

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

А.А. Игнатова, О.В. Ярмоленко

Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка Московской обл., пр. акад. Семенова, д. 1
Тел.: 8 (496) 522-56-25, e-mail: oyarm@icp.ac.ru

Заключение совета рецензентов: 24.05.15 Заключение совета экспертов: 27.05.15 Принято к публикации: 31.05.15

В обзоре рассмотрены работы по разработке органических катодных материалов для литиевых аккумуляторов. Среди всех классов органических катодов материалы на основе сопряженных карбонильных соединений имеют потенциал для достижения одновременно высокой плотности энергии, высокой стабильности циклирования и высокой удельной мощности. Обзор состоит из трех частей, посвященных катодам на основе малых молекул сопряженных карбонильных соединений и двух видов их производных: полимеров и солей лития.

Ключевые слова: органические катодные материалы, сопряженные карбонильные соединения, литиевые аккумуляторы.

**PERSPECTIVE ORGANIC CATHODE MATERIALS BASED ON CONJUGATED
CARBONYL COMPOUNDS FOR LITHIUM BATTERIES**

A.A. Ignatova, O.V. Yarmolenko

The Institute of Problems of Chemical Physics RAS
1 acad. Semenov ave., Chernogolovka, Moscow reg., 142432, Russia
Tel.: 8-(49552)-25625, e-mail: oyarm@icp.ac.ru

Referred: 24.05.15 Expertise: 27.05.15 Accepted: 31.05.15

In the review works on the development of organic cathode materials for lithium batteries were observed. Among the all classes of organic cathode, materials based on conjugated carbonyl compounds have the potential to achieve simultaneously high energy density, high cycling stability and high power density. Overview consists of three parts dedicated cathodes based on small molecules of conjugated carbonyl compounds and two kinds of their derivatives: polymers and lithium salts.

Keywords: organic cathode materials, conjugated carbonyl compounds, lithium batteries.



Анна Алексеевна
Игнатова
Anna A. Ignatova

Сведения об авторе: аспирант ИПХФ РАН.
Образование: Институт химии Саратовского гос. университета (2013).
Область научных интересов: литиевые источники тока, литий-ионные аккумуляторы, полимерные электролиты, жидкие органические электролиты, органические катоды.
Публикации: 5.

Information about the author: Postgraduate Student of IPCP RAS.
Education: Institute of Chemistry, Saratov State University (2013).
Research area: lithium power sources, lithium-ion batteries, polymer electrolytes, liquid organic electrolytes, organic cathodes.
Publications: 5.



Ольга Викторовна
Ярмоленко
Olga V. Yarmolenko

Сведения об авторе: д-р хим. наук, зав. лабораторией ИПХФ РАН.
Образование: химический факультет Ленинградского гос. университета (1991).
Область научных интересов: полимерные электролиты для литиевых источников тока, литий-ионные аккумуляторы, жидкие органические электролиты, органические катоды.
Публикации: 53.

Information about the author: Doctor of science in chemistry, Head of laboratory of IPCP RAS.
Education: Department of Chemistry of the Leningrad State University (1991).
Research area: polymer electrolytes for lithium power sources, lithium-ion batteries, liquid organic electrolytes, organic cathodes.
Publications: 53.

Введение

В настоящее время существует большой спрос на высокоэффективные и мобильные накопители энергии, которые к тому же должны все время совершенствоваться как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Литий-ионные аккумуляторы, использующие в качестве активного катодного материала LiCoO_2 , сталкиваются с серьезными проблемами, связанными с безопасностью и ресурсными затратами. В последнее десятилетие отмечается рост разработок альтернатив LiCoO_2 , преимущественно на основе литированных оксидов переходных металлов различной структуры и оливина LiFePO_4 , которые уже нашли коммерческое использование. Хотя оливин намного безопаснее кобальтита лития, он уступает ему по емкостным показателям.

Органические электрод-активные материалы обеспечивают новый подход к высокоэффективным источникам тока. Существует намного больше органических соединений, которые можно использовать в качестве электрод-активных материалов, чем неорганических, так как органические структуры отличаются большим разнообразием.

