

На правах рукописи

Капаев Роман Римович

**ЛИТИЕВЫЕ, НАТРИЕВЫЕ И КАЛИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ С
КАТОДАМИ ИЗ ПОЛИМЕРОВ С ГЕКСАЗАТРИФЕНИЛЕНОВЫМИ
ИЛИ ИМИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ**

1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка, 2021 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН) и Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» (Сколтех).

Научный руководитель: **Шестаков Александр Федорович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Смирнов Сергей Евгеньевич**
доктор технических наук
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский
университет «МЭИ»
профессор

Ушаков Арсений Владимирович
кандидат химических наук
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Саратовский национальный
исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»
доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
научное учреждение Уфимский федеральный
исследовательский центр Российской академии
наук

Защита диссертации состоится «9» февраля 2022 г. на заседании диссертационного совета 24.1.108.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук»: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова д.1, корпус общего назначения, актовъ зал, тел./факс +7(496)522-51-34.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИПХФ РАН <https://www.icp.ac.ru/ru/>

Автореферат разослан «___» декабря 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.х.н.



Джабиев Таймураз Савельевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются важным типом устройств для хранения энергии, широко применяемым в портативных устройствах, электротранспорте и других приложениях. Однако литий является нераспространенным элементом, неравномерно распределенным в земной коре. Нарастающий спрос на литийсодержащие соединения поднимает вопрос о возможном дефиците литиевых ресурсов в будущем. Помимо лития, ЛИА содержат нераспространенные переходные металлы, такие как медь, никель и кобальт. Особенно острой проблемой является дефицит ресурсов кобальта. Нехватка ресурсов может привести к заметному росту стоимости ЛИА, а также вынужденно ограниченным объемам производства. Добыча переходных металлов является энергозатратной и как правило неблагоприятно сказывается на окружающей среде. Разработка пост-литий-ионных аккумуляторов с катодами на органической основе должна помочь решить обозначенные проблемы ограниченности ресурсов.

Натрий-ионные и калий-ионные аккумуляторы (НИА и КИА) являются одними из наиболее перспективных альтернатив ЛИА, не содержащими литий. Ключевыми достоинствами натрия и калия являются дешевизна и распространенность. Как для НИА, так и для КИА возможно использование более дешевого и легкого алюминия вместо меди для анодных токосъемников, так как натрий и калий не образуют сплавов с алюминием. Каждый тип аккумуляторов имеет свой набор преимуществ. Например, натрий имеет меньшую атомную массу, что приводит к большим значениям удельной емкости, в то время как калий имеет более низкие потенциалы восстановления в электролитах. Как более высокие удельные емкости, так и более низкие потенциалы анодов способствуют увеличению энергоемкости аккумуляторов. Так как каждый тип аккумуляторов имеет свои преимущества и недостатки, представляется обоснованной разработка различных технологий хранения энергии (ЛИА, НИА, КИА) одновременно.

Органические материалы не содержат токсичных и дорогих элементов и в некоторых случаях могут быть получены из биомассы. Механизмы окисления-восстановления материалов на органической основе как правило слабо специфичны по отношению к природе ионов, компенсирующих избыточный заряд на электрохимически активных группах. Универсальность механизмов для органических соединений облегчает разработку альтернативных технологий аккумуляторов, так как одни и те же материалы можно использовать в системах с различными носителями заряда (Li^+ , Na^+ , K^+ и другими). Однако в настоящее время органические активные материалы для аккумуляторов остаются слабо изученными, в особенности для натриевых и калиевых аккумуляторов.

Таким образом, разработка универсальных органических активных материалов для аккумуляторов, использующих ионы щелочных металлов (Li^+ ,

Na^+ или K^+) в качестве носителей заряда, является важной и актуальной проблемой.

Цели и задачи работы. Диссертационная работа посвящена универсальным органическим катодным материалам для безводных вторичных источников тока, использующих ионы щелочных металлов (Li^+ , Na^+ или K^+) в качестве носителей заряда. Целью является разработка материалов, обладающих следующим набором характеристик:

- высокие значения удельной емкости и энергоемкости;
- высокая эксплуатационная стабильность материалов;
- быстрая кинетика восстановления-окисления материалов в аккумуляторах;
- возможность получения материалов простыми и масштабируемыми методами из коммерчески доступных реагентов.

В задачи диссертационной работы входили:

- Синтез и характеристика поли(гексаазатрифталина), содержащего электрохимически активные гексаазатрифениленовые фрагменты и обладающего высокой теоретической удельной емкостью, исследование его свойств в качестве катодного материала для литиевых, натриевых и калиевых аккумуляторов. Исследование влияния состава электролита на характеристики материала в аккумуляторах. Исследование свойств поли(гексаазатрифталина) в аккумуляторах с анодом на основе жидкого натрий-калиевого сплава.
- Синтез и характеристика изомерных электрохимически активных полиимидов с *мета*- или *пара*-фениленовыми фрагментами, исследование их в качестве катодных материалов для литиевых, натриевых и калиевых аккумуляторов. Установление корреляций между характеристиками материалов в аккумуляторах и их физико-химическими свойствами.

Научная новизна:

- Установлены корреляции между молекулярным строением полиимидов с фениленовыми мостиковыми фрагментами и электрохимическими потенциалами электродов на их основе в литиевых, натриевых и калиевых аккумуляторах.
- Установлены корреляции между размером частиц и удельной площадью поверхности полиимидов с фениленовыми мостиковыми фрагментами и их удельными емкостями в электродах для литиевых, натриевых и калиевых аккумуляторов.
- Предложен высокотемпературный метод синтеза поли(гексаазатрифталина), который позволит получить полимер с высокой удельной площадью поверхности, обладающий высокой удельной емкостью и стабильностью в электродах для литиевых, натриевых и калиевых аккумуляторов.
- Установлена корреляция между электрохимическими характеристиками поли(гексаазатрифталина) в электродах для литиевых аккумуляторов и составом/морфологией SEI, образующихся на поверхности катодов при использовании различных электролитов.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- Из коммерчески доступных реагентов получены универсальные органические катодные материалы, обладающие высокой удельной емкостью, а также способностью к быстрому заряду-разряду и высокой стабильностью в электродах для литиевых, натриевых и калиевых аккумуляторов.
- Для поли(гексаазатринафтилена) достигнута рекордная стабильность среди катодных материалов безводных калиевых аккумуляторов.

