

13.3

## Новый проводящий полимер для литий-ионных аккумуляторов

© А.О. Басистая, М.П. Карушев, И.А. Чепурная, В.А. Быков, А.М. Тимонов<sup>¶</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: amtimonov@yahoo.com

Поступило в Редакцию 9 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 9 сентября 2019 г.

Принято к публикации 21 октября 2019 г.

Впервые получен электропроводящий полимерный материал на основе комплексного соединения никеля с  $N_4$ -основанием Шиффа, исследованы его электрохимические свойства и природа носителей заряда, показана принципиальная возможность использования полимера в качестве функциональной катодной добавки в литий-ионных аккумуляторах.

**Ключевые слова:** электропроводящие полимеры,  $N_4$ -основания Шиффа, полимерные комплексы никеля, литий-ионные аккумуляторы.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48949.18028

Электропроводящие полимеры рассматриваются как перспективные функциональные материалы для химических источников тока [1–3]. Они могут выступать в качестве самостоятельных электроактивных веществ (ЭАВ), запасающих энергию, а также в качестве функциональных добавок, выполняющих вспомогательные функции — создавать электрические соединения между отдельными частицами ЭАВ, служить связующим, предотвращающим механическое разрушение электрода. Одним из основных требований к полимерным проводящим добавкам является соответствие между электрохимическими характеристиками ЭАВ и полимерного соединения. Ранее была показана работоспособность катода для литий-ионного аккумулятора на основе феррофосфата лития с полимерным комплексным соединением никеля (II) с  $N_2O_2$ -основанием Шиффа в качестве электропроводящей добавки [3], однако данный полимер не может быть использован в комбинации с так называемыми „высоковольтными“ ЭАВ [4] из-за отсутствия электроактивности при высоких положительных потенциалах.

В настоящей работе новый электропроводящий полимер был получен в виде модифицирующих слоев на инертных электродных поверхностях путем электрохимического окисления комплексного соединения никеля (II) с основанием Шиффа, содержащим четыре донорных атома азота ( $N_4$ ). Исходный мономерный комплекс 7,8,15,18-тетрагидродибензо[e,m][1,4,8,11]тетраазациклотетра-адицин-16,17-дионатоникель —  $[Ni(Oxalyl)]$  — был синтезирован по методике, описанной ранее [5]; его формула приведена на рис. 1.

Синтез полимерного слоя поли- $[Ni(Oxalyl)]$  осуществлялся на поверхности платинового электрода ( $1.37 \text{ cm}^2$ ), нанесенного на кварцевый пьезокристалл электрохимических кварцевых микровесов QCM 100, в режиме циклического изменения потенциала со скоростью  $50 \text{ mV/s}$  в растворе, содержащем

$1 \cdot 10^{-3} \text{ M} [Ni(Oxalyl)]$  и  $0.1 \text{ M LiBF}_4$  в смеси растворителей этиленкарбонат–диэтилкарбонат (ЭК–ДЭК, 1:1 по объему), в диапазоне от  $-0.3$  до  $1.4 \text{ V}$  (количество циклов 9). Здесь и далее потенциалы приведены относительно неводного электрода сравнения MF-2062 (BASi, США) —  $0.005 \text{ M Ag}^+/\text{Ag}$  в  $0.1 \text{ M (Et}_4\text{N)BF}_4$ /ацетонитрил. Возрастание токов вольтамперограмм (рис. 2, a) и массы электрода (рис. 2, b) от цикла к циклу свидетельствует о формировании полимера поли- $[Ni(Oxalyl)]$  и последовательном увеличении его количества на поверхности электрода в результате процесса электрохимической полимеризации.

После промывания полимер-модифицированного электрода и последующей сушки до полного удаления растворителя масса сухого полимера составила  $4.3 \mu\text{g}$ , что меньше, чем суммарный прирост массы электрода за девять циклов полимеризации ( $5.7 \mu\text{g}$ ). Это может быть связано с набуханием пористого полимерного слоя в растворе электролита.