Концепция использования органических соединений в качестве электродных материалов для литиевых аккумуляторов возникла одновременно с не-

органическими соединениями внедрения. Тем не менее, при огромном успехе неорганических соединений в конце 1980-х и медленном прогрессе в области развития проводящих полимеров как катодов аккумуляторов, интерес к органическим электродам снизился. Сейчас, когда неорганические материалы внедрения достигли своего предела в емкости (140-170 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$), начинают возрождаться исследования по органическим электродам. В дополнение к высоким теоретическим емкостям, обычно $> 400 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, органические материалы обладают достоинствами, которые не достигаются в неорганических соединениях. Они являются потенциально дешевыми (без вовлечения в процесс дорогостоящих элементов) и хорошо утилизируются. Кроме того, их молекулярные структуры могут быть легко модифицированы для регулировки удельной мощности и окислительно-восстановительных потенциалов органических катодов, в то время как неорганические материалы вряд ли могут быть изменены. Также органические материалы обладают такими полезными свойствами, как легкий вес и гибкость. Такая обычная процедура для неорганических соединений внедрения, как высокотемпературный отжиг для получения фазы высокой чистоты и кристалличности, не требуется для органических соединений, следовательно, ожидается низкое содержание следов CO_2 при производстве катодного материала.



В течение долгого времени органическим электродным материалам уделялось значительно меньше внимания по сравнению с неорганическими, в основном из-за их относительно низких электрохимических характеристик и большого успеха неорганических электродных материалов во всех проводимых исследованиях. История создания Li-органических аккумуляторов прослеживается с 1969 г. [1], почти с того же времени, что и начало разработки литий-ионных аккумуляторов [2]. В прошлых десятилетиях исследования органических электродных материалов никогда не останавливались, было изучено множество различных органических структур и механизмов окислительно-восстановительных реакций и установлено, что по электрохимическим характеристикам они могут конкурировать с неорганическими материалами. В 1980-1990-х годах проводящие полимеры и органические дисульфиды интенсивно изучались в качестве электродных материалов для литиевых аккумуляторов [3], но их производительность была все еще далека от практического применения. После 2000 г. интерес постепенно перешел к нитроксильными радикальным полимерам и сопряженным карбонильным соединениям, и только после этого был достигнут значительный прогресс в этой области [4]. В настоящее время комплексные электрохимические характеристики некоторых органических катодных материалов, такие как плотность энергии, плотность мощности и стабильность зарядно-разрядного циклирования, сопоставимы или даже выше, чем для обычных неорганических катодов. Тем не менее, по сравнению с неорганическими материалами исследование органических электродов все еще находится на начальной стадии. И на настоящее время катоды на основе сопряженных карбонильных соединений являются самыми многообещающими [5].

Прежде чем перейти к рассмотрению этого класса органических электродов, разберем критерии, по которым отбирается то или иное соединение в качестве кандидата активного электродного материала.

Основы создания органических электродных материалов

Принципы работы электрохимических ячеек

Основным требованием для катодного и анодного (неорганического или органического) активного материала аккумулятора является то, что он может обратимо электрохимически окисляться или восстанавливаться. Таким образом, помимо неорганических электродных материалов на основе переходных металлов (например, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni) [6] есть также много других элементарных веществ (например, Li, Na, Mg, C, O₂, Si, P [7], S, Sn, I₂ [8]) и электроактивных органических веществ, которые могут быть использованы в качестве электродов для аккумуляторов. Для неорганических катодов окислительно-восстановительная реакция связана с изменением

валентности переходного металла или элементарного вещества, в то время как для органических данная реакция основана на изменении состояния заряда в электроактивной органической группе или фрагменте.

В электрохимической реакции восстановления *n*-типа или реакции окисления *p*-типа катиона Li⁺ или аниона A⁻, соответственно (рис. 1), необходимо нейтрализовать отрицательный заряд N⁻ или положительный заряд P⁺. В обратном процессе окислительно-восстановительной реакции Li⁺ или A⁻ мигрирует назад от электрода к электролиту. Для многих органических соединений *n*-типа Li⁺ может быть замещен другими щелочными металлами (например, Na⁺ и K⁺) или даже H⁺, которые практически не влияют на электрохимическое поведение материала. Это в значительной степени отличает их от неорганических соединений, которые очень чувствительны к радиусу катиона.