Методология и методы исследования. Для исследования физических и физико-химических свойств материалов были использованы следующие методы: ИК-спектроскопия, элементный анализ (CHNS), твердотельная спектроскопия ЯМР, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, порошковая рентгеновская дифракция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия. Для изучения характеристик материалов в аккумуляторах были использованы методы гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии. Для теоретических расчетов применялось квантово-химическое моделирование.

Положения, выносимые на защиту:

- Лабораторные методики синтеза поли(гексаазатринафтилена) и полиимидов с *мета*- или *пара*-фениленовыми фрагментами.
- Результаты физико-химических исследований синтезированных полимеров.
- Результаты исследований синтезированных полимеров в качестве катодных материалов в литиевых, натриевых и калиевых химических источниках тока.
- Результаты исследований поли(гексаазатринафтилена) в качестве катодного материала в химических источниках тока с анодом на основе натрий-калиевого сплава.
- Зависимость характеристик поли(гексаазатринафтилена) от состава электролита в литиевых аккумуляторах, причины наблюдаемой зависимости.
- Связь между структурными и морфологическими особенностями синтезированных полиимидов и их характеристиками в электродах для литиевых, натриевых и калиевых аккумуляторов.

Степень достоверности. Достоверность результатов подтверждается применением широкого спектра физико-химических и электрохимических методов исследования с использованием высококлассного аналитического оборудования. Структуры синтезированных полимеров были подтверждены с помощью ряда комплементарных физико-химических методов анализа. Воспроизводимость результатов тестирования катодных материалов в электрохимических ячейках проверена путем двух- или трехкратного повторения экспериментов в одинаковых условиях.

Публикации и апробация работы. По теме работы опубликовано три статьи в международных научных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, а также два тезиса докладов в сборниках международных конференций. Основные результаты работы представлены на международной онлайн-конференции «6th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2020)», проводившейся 14–17 сентября 2020 г., и международной конференции «IV International Conference of Young Scientists 2019», проводившейся 15–18 сентября 2019 г. в Воздвиженском (Россия).

Личный вклад автора. Диссертантом была проведена работа по поиску и анализу литературы по теме исследования. Диссертант совместно с к.х.н., зав. лаб. Трошиным П.А. и д.х.н., проф., зав. отделом Шестаковым А.Ф. участвовал в формулировке цели и задач исследования, разработал методики проведения экспериментов. Результаты работы получены лично диссертантом или при его непосредственном участии. Синтез поли(гексаазатринафтилена) проведен лично автором. Исследования всех материалов методами ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота проведены лично автором. Изготовление электродов и электрохимических ячеек, а также все электрохимические испытания проведены лично автором. Интерпретация данных проведена лично автором. Микрофотографии и энергодисперсионные рентгеновские спектры были получены к.ф.-м.н., с.н.с. Дремовой Н.Н. (АЦКП ИПХФ РАН). Элементный анализ был проведен ст. инженером Гусевой Г.В. (АЦКП ИПХФ РАН). Спектры ЯМР были измерены к.ф.-м.н., н.с. Васильевым С.Г. (ИПХФ РАН). Рентгеновские фотоэлектронные спектры были измерены к.ф.-м.н., доцентом Жидковым И.С. (Уральский федеральный университет). Синтез полиимидов был проведен автором совместно со студентом первого курса бакалавриата Щербаковым А.Г. (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Теоретические исследования были проведены д.х.н., проф., зав. отделом Шестаковым А.Ф. (ИПХФ РАН).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть, основные результаты исследования и их обсуждение, а также выводы и список цитируемой литературы (255 ссылок). Диссертационная работа изложена на 129 страницах машинописного текста и включает 54 рисунка и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, научная новизна работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе проведен анализ литературы, посвященной органическим активным материалам для аккумуляторов, в которых в качестве носителей заряда служат ионы Li^+ , Na^+ или K^+ . Описан принцип работы металл-ионных аккумуляторов, приведены основные характеристики аккумуляторов. Обозначены основные механизмы заряда-разряда органических электродных материалов аккумуляторов. Изложены особенности основных типов органических активных материалов и описаны основные стратегии

молекулярного дизайна, направленные на улучшение их свойств (удельная энергоемкость, способность к быстрому заряду-разряду и стабильность при циклировании).

Во второй главе описаны методики синтеза полимеров, анализа материалов, квантово-химических расчетов, а также методики изготовления электродов, сборки и тестирования электрохимических ячеек. Исследование образцов проводили методами твердотельной спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии, элементного анализа (CHNS), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для изучения свойств электродов применяли методы гальваностатики и циклической вольтамперометрии.

Третья глава посвящена синтезу и исследованию поли(гексаазатринафтилена) (ПГАТН). Материал получен путем поликонденсации 3,3'-диаминобензидиа тетрагидрохлорида и октагидрата трихиноила (Рисунок 1). Для обеспечения высокой молекулярной массы полимера реакцию проводили в кипящем N-метилпирролидоне, растворителе с высокой температурой кипения (~200 °С) и высокой сольватирующей способностью. Структура материала была подтверждена методами элементного анализа (CHNS), твердотельной спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии материал ПГАТН состоял из агломерированных частиц диаметром 200–500 нм. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота имели явно выраженный гистерезис, типичный для микропористых полимеров. Удельная площадь поверхности составила $601 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ согласно модели БЭТ.