Для дальнейших исследований электрод, модифицированный полимером поли- $[Ni(Oxalyl)]$ , был помещен в раствор фонового электролита, не содержащий исходного комплекса. На рис. 3, a приведены вольтамперограммы полимера при циклическом изменении потенциала электрода в  $0.1 \text{ M}$  растворе  $\text{LiBF}_4$  в ЭК–ДЭК в диапазоне от  $-0.3$  до  $1.4 \text{ V}$  со скоростью  $50 \text{ mV/s}$ . Наличие анодных и катодных максимумов тока указывает на

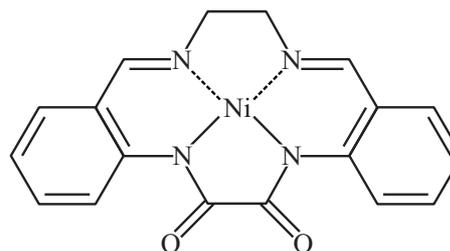
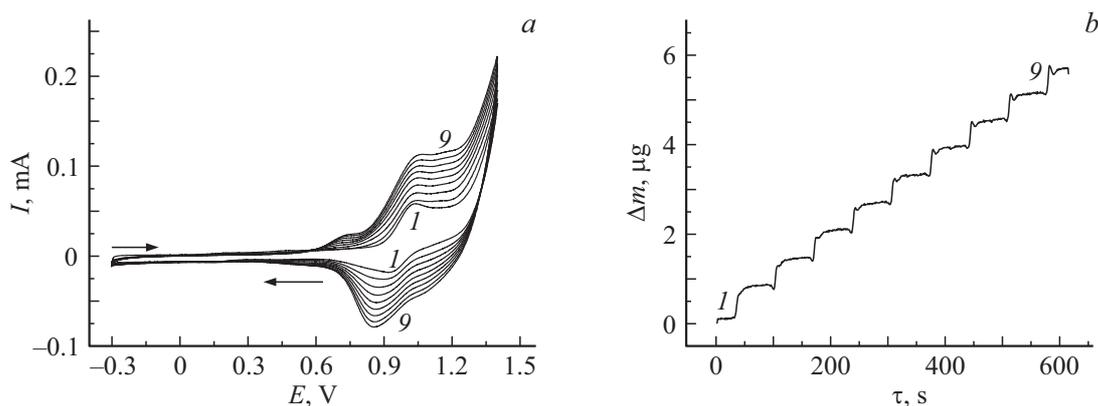
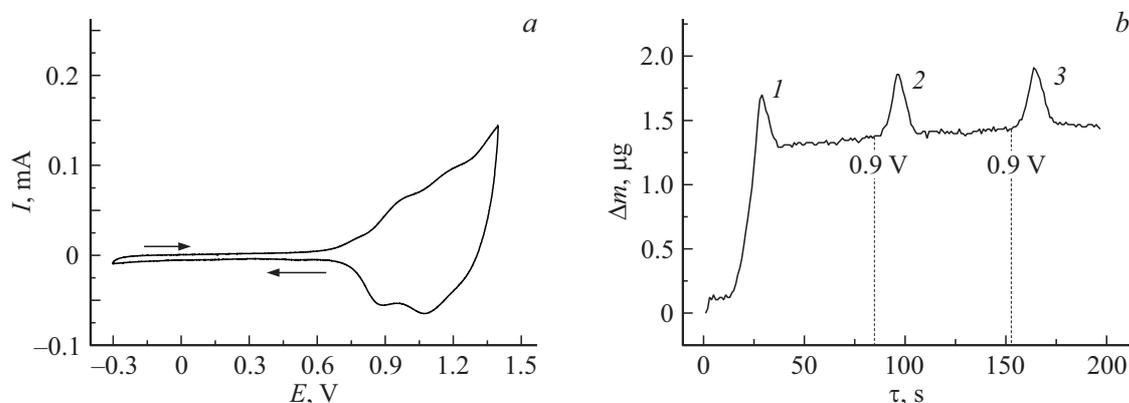


Рис. 1. Графическая формула комплекса  $[Ni(Oxalyl)]$ .



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы (а) и изменение массы во времени (b) для платинового электрода при полимеризации комплекса  $[\text{Ni}(\text{Oxalyl})]$  на его поверхности. Стрелки показывают направление изменения потенциала электрода, цифры — номера циклов полимеризации. Условия эксперимента описаны в тексте.