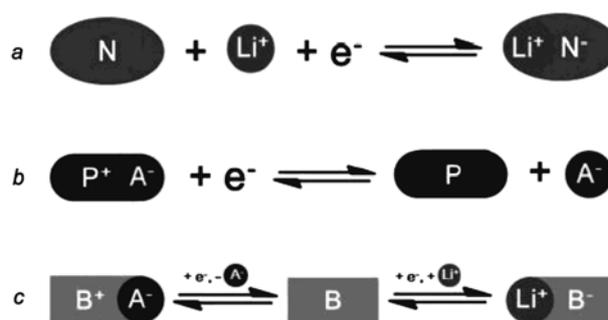


Рис. 1. Электрохимические реакции: а – *n*-тип; б – *p*-тип; с – биполярная реакция. А⁻ – анион в электролите, Li⁺ – может быть замещен другими щелочными ионами [4]

Fig. 1. The redox reaction of three types of electroactive organics: a – *n*-type; b – *p*-type; c – bipolar. A⁻ means anion of the electrolyte and Li⁺ can be replaced by other alkali ions [4]

Для органических соединений *p*-типа может использоваться много анионов, таких как ClO₄⁻, PF₆⁻, BF₄⁻ и TFSI⁻ в неводном электролите или Cl⁻ и NO₃⁻ в водном электролите.

В табл. 1 приведены основные структуры органических соединений, которые могут быть использованы в качестве электродных материалов, и механизмы их окислительно-восстановительных реакций. Из табл. 1 видно, что сопряженные углеводороды и нитроксильные радикалы имеют биполярный редокс механизм, сопряженные амины и сопряженные тиоэферы имеют *p*-тип, а сопряженные карбонилы, тиоэферы и органодинисульфиды – *n*-тип редокс механизма.

Исходя из многообразия перечисленных окислительно-восстановительных реакций и огромного количества органических структур, способных принимать участие в них, для выбора достойного кандидата в катодные материалы необходимо руководствоваться определенными требованиями к электрохимическим характеристикам.

Таблица 1

Структуры и редокс механизмы органических электродов

Table 1

The structures and redox mechanisms of various types of organic electrode materials

Структура	Редокс механизм	Примеры	Ссылки
Сопряженные углеводороды	$\left(R \right)_n^{x+} \longleftrightarrow \left(R \right)_n \longleftrightarrow \left(R \right)_n^{y-}$ биполярная молекула	<p>PAc PPP</p>	[9-11]
Сопряженные амины	$R-\overset{+}{N}(H)-R \longleftrightarrow R-\overset{-}{N}(H)-R$ p-тип	<p>PAn PPy</p>	[12-15]
Сопряженные тиоэфиры	$R-\overset{+}{S}-R \longleftrightarrow R-S-R$ p-тип	<p>PTh TA</p>	[16-18]
Органические дисульфиды	$R-S-S-R \longleftrightarrow R-\overset{-}{S} + \overset{-}{S}-R$ n-тип	<p>PDMcT PDTTA</p>	[19, 20]
Тиоэфиры (4e ⁻)	$R-\overset{+}{S}(O)_2-R \longleftrightarrow R-\overset{-}{S}(O)_2-R \longleftrightarrow R-S-R$ n-тип	<p>PEDOT PTBDT</p>	[21, 22]
Нитрокислые радикалы	$R-\overset{+}{N}(O)-R \longleftrightarrow R-\overset{-}{N}(O)-R \longleftrightarrow R-\overset{-}{N}(O)-R$ биполярная молекула		[23-25]
Сопряженные карбонилы	$R-C(=O)-R \longleftrightarrow R-\overset{-}{C}(O)-R$ n-тип	<p>AQ NTCDA</p>	[26, 27]

Требования к электрохимическим характеристикам органических катодов

Обратимость реакции (как химическая, так и термодинамическая) является важным фактором, определяющим электрохимическую поляризацию и скоростную способность работы электродного материала. Данные механизмы реакций, приведенные в табл. 1, показывают не только разные механизмы

электрохимических реакций, но и имеют огромные различия в кинетике реакции. Например, органические дисульфиды и тиоэфиры всегда показывают очень низкие кинетические скорости реакции, потому что разрыв/формирование S-S или S=O связи требует высокой энергии активации. Напротив, все другие окислительно-восстановительные реакции показывают быструю кинетику. Более того, нитрокислые радикалы имеют очень высокие константы ско-

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

рости реакции и всегда приводят к отличной эффективности работы аккумулятора с высокой скоростью заряда-разряда.