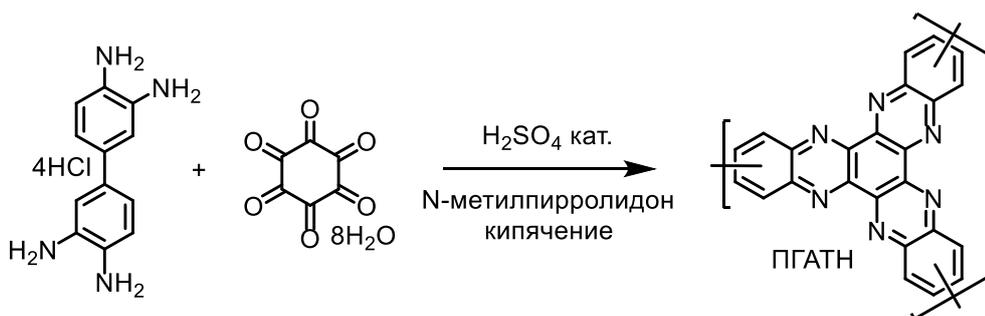


Рисунок 1 – Схема синтеза полимера ПГАТН

Предложенный способ получения ПГАТН является более привлекательным по сравнению с ранее описанным методом синтеза, где реакцию проводили при невысокой температуре (60 °С). Низкая температура приводила к невысокой степени полимеризации, о чем свидетельствует наличие сигналов карбонильных групп при 175 м.д. в спектре ^{13}C ЯМР. Повышение степени полимеризации приводит к понижению растворимости в электролитах, что улучшает стабильность материалов в аккумуляторах.

Для исследования свойств ПГАТН в системах с литиевыми, натриевыми и калиевыми анодами использовали электроды с 50% масс. сажи, загрузка

активного материала составляла $\sim 0.5 \text{ мг см}^{-2}$, площадь электродов составляла 2 см^2 , ячейки пуговичного типа CR2032 содержали 70–80 мкл электролитов.

ПГАТН изначально исследовали в качестве катодного материала в литиевых полужайках. Рабочий диапазон потенциалов составлял 1.0–3.5 В отн. Li^+/Li , удельный ток составлял 500 mA г^{-1} . При использовании в качестве электролита 1М раствора LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (ЭК:ДМК, 1:1 об./об.), разрядная емкость на втором цикле составила 107 mA ч г^{-1} , при этом наблюдалось заметное падение емкости в ходе циклирования (Рисунок 2а). Поведение системы существенно не изменилось при замене соли LiPF_6 на бис(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI). Однако при использовании в качестве электролита 1М раствора LiTFSI в 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ) емкость на втором цикле составила 145 mA ч г^{-1} , и значение емкости возросло до 195 mA ч г^{-1} после 100 заряд-разрядных циклов (Рисунок 2а).

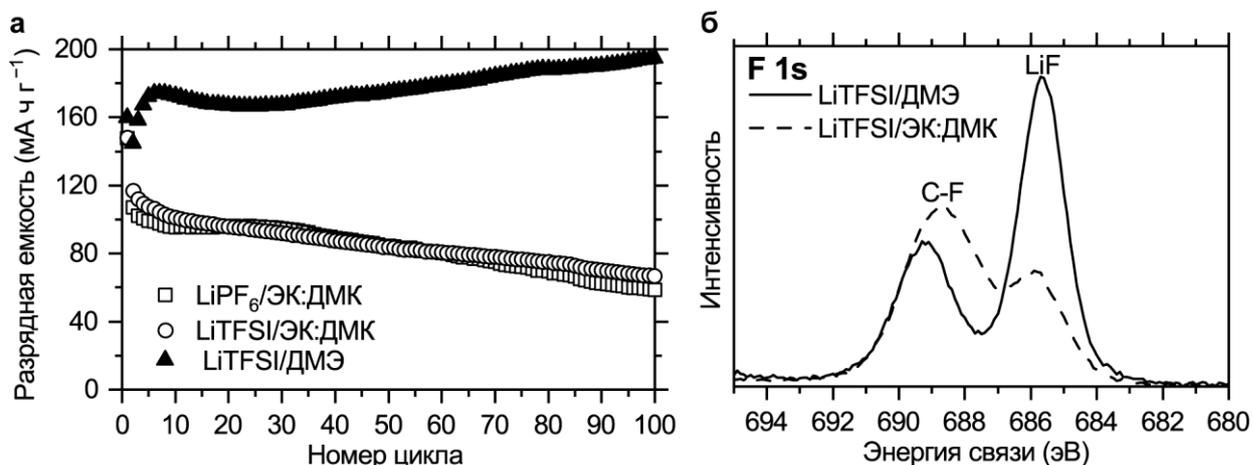


Рисунок 2 – Зависимости емкости ПГАТН от номера цикла в литиевых ячейках с различными электролитами при удельном токе 0.5 A г^{-1} (а), области F 1s рентгеновских фотоэлектронных спектров электродов после циклирования с различными электролитами (б)

Было предположено, что различное поведение материала в двух системах связано с различиями в строении SEI, образующихся на поверхности электродов. Для исследования свойств поверхностных слоев электродов после циклирования были проведены измерения методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На микрофотографиях можно видеть, что в случае электролита $\text{LiTFSI}/\text{ДМЭ}$ поверхностный слой был значительно тоньше (различимы отдельные наночастицы сажи), в то время как с $\text{LiTFSI}/\text{ЭК:ДМК}$ произошло образование толстой SEI. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, SEI, образованная в электролите $\text{LiTFSI}/\text{ДМЭ}$, была обогащена LiF , дающим интенсивный пик при 685.6 эВ (Рисунок 2в). В то же время содержание LiF было значительно ниже для SEI, образованной в карбонатном электролите. В этом случае пики F 1s относились преимущественно к связям C–F, дающим сигналы в области $689\text{--}688 \text{ эВ}$. Сигнал фторида лития в области Li 1s был более интенсивным в случае с

электролитом на основе ДМЭ. Известно, что LiF образует стабильную SEI, предотвращающую дальнейшее разложение электролита на поверхности электродов и таким образом обеспечивающую стабильность при циклировании.