**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы (а) и изменение массы во времени (b) для платинового электрода, модифицированного поли- $[\text{Ni}(\text{Oxalyl})]$ . Стрелки показывают направление изменения потенциала электрода, цифры — номера циклов. Условия эксперимента описаны в тексте.

присутствие на электроде электроактивного вещества. Близость значений количества электричества, потраченного на окисление полимера и его последующее восстановление, свидетельствует о высокой обратимости редокс-процессов в системе. Важным обстоятельством является то, что для поли- $[\text{Ni}(\text{Oxalyl})]$  область электрохимической активности смещена на 300 мВ в сторону более положительных потенциалов по сравнению с полимерными комплексами, содержащими незамещенные  $\text{N}_2\text{O}_2$ -основания Шиффа, например поли- $[\text{Ni}(\text{Salen})]$  [6]. Вероятно, такое смещение является следствием наличия в лиганде Oxalyl двух дополнительных (по сравнению с лигандами типа Salen) атомов кислорода, что приводит к уменьшению электронной плотности на ароматической части лиганда, преимущественно подвергающейся окислению-восстановлению [7].

Электрохимические процессы в полимерном слое поли- $[\text{Ni}(\text{Oxalyl})]$  сопровождаются обратимым изменением его массы. Из данных, приведенных на рис. 3, b, следует, что при окислении полимера и возникновении в нем положительных зарядов (допировании) в структуру

полимера входят заряд-компенсирующие ионы фонового электролита ( $\text{BF}_4^-$ ) и молекулы растворителя, масса электрода при этом возрастает (восходящие ветви кривой на рис. 3, b). Более значительное увеличение массы в начале первого цикла по сравнению с последующими циклами, вероятно, связано с набуханием сухого полимера на первой стадии процесса. При восстановлении полимера и переходе его в нейтральное состояние (дедопировании) заряд-компенсирующие ионы и избыток растворителя выходят из модифицирующего слоя, его масса при этом уменьшается (нисходящие ветви кривой на рис. 3, b).

Полученные данные позволили рассчитать число электронов  $n$ , участвующих в окислении и восстановлении одного фрагмента полимера [8]. Расчет проводился по формуле

$$n = QM/mF,$$

где  $Q$  — количество электричества, затраченного на восстановление полимера,  $M$  — молярная масса фрагмента  $[\text{Ni}(\text{Oxalyl})]$ ,  $m$  — масса сухого полимера,  $F$  — число

Фарадея. По результатам нескольких параллельных экспериментов значение  $n$  составило  $0.6 \pm 0.1$ , что близко к параметрам, характерным для органических проводящих полимеров с поляронной проводимостью.

Для выяснения природы носителей заряда в полимере поли-[Ni(Oxalyl)] были проведены *in situ* электрохимические эксперименты, в которых регистрировались вольтамперограммы и электронные спектры поглощения полимерного слоя при различных потенциалах. Полимер синтезировался по описанной выше методике на поверхности оптически прозрачного электрода, покрытого проводящим слоем оксидов индия и олова. Анализ полученных данных показал, что окисление полимера поли-[Ni(Oxalyl)] сопровождается появлением в спектрах уширенной полосы поглощения в диапазоне 800–1000 nm и возрастанием ее интенсивности с увеличением уровня допирования полимера. Появление аналогичной полосы в спектрах поглощения окисленных форм полимерных комплексов никеля с  $N_2O_2$ -основаниями Шиффа было объяснено образованием в системе делокализованных катион-радикалов (поляронов) на ароматических фрагментах лигандов и появлением возможности оптических переходов электронов из валентной зоны полимера на связывающие орбитали полярона [9], что позволяет предположить, что в анализируемой  $N_4$ -полимерной системе носителями заряда являются поляроны, имеющие аналогичную природу.