Окислительно-восстановительный потенциал определяется в основном электроактивной органической группой или фрагментом. Различные структуры в табл. 1 показывают огромную разницу в плато заряда-разряда или среднем напряжении заряда-разряда.

На рис. 2 приведено сравнение окислительно-восстановительных потенциалов некоторых типичных органических электродных материалов. Из рис. 2 видно, что органические вещества предпочтительно применяются в качестве катода, а не анода, потому что окислительно-восстановительные потенциалы органических соединений, как правило, находятся между 2,0 и 4,0 В относительно Li^+/Li , что значительно ниже, чем у неорганических интеркаляционных катодов, и это является их минусом. Но существуют и органические аноды – это литиевые органические соли, чей потенциал лежит в пределах от 0,5 до 0,75 В.

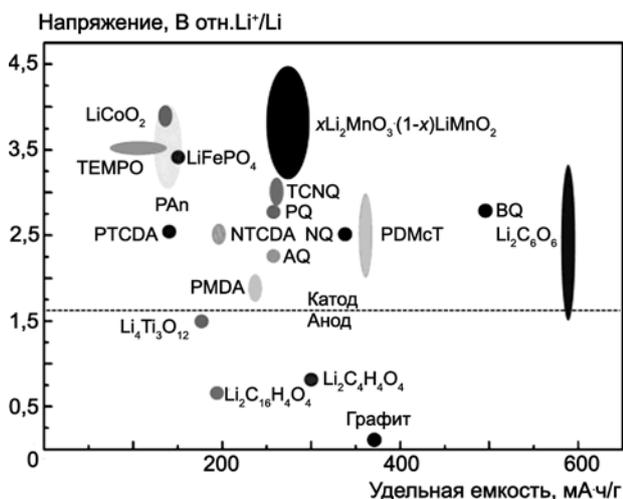


Рис. 2. Редокс потенциалы и удельная емкость типичных неорганических и органических электродных материалов для литиевых аккумуляторов. Структуру каждого органического вещества можно найти в табл. 1-3, 5 [4]

Fig. 2. The redox voltage and specific capacity of typical inorganic and organic electrode materials for rechargeable lithium batteries. The structure of each organic can be found in Table 1-3, 5 [4]

Как правило, органические соединения *p*-типа имеют более высокие окислительно-восстановительные потенциалы, чем органические соединения *n*-типа. Например, нитроксильный радикал TEMPO (используется только пара $\text{TEMPO}^+/\text{TEMPO}$) и проводящий полимер PAN (полианилин) всегда показывают среднее напряжение заряда-разряда около 3,5 В, в то время как органодинисульфид PDMcT и карбонильные соединения с наибольшим сопряжением с ароматическим кольцом, включая хиноны (например, BQ, NQ и AQ, см. табл. 2) и диангидриды (например,

PMDA, NTCDA и PTCDA, см. табл. 2), показывают окислительно-восстановительные потенциалы ниже 3,0 В. Кроме функциональной группы или фрагмента, соседние электроноакцепторные группы (например, $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, $-\text{CN}$ и $-\text{NO}_2$) или электронодонорные группы (например, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{OCH}_3$) также могут повысить или понизить окислительно-восстановительный потенциал, соответственно, который может быть предсказан теоретическим химическим расчетом [28, 29].

Теоретическая емкость. Теоретическую удельную ($C_{\text{теор}}$) емкость органического материала можно рассчитать по формуле $C_{\text{теор}} = n(\text{Li}^+)F/3,6M$, где M – молекулярная масса; F – число Фарадея; n – количество ионов Li^+ , участвующих в редокс процессе.

Согласно этой формуле, существует два способа улучшения теоретической емкости:

- осуществление многоэлектронных реакций;
- снижение молекулярной массы структурной единицы.