Электрохимические свойства ПГАТН были исследованы с использованием электролита LiTFSI/ДМЭ при различных значениях удельного тока. Материал продемонстрировал высокие значения емкости и стабильности при высоких значениях удельного тока. Так, при 10 A g^{-1} удельная емкость достигла 99 mA h g^{-1} (заряд/разряд за <40 секунд), и 82% этого значения сохранилось после 1000 заряд-разрядных циклов. При более низком удельном токе 2 A g^{-1} максимальная удельная емкость составила 154 mA h g^{-1} , и 90% начальной емкости сохранилось после 1000 циклов.

Учитывая стабильность и способность к быстрому заряду-разряду полимера ПГАТН при использовании электролита LiTFSI/ДМЭ, материал был также протестирован в натриевых и калиевых полужелатинах с 1M растворами NaPF₆ или KPF₆ в ДМЭ в качестве электролитов. Диапазоны потенциалов были выбраны с учетом стандартных электродных потенциалов натрия (около -2.7 V отн. СВЭ) и калия (около -2.9 V отн. СВЭ) и составили $0.7\text{--}3.2 \text{ V}$ отн. Na⁺/Na и $0.9\text{--}3.4 \text{ V}$ отн. K⁺/K, соответственно.

Как в натриевых, так и в калиевых ячейках ПГАТН продемонстрировал перспективные характеристики как при низких, так и при высоких значениях удельного тока (Рисунок 3). Так, удельная емкость в натриевых ячейках достигла 117 mA h g^{-1} при удельном токе 10 A g^{-1} (заряд/разряд за <45 секунд) после 1950 циклов. Для калиевых ячеек емкость при 10 A g^{-1} достигла 169 mA h g^{-1} после 4600 циклов. Заметного падения емкости не наблюдалось как для натриевых, так и для калиевых ячеек при удельном токе 10 A g^{-1} , а также при 500 mA g^{-1} в течение 100 циклов. Стабильность ПГАТН является рекордной для катодных материалов безводных калиевых аккумуляторов. При низком удельном токе 50 mA g^{-1} удельная емкость составила 175 mA h g^{-1} и 245 mA h g^{-1} для натриевых и калиевых ячеек, соответственно.

В ИК-спектре разряженного (восстановленного) электрода для калиевых ячеек на основе ПГАТН наблюдалось понижение интенсивности полосы при 1484 cm^{-1} , которая соответствует колебаниям связей C=N. Интенсивный пик, возникающий в восстановленном состоянии при 1280 cm^{-1} может быть отнесен к колебанию связей C–N. Эти результаты указывают на восстановление связей C=N при потассировании, предположительно сопровождающемся координацией ионов K⁺ атомами азота. Учитывая схожесть профилей зарядно-разрядных кривых литиевых, натриевых и калиевых ячеек, можно предположить, что механизмы заряда-разряда (окисления-восстановления) ПГАТН в этих системах также являются схожими. Исходя из экспериментальных значений емкости ПГАТН 214 mA h g^{-1} , 175 mA h g^{-1} и 245 mA h g^{-1} при низком удельном токе для литиевых, натриевых и калиевых ячеек, можно предположить, что фрагменты ГАТФ претерпевали трехэлектронное восстановление во всех типах аккумуляторов, и в некоторой степени

претерпевали четырехэлектронное восстановление в литиевых и калиевых системах.

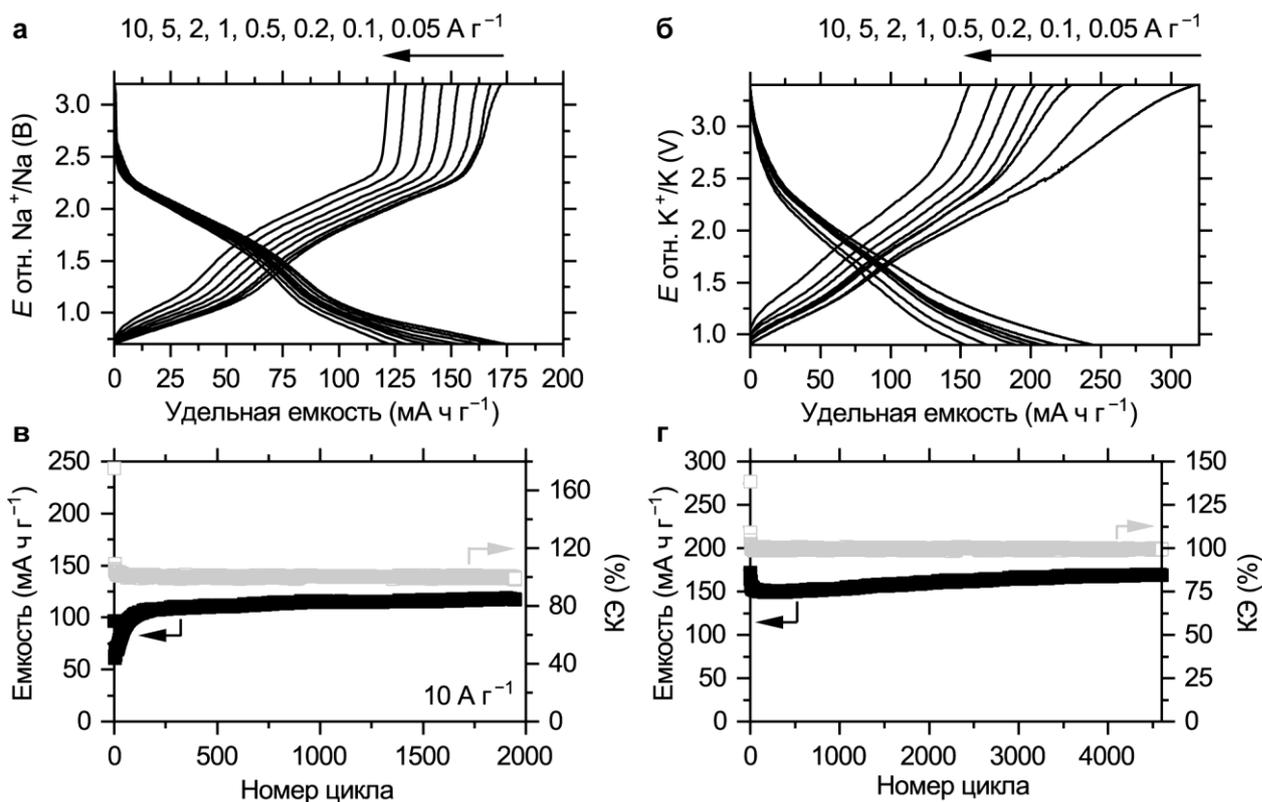


Рисунок 3 – Характеристики ПГАТН в натриевых (а, в) и калиевых ячейках (б, г): зарядно-разрядные кривые при значениях удельного тока 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 А г⁻¹ (а, б), зависимости емкости и кулоновской эффективности от номера цикла при 10 А г⁻¹ (в, г)

ПГАТН был также протестирован в ячейках с органическими катодами и анодами на основе калий-натриевого сплава, жидкого в стандартных условиях (Рисунок 4). В отличие от щелочных металлов, в частности калия и натрия, для жидкого сплава нехарактерно образование дендритов, приводящее к короткому замыканию аккумуляторов и представляющее серьезную проблему для безопасности. Аноды на основе калий-натриевого сплава могут быть более перспективными для практических применений.

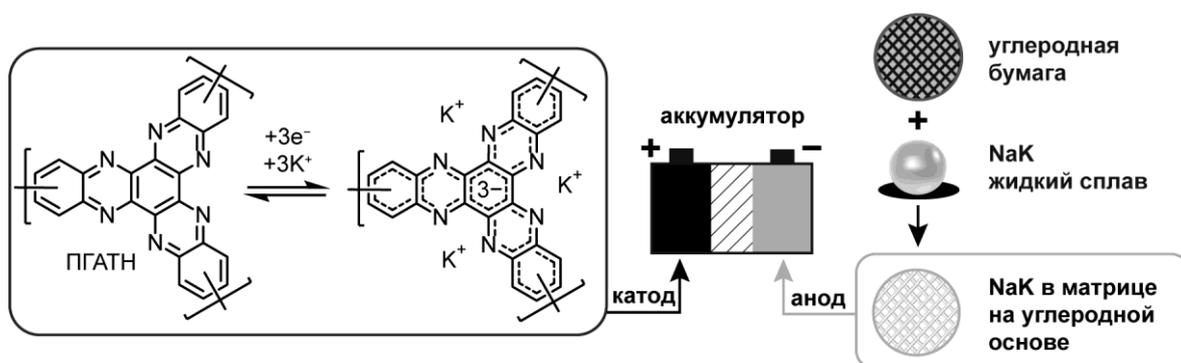


Рисунок 4 – Устройство ячеек с органическим катодным материалом и анодом на основе натрий-калиевого сплава

В ячейках с анодом на основе натрий-калиевого сплава ПГАТН обладает перспективными характеристиками. Так, удельная емкость при 50 А г^{-1} (заряд/разряд за <10 секунд) составила 100 мА ч г^{-1} , что соответствовало удельной энергоемкости 169 Вт ч кг^{-1} . Стабильность была протестирована путем циклирования при удельном токе 10 А г^{-1} . ПГАТН продемонстрировал высокую стабильность с незначительной потерей емкости (11%) после 10 000 циклов.

Так как анод на основе NaK содержит и натрий, и калий, носителями заряда в аккумуляторах гипотетически могли выступать как ионы Na^+ , так и ионы K^+ . Чтобы определить, какой из носителей заряда является основным, разряженные (восстановленные) электроды на основе ПГАТН были исследованы методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Перед измерениями электрод был промыт диметоксиэтаном от KPF_6 , растворенного в электролите. Согласно данным EDX, атомное соотношение K:Na составляло 53 ($<2\%$ ат. Na), что указывает на то, что K^+ выступают в качестве основных носителей заряда.

Четвертая глава посвящена исследованию полиимидов, содержащих *мета*- или *пара*-фениленовые фрагменты (МПИ и ППИ, Рисунок 5а). Полимеры синтезировали путем поликонденсации эквимольных количеств *пара*- или *мета*-фенилендиамина с 1,4,5,8-нафталинтетракарбонным диангидридом (НТКДА) в кипящем N-метилпирролидоне. Структуры полимеров подтверждены методами твердотельной спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии.

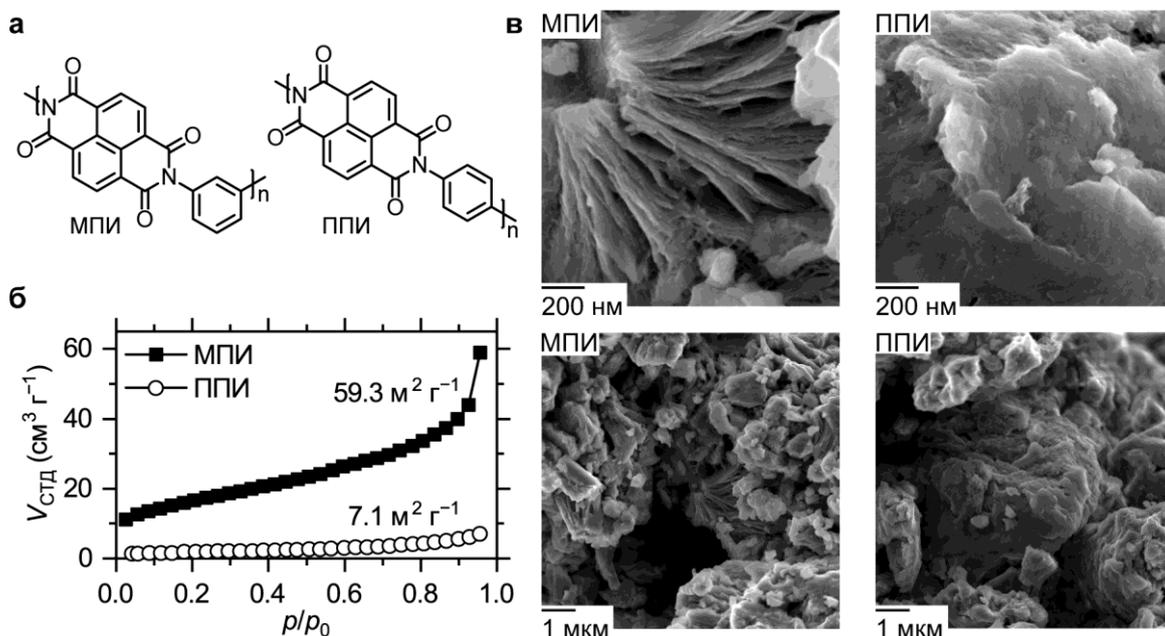


Рисунок 5 – Структуры (а), изотермы низкотемпературной адсорбции азота (б) и изображения СЭМ (в) для МПИ и ППИ

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, МПИ имел заметно более высокую удельную площадь поверхности БЭТ по сравнению с ППИ (Рисунок 5б). Данные СЭМ согласовывались с этими результатами (Рисунок 5в). Частицы МПИ обладали меньшими размерами и были менее

агломерированы. Помимо этого, в МПИ в отличие от *пара*-изомера наблюдались наноструктурированные слоистые домены (Рисунок 5в, верхние изображения).

Известно, что размер частиц и удельная площадь поверхности могут оказывать существенный эффект на характеристики электрохимически активных материалов. Большие значения удельной емкости, в особенности при высоких значениях удельного тока, как правило наблюдаются для материалов с меньшим размером частиц, что связано с уменьшением диффузионного пути катионов внутри твердых частиц, который в большинстве случаев лимитирует скорость заряда-разряда.

Электрохимические свойства полиимидов МПИ и ППИ согласовались с этой закономерностью. Для исследования электрохимических характеристик использовали тонкие электроды с высоким содержанием проводящей добавки (40% масс. сажи, загрузка активных материалов $\sim 0.8 \text{ мг см}^{-2}$, площадь электродов 2 см^2). Ячейки пуговичного типа CR2032 содержали 70–80 мкл электролитов. Удельные емкости МПИ были выше в литиевых, натриевых и калиевых ячейках, что было более явно выражено при высоких значениях удельного тока (Рисунок 6). Так, например, в калиевых ячейках емкости при удельном токе 0.1 А г^{-1} составили ~ 125 и $\sim 100 \text{ мА ч г}^{-1}$ для МПИ и ППИ, соответственно. При высоком удельном токе 5 А г^{-1} (заряд/разряд за < 1 минуту), емкости достигли 75 и 40 мА ч г^{-1} . Значения удельной энергоемкости и мощности также были выше для МПИ.

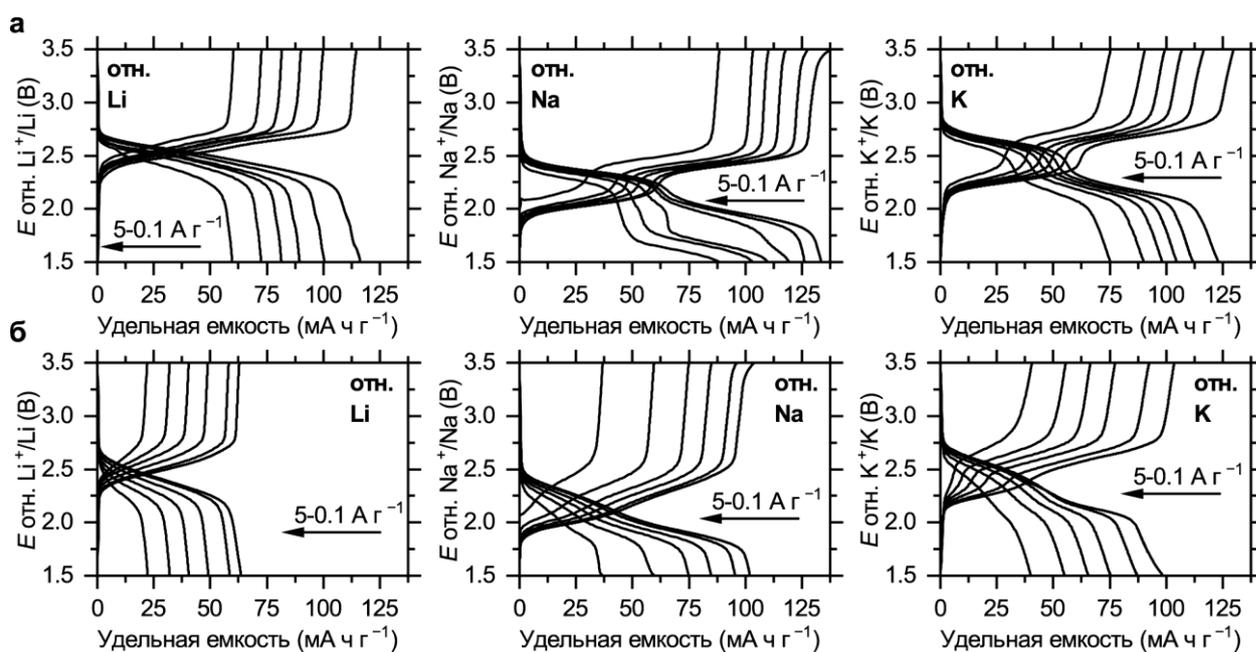


Рисунок 6 – Заряд-разрядные кривые для МПИ (а) и ППИ (б) в литиевых, натриевых и калиевых ячейках при значениях удельного тока 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 А г^{-1}

Для обоих полиимидов была продемонстрирована высокая стабильность в ходе циклирования при удельном токе 0.5 А г^{-1} . Для МПИ падение емкости было несколько более быстрым на начальных циклах, что можно объяснить растворением небольшой фракции восстановленных макромолекул,

молекулярная масса которых была относительно невысокой. О растворении материалов свидетельствовала окраска сепараторов в электрохимических ячейках после циклирования. Окраска наблюдалась как для МПИ, так и для ППИ, что указывает на растворение обоих материалов. Однако для ППИ наблюдаемая емкость увеличивалась на начальных циклах, что указывает на наличие активационного процесса, маскирующего эффект, связанный с растворением. Важно отметить, что только небольшая фракция материалов могла быть растворима в электролитах, так как емкость была стабильна до 1000 циклов. Так как материалы тщательно отмывали с помощью экстрактора Сокслета, можно заключить, что растворимость материалов увеличивается при восстановлении.

Зарядно-разрядные кривые (Рисунок 6) и профили ЦВА (Рисунок 7) обоих полимеров имели вид, типичный для двухэлектронного восстановления имидных звеньев полиимидов. Для натриевых и калиевых систем две группы пиков были хорошо различимы, в то время как для литиевых ячеек пики накладывались друг на друга, особенно для ППИ. Предположительно, вторая ступень восстановления является менее энергетически выгодной для структур с большим радиусом катионов (Na^+ , K^+), что приводит к понижению потенциалов для соответствующих пиков на ЦВА.

Для исследования кинетики восстановления-окисления полиимидов были проведены измерения ЦВА при различных скоростях развертки потенциала. Вклады диффузионно-контролируемых ($k_1v^{0.5}$) и емкостных/псевдоемкостных процессов (k_2v) в ток (I) оценили с помощью следующего выражения:

$$Iv^{-0.5} = k_2v^{0.5} + k_1 \quad (1)$$

где v – скорость развертки потенциала, k_1 и k_2 – зависящие от электрохимического потенциала параметры.

Вклады емкостных/псевдоемкостных процессов для МПИ были высокими во всех типах аккумуляторов. Из наличия у профилей ЦВА четко выраженных пиков можно заключить, что основной вклад вносили псевдоемкостные (фарадеевские) процессы, в то время как вклад от образования двойного электрического слоя был невысоким. Для ППИ вклады диффузионно-контролируемых процессов были выше, чем для МПИ. Для натриевых и калиевых ячеек более высокая степень диффузионного контроля наблюдалась для второй ступени восстановления и обратной ей реакции окисления, что может указывать на затрудненную диффузию катионов металлов при увеличении их концентрации в частицах материала.

Для натриевых и калиевых ячеек, где отдельные группы пиков были четко выражены, потенциалы были выше для МПИ, в особенности для первой ступени восстановления (разницы в потенциалах полуволны $\Delta E_{1/2}$ представлены на Рисунке 7). Было предположено, что повышение потенциалов для МПИ (а, следовательно, понижение ΔG для реакции восстановления полиимида) связано с дополнительной координацией ионов металлов соседними имидными звеньями, которая привела к усилению

хелатного эффекта. Известно, что стерическая близость редокс-активных групп к электроотрицательным атомам, способным координировать катионы, приводит к сдвигу потенциалов к более высоким значениям.

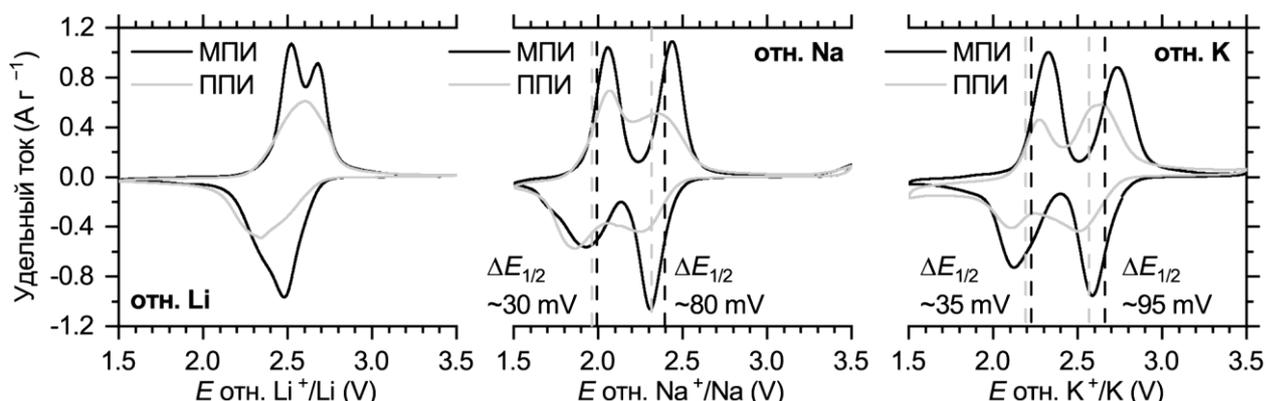


Рисунок 7 – Циклические вольтамперограммы МПИ и ППИ в литиевых, натриевых и калиевых ячейках при 1 мВ с^{-1}

Для исследования полиимидов и продуктов их восстановления в калиевых ячейках были проведены расчеты структур модельных олигомеров МПИ и ППИ методом теории функционала плотности. В отличие от линейной структуры ППИ, каркас МПИ имеет зигзагообразную форму с наклоненными по отношению друг к другу имидными звеньями (Рисунок 8а, б).

