материалов для электрохимической энергетики на базе металл-органических полимеров







#### **Polymeric Salen-type complexes**

25 -

20 -

15 -

10 -5 -

0 -

-5 ·

-15 -

-25 -

-0.4

-0.2

0.0

I/Ag

poly[Ni(R-Salen)]

PTMA/C (3:7)

**TEMPO/TEMPO+** 

0.8

#### Benefits for energy storage:

- electron and ion conductivity,
- high capacity,
- structural variability,
- availability,
- scalable production.

Maximum value of  $D_{ef}$ , cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>

poly[(NiSalen)]	$1.1  imes 10^{-8}$
poly[Ni(Salphen)]	$\textbf{4.3}\times\textbf{10}^{-7}$
poly[Ni(Saltmen)]	$3.6  imes 10^{-7}$
poly[Ni(CH <sub>3</sub> OSalen)]	$4.9\times 10^{-8}$
poly[Ni(CH <sub>3</sub> OSalphen)]	$7.2  imes 10^{-8}$
poly[Ni(CH <sub>3</sub> OSaltmen)]	$7.5  imes 10^{-8}$

E. V. Alekseeva, I. A. Chepurnaya, V. V. Malev, A. M. Timonov, O. V. Levin: Electrochimica Acta 225 (2017) 378–391

# the the

0.2

E/V

V. V. Sizov, M. V. Novozhilova, E. V. Alekseeva, M. P. Karushev, A. M. Timonov, S. N. Eliseeva, A. A. Vanin, V. V. Malev, O. V. Levin: Journal of Solid State Electrochemistry 02/2015; 19(2)., 45

0.4

0.6





#### Saint Petersburg State University www.spbu.ru

#### 3,3'- [Ni(Salen)] derivative – PTMA layer-by-layer composite





#### Chemical oxidation of Ni-Salen-type complexes and mixing with PTMA

How to produce better mixture of the [Ni(R-Salen)] polymers and PTMA? *the chemical oxidation?* 





Saint Petersburg State University

www.spbu.ru

#### Chemical oxidation of Ni-Salen-type complexes and mixing with PTMA



Chemically prepared poly[Ni(R-Salen)] has lower capacity than electrochemical one; however it can be used as conductive additive for PTMA. Specific capacity of composite is higher than capacity of each component, but lower than capacity of electrochemically prepared poly[Ni(R-Salen)].



#### **Electrochemical polymerization of** [Ni(Rsalen)] in PTMA-containing solution









#### **Molecular design**

#### 0.1 M LiClO<sub>4</sub> in AN, 50 mV/s





#### Bonus: катионное допирование





Saint Petersburg State University www.spbu.ru

#### Bonus: катионное допирование



#### НАУЧНАЯ ГРУППА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ НА БАЗЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

•A.A. Vereshchagin, V. Sizov, P. Vlasov, E.V. Alekseeva, A.S. Konev, O.V. Levin, *Water-stable [Ni(salen)]-type electrode material based on phenylazosubstituted salicylic aldehyde imine ligand*, New J. Chem., (2017) <u>http://dx.doi.org/10.1039/c7nj03526h</u>

•S.N. Eliseeva, E.V. Alekseeva, A.A. Vereshchagin, A.I. Volkov, P.S. Vlasov, A.S. Konev, O.V. Levin, *Nickel-Salen Type Polymers as Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, Macromolecular Chemistry and Physics, (2017) 1700361, <u>http://dx.doi.org/10.1002/macp.201700361</u>

•Elena V. Alekseeva, Irina A. Chepurnaya, Valery V. Malev, Aleksander M. Timonov, Oleg V. Levin: Polymeric nickel complexes with salen-type ligands for modification of supercapacitor electrodes: impedance studies of charge transfer and storage properties. Electrochimica Acta 01/2017; 225., DOI:10.1016/j.electacta.2016.12.135

•M.V. Novozhilova, E.A. Smirnova, M.P. Karushev, A.M. Timonov, V.V. Malev, O.V. Levin: Synthesis and study of catalysts of electrochemical oxygen reduction reaction based on polymer complexes of nickel and cobalt with Schiff bases. Russian Journal of Electrochemistry 12/2016; 52(12)., DOI:10.1134/S1023193516120107

•Anatoliy Vereshchagin, Vladimir Sizov, Mikhail Verjuzhskij, Siarhei Hrom, Alexey Volkov, Julia S. Danilova, Maria Novozhilova, Aatto Laaksonen, Oleg V. Levin: *Interaction of amines with electrodes modified by polymeric complexes of Ni with salen-type ligands*. DOI:10.1016/j.electacta.2016.06.087

•D.V. Anischenko, O.V. Levin, V.V. Malev: *Quasi-equilibrium voltammetric curves of polaron-conducting polymer films*. DOI:10.1016/j.electacta.2015.11.044

•O.V. Levin, S.N. Eliseeva, E.V. Alekseeva, E.G. Tolstopjatova, V.V. Kondratiev: *Composite LiFePO4/poly-3,4-ethylenedioxythiophene Cathode for Lithium-Ion Batteries with Low Content of Non-Electroactive Components*. International journal of electrochemical science 10/2015; 10(10).

•S.N. Eliseeva, O.V. Levin, E.G. Tolstopjatova, E.V. Alekseeva, R.V. Apraksin, V.V. Kondratiev: *New functional conducting poly-3,4-ethylenedioxythiopene:polystyrene sulfonate/carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of LiFePO4-based cathode materials*. Materials Letters 08/2015; 161., DOI:10.1016/j.matlet.2015.08.078

•Vladimir V. Sizov, Maria V. Novozhilova, Elena V. Alekseeva, Mikhail P. Karushev, Aleksander M. Timonov, Svetlana N. Eliseeva, Aleksandr A. Vanin, Valery V. Malev, Oleg V. Levin: *Redox transformations in electroactive polymer films derived from complexes of nickel with SalEn-type ligands: computational, EQCM, and spectroelectrochemical study.* Journal of Solid State Electrochemistry 02/2015; 19(2)., DOI:10.1007/s10008-014-2619-4 •Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 16-13-00038)

•Автор выражает благодарность Научному парку СПбГУ

•И, конечно, всем своим коллегам, которые сделали возможной работу над проектом



Санкт-Петербургский государственный университет