Наиболее эффективный подход заключается в упрощении конструкции, сокращении излишних групп или фрагментов, не участвующих в реакции.

Растворимость. Одной из основных проблем органических катодных материалов является растворение активного вещества в органическом электролите, что значительно влияет на его устойчивость при зарядно-разрядном циклировании. Как правило, небольшие органические молекулы не могут избежать растворения в жидком электролите. В отличие от них полимеры малорастворимы в электролитах и поэтому более устойчивы при циклировании. Но существуют и другие способы решения этой проблемы, которые будут описаны ниже.

Синтез и стоимость. Для практической реализации того или иного материала важна его себестоимость. Гораздо легче разработать органический материал электрода, чем его получить. Более того, некоторые органические соединения с оптимальной структурой очень трудно или даже невозможно синтезировать. В результате возникает компромисс между оптимизацией структуры и необходимостью упрощения синтеза и, как следствие, уменьшение его стоимости.

Безопасность. Для обычных катодов на основе оксидов переходных металлов одна из проблем, оставшаяся нерешенной, – это их безопасность. Основной причиной этого является образование оксидов металлов с высокой валентностью во время перезаряда, который иногда сопровождается выделением кислорода и может пройти бурная экзотермическая реакция с электролитом, приводящая к возгоранию и даже взрыву [30, 31]. Для органических материалов, используемых в качестве электродов, этой проблемы не существует, так как ни один сильный окислитель не образуется во время процесса заряда-разряда. Это преимущество делает их более конкурентоспособными в практических приложениях.

Хотя сами органические катодные материалы являются безопасными, для большинства органических электродных материалов, особенно *n*-типа, Li или его сплавы должны применяться в качестве анодного материала и источника лития, который возвращает нас к проблеме безопасности при его практическом использовании [2].

Мы рассмотрели главные критерии, по которым необходимо оценивать тот или иной органический материал. Исходя из них, на настоящее время только ароматические соединения с карбонильными группами (в дальнейшем мы будем называть их «сопряженными карбонильными соединениями») обладают самой выгодной комбинацией указанных характеристик. Именно этим соединениям и будет посвящен дальнейший обзор.

Сопряженные карбонильные соединения

Данный класс органических соединений стали исследовать в качестве органических катодов одним из первых с 1969 г. [1] из-за их способности к обратной реакции енолизации. Енолизация является важной реакцией карбонильной двойной связи, которая может быть стабилизирована путем сопряжения. Ионы Li^+ могут обратимо образовывать связь с атомами кислорода и разрывать ее, что приводит к восстановлению или окислению карбонильной группы. Это как раз и свидетельствует о возможности использования их в качестве органического катода [3] в литиевых аккумуляторах.

На рис. 3 на примере соединений AQ и NTCDA представлены типичные окислительно-восстановительные реакции хинона (рис. 3, *a*) и диангидрида (рис. 3, *b*), двух самых известных видов органических структур среди сопряженных карбонильных соединений.

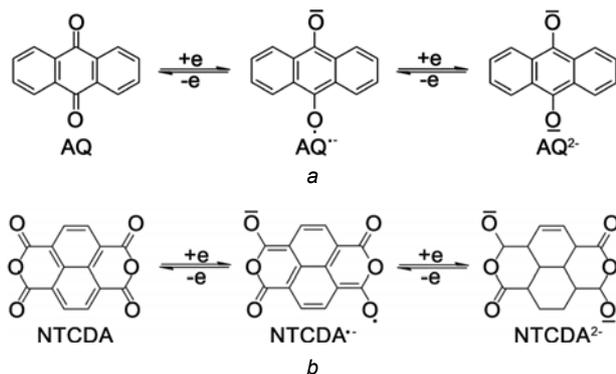


Рис. 3. Схема типичного электрохимического редокс механизма: *a* – хинона; *b* – диангидрида
Fig. 3. Scheme of the typical electrochemical redox mechanism: *a* – quinone; *b* – dianhydride

Для разбавленного раствора AQ характерен двухступенчатый обратимый окислительно-восстановительный механизм электрохимической реакции с участием анион-радикала ($AQ^{\cdot-}$) в качестве переходного состояния (рис. 4, *a*) [32]. Тем не менее, если

его использовать в качестве электродного материала аккумулятора, то наблюдается только одно зарядно-разрядное плато (рис. 4, *b*). Это может происходить из-за того, что анион-радикал $AQ^{\cdot-}$ в составе катодного материала, содержащего проводящий углерод в качестве добавки, более неустойчив, чем в растворе. Поэтому второй этап восстановления ($AQ^{\cdot-}/AQ^{2-}$) происходит очень быстро, и разрыв напряжения между двумя этими этапами слишком мал, чтобы он проявился на плато. Это явление было обнаружено и во многих других сопряженных карбонильных соединениях с двухэлектронной реакцией.

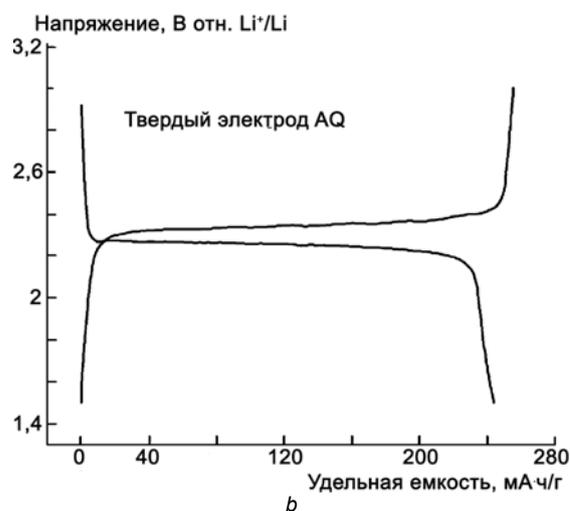
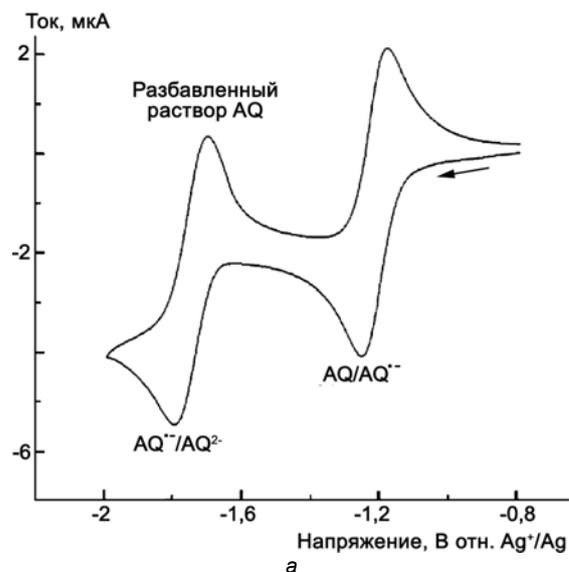


Рис. 4. a – циклическая вольтамперограмма 0,02 М AQ в электролите 0,1 М ТВАР/CH₃CN при скорости сканирования 100 мВ/с [32]; **b** – заряд-разрядная кривая AQ электрода (AQ:C:PTFE = 6:3:1) в электролите 1 М LiTFSI/DOL+DME при скорости циклирования 0,2С, где PTFE – политetraфторэтилен, DOL – диоксолан, DME – диметоксиэтан

Fig. 4. a – cyclic voltammogram of 0.02 M AQ in 0.1 M TBAP/CH₃CN electrolyte at a scan rate of 100 mV/s [32]; **b** – charge-discharge curve of AQ electrode (AQ:C:PTFE = 6:3:1) in 1 M LiTFSI/DOL + DME electrolyte at a current rate of 0.2C, where PTFE – polytetrafluoroethylene, DOL – dioxolane, DME – dimethoxyethane

У диангидрида NTCDA (рис. 3, *b*), хотя и имеются четыре карбонильные группы, маловероятно, чтобы все они участвовали в реакции. Чтобы получить высокую обратимость и стабильность циклирования, для работы аккумулятора обычно используют только двухэлектронную реакцию. Хотя снижение напряжения может еще восстановить NTCDA и при этом получится более высокая разрядная емкость, но структура соединения может быть разрушена из-за серьезного взаимодействия отталкивающихся зарядов, как это происходит в проводящих полимерах при высоком зарядном напряжении. Взаимодействие отталкивающихся зарядов значительно ограничивает практический потенциал электродных материалов с высокой плотностью карбонильных групп, имеющих возможность проведения многоэлектронных реакций.

В приведенном выше обсуждении мы коротко представили общее электрохимическое поведение сопряженных карбонильных соединений. В послед-

ние десятилетия было исследовано большое количество таких материалов в качестве электродов. Для понимания их особенностей их можно разделить на три типа: небольшие органические молекулы, органические полимеры и органические соли.

Катоды на основе малых органических молекул

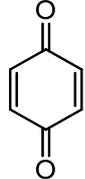
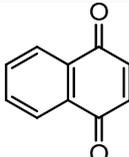
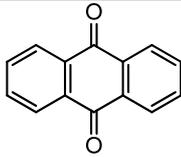
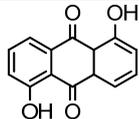
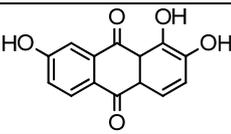
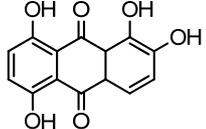
В 1969 г. был представлен литиевый аккумулятор, где в качестве катода использовалась дихлоризоциануровая кислота [1]. С тех пор многие ученые пытались использовать небольшие органические молекулы в качестве катодов до сборки аккумуляторов с водными или неводными электролитами. В табл. 2 перечислены типичные структуры малых органических молекул и их электрохимические характеристики. Хотя многие из них могут достичь высокой разрядной емкости и высокой плотности энергии, все они страдают от проблемы растворения и не дают приемлемой зарядно-разрядной циклируемости.

Таблица 2

Катодные материалы на основе органических соединений и их электрохимические характеристики

Table 2

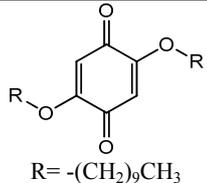
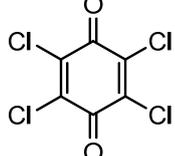
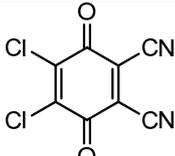
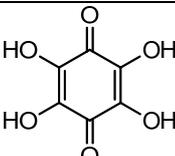
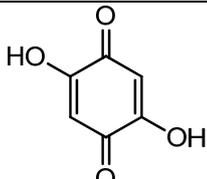
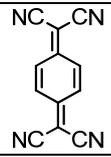
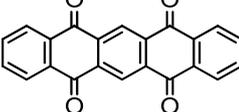
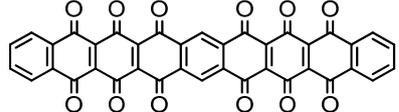
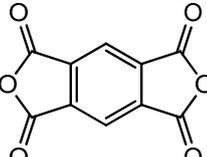
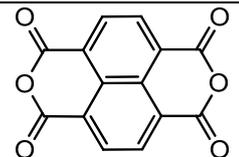
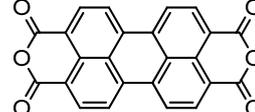
Cathode materials based on organic compounds and their electrochemical characteristics

№	Название	Структура	E_{Redox} , В	$C_{теор}$, мА·ч/г	$C_{практ}$, мА·ч/г	Ссылка
1	1,4-бензохинон, BQ		2,0-4,0	496	490	[33]
2	Нафтахинон, NQ			339		
3	Антрахинон, AQ		2,0-2,6 (1,8-2,9)	257	251 (220)	[32, 34, 35]
4	1,5-дигидроксиантрахинон, DHAQ		1,7-2,7	223	167	[36]
5	1,2,7-тригидроксиантрахинон, THAQ		1,7-4,2	209	147	[36]
6	1,2,5,8-тетрагидроксиантрахинон, THAQ		1,5-3,8	197	143	[36]

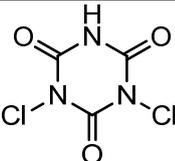
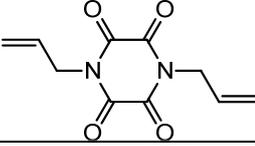