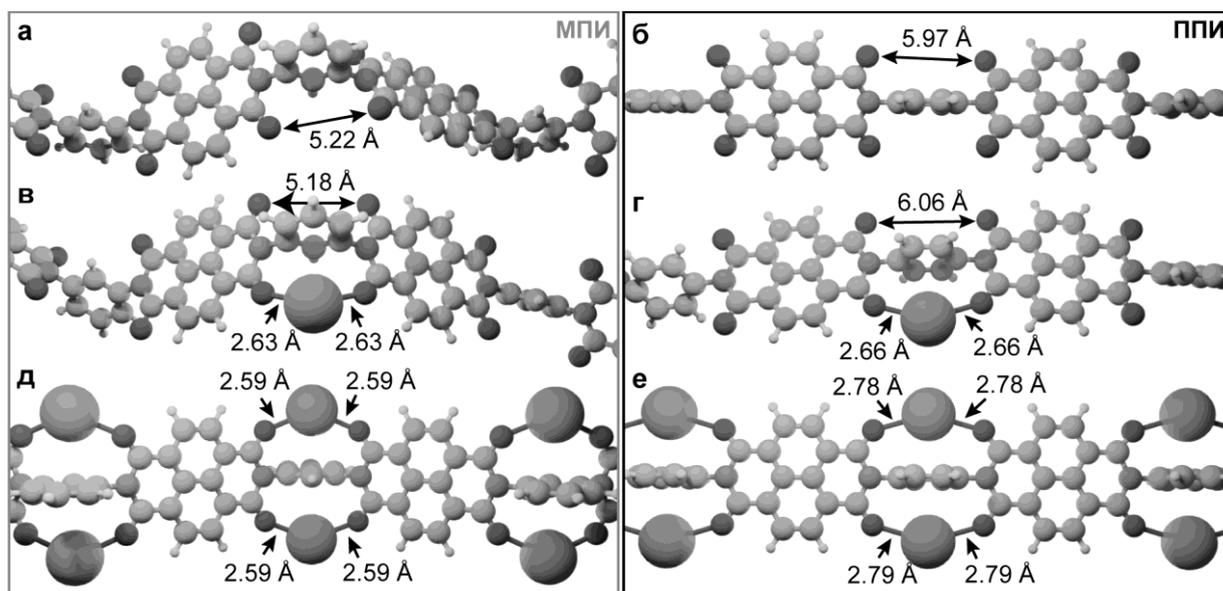


Рисунок 8 – Фрагменты структур моделей МПИ (а, в, д) и ППИ (б, г, д): исходные олигомеры (а, б), структуры с одним ионом K^+ на каркас (в, г) и двумя ионами K^+ на имидное звено (д, е)

Расстояние между карбонильными группами соседних звеньев было меньше для *мета*-изомера, что должно приводить к более сильному хелатированию ионов металлов. Первый ион K^+ , внедренный в систему посредством восстановительного металлирования, координируется одновременно двумя карбонилами для обоих олигомеров (Рисунок 8б, г). Однако расстояния K-O длиннее для ППИ, и наблюдается искажение *пара*-фениленовых фрагментов, заключающееся в выходе связей C-N из общей

плоскости. Для структур, содержащих два иона K^+ на имидное звено, расстояния K–O короче для МПИ, что приводит к большей энергии потассирования для *мета*-изомера (Рисунок 8д, е). Эти результаты согласуются с более высокими электрохимическими потенциалами для МПИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из диссертационной работы можно сделать следующие основные выводы:

1. В натриевых и калиевых ячейках *мета*-полиимид, полученный из нафталинтетракарбонового диангидрида и *мета*-фенилендиамина, имеет более высокие электрохимические потенциалы по сравнению с *пара*-полиимидом, что связано с пространственным расположением соседних имидных звеньев, обеспечивающим более энергетически выгодную координацию ионов металлов.
2. В литиевых, натриевых и калиевых аккумуляторах *мета*-полиимид обладает более высокими значениями удельной емкости по сравнению с *пара*-полиимидом, что связано с меньшим размером частиц и значительно более высокой удельной площадью поверхности *мета*-полиимида.
3. Предложен метод синтеза поли(гексаазатринафтилена), приводящий к образованию нерастворимого в воде и органических растворителях материала с высокой удельной площадью поверхности ($601 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$).
4. Поли(гексаазатринафтилен) обладает высокой удельной емкостью (до 245 мА ч г^{-1} при 50 мА г^{-1}), способностью к быстрому заряду-разряду (емкость до 169 мА ч г^{-1} при 10 А г^{-1}) и высокой стабильностью в аккумуляторах с литиевыми, натриевыми и калиевыми анодами, а также анодами на основе жидкого натрий-калиевого сплава. Достигнута рекордная стабильность среди катодных материалов безводных калиевых аккумуляторов (>4500 циклов без падения емкости). Для ячеек с натрий-калиевым сплавом падение емкости составило 11% после 10 000 циклов.
5. Удельная емкость катодного материала и ее стабильность при циклировании для литиевых аккумуляторов с поли(гексаазатринафтиленом) улучшаются при замене смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната на диметоксиэтан в составе электролитов. Это связано с различиями в составе и морфологии SEI, образующихся на поверхности катодов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в научных журналах:

1. **Караев R. R.**, Scherbakov A. G., Shestakov A. F., Stevenson K. J., Troshin P. A. *m*-Phenylenediamine as a Building Block for Polyimide Battery Cathode Materials // ACS Applied Energy Materials. – 2021. – . 4, № 5. – С. 4465-4472.
2. **Караев R. R.**, Obrezkov F. A., Stevenson K. J., Troshin P. A. Metal-ion batteries meet supercapacitors: high capacity and high rate capability rechargeable

batteries with organic cathodes and a Na/K alloy anode // *Chemical Communications*. – 2019. – Т. 55, № 78. – С. 11758-11761.

3. **Караев R. R.**, Zhidkov I. S., Kurmaev E. Z., Stevenson K. J., Troshin P. A. Hexaazatriphenylene-based polymer cathode for fast and stable lithium-, sodium- and potassium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Т. 7, № 39. – С. 22596-22603.

Материалы докладов научных конференций:

1. Scherbakov A.G., **Караев, R.R.**, Shestakov A.F., Stevenson, K.J., Troshin, P.A. Polyimides based on NTCDA and p- or m-phenylenediamines as cathode materials for potassium batteries // 6th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2020). – 14–17 сентября 2020. – Онлайн-конференция.
2. **Караев R.R.**, Stevenson K.J., Troshin, P.A. Hexaazatriphenylene-based polymer cathode for ultrafast and stable Li-, Na- and K-ion batteries // IV International Conference of Young Scientists 2019. – 15–18 сентября 2019. – Воздвиженское (Россия).