Обнаруженная способность электропроводящего полимера поли-[Ni(Oxalyl)] к обратимому окислению-восстановлению при высоких положительных потенциалах в электролите, используемом в коммерчески доступных источниках тока, позволяет рассматривать данный полимер в качестве возможной электропроводящей добавки в катоды литий-ионных аккумуляторов на основе „высоковольтных“ ЭАВ. Для проверки данного предположения с использованием методики, аналогичной приведенной в работе [3], нами был изготовлен катодный материал, содержащий  $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$  (МТИ, Япония) в качестве ЭАВ, поливинилиденфторид (ПВДФ) в качестве связующего и [Ni(Oxalyl)] (массовое соотношение компонентов 93.75:2.25:4). Для проведения испытаний был собран макет типоразмера CR2032 с экспериментальным катодом, литиевым анодом и 1 M раствором  $LiPF_6$  в ЭК–ДЭК в качестве электролита. Макет был подвергнут тестированию в режиме заряда и разряда током, численно равным 0.1 номинальной емкости макета в диапазоне напряжений от 3.0 до 4.3 V. В процессе первого заряда макета (до 4.5 V) происходила *in situ* полимеризация комплекса [Ni(Oxalyl)] с образованием полимерной матрицы, обеспечивающей электрический контакт между частицами ЭАВ. При тестировании макет с экспериментальным катодом успешно функционировал до исчерпания ресурса литиевого анода, однако регистрируемая разрядная емкость оказалась в среднем на 20% меньше, чем для макета с катодом традиционного состава,

содержащим в качестве проводящей добавки углерод марки Super P ( $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ :ПВДФ:Super P, соотношение компонентов 93.75:2.25:4 по массе). Исследование образца экспериментального катодного материала, извлеченного из макета после тестирования, методом сканирующей электронной микроскопии показало неравномерное распределение полимера поли-[Ni(Oxalyl)] в толще электродного слоя, что привело к отсутствию электрического контакта с рядом частиц ЭАВ и, следовательно, к меньшей разрядной емкости системы. В дальнейшем планируется разработка методики изготовления катодного композита, которая позволит устранить неравномерность распределения полимера.

Таким образом, в работе впервые синтезирован электропроводящий полимер с поляронной проводимостью поли-[Ni(Oxalyl)], проявляющий электроактивность при высоких положительных потенциалах, и показана принципиальная возможность его использования в качестве функциональной добавки в катоды „высоковольтных“ литий-ионных аккумуляторов (альтернативы пожароопасному углероду).

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-03-00545а).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Yan G., Li J., Zhang Y., Gao F., Kang F. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. N 19. P. 9911–9917. DOI: 10.1021/jp500249t
- [2] Карушев М.П., Белоус С.А., Лаврова Т.С., Чепурная И.А., Тимонов А.М., Коган С. Патент 2575194 (2014) // Бюл. 2016. № 5.
- [3] O'Meara C., Karushev M.P., Polozhentceva Iu.A., Dharmasena S., Cho H., Yurkovich B.J., Kogan S., Kim J.-H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. N 1. P. 525–533. DOI: 10.1021/acsami.8b13742
- [4] Жданов В.В. // Материалы XV Междунар. конф. „Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах“. СПб., 2018. С. 19.
- [5] Guguloth H. // Int. J. Pharm. Bio. Sci. 2015. V. 5. N 3. P. 102–118. [https://www.ijpbs.com/ijpbsadmin/upload/ijpbs\\_561bbdee5fb40.pdf](https://www.ijpbs.com/ijpbsadmin/upload/ijpbs_561bbdee5fb40.pdf)
- [6] Vilas-Boas M., Freire C., de Castro B., Christensen P.A., Hillman A.R. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. N 22. P. 4919–4929. DOI: 10.1021/ic970467j

- [7] Chiang L., Herasymchuk K., Thomas F., Storr T. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. N 12. P. 5970–5980.  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00783
- [8] Красикова С.А., Беседина М.А., Карушев М.П., Дмитриева Е.А., Тимонов А.М. // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. № 2. С. 227–235. DOI: 10.1134/S102319351002014
- [9] Vilas-Boas M., Freire C., de Castro B., Christensen P.A., Hillman A.R. // *Chemistry: Eur. J.* 2001. V. 7. N 1. P. 139–150.  
DOI: 10.1002/1521-3765(20010105)7:1<139::AID-CHEM139>3.0.CO;2-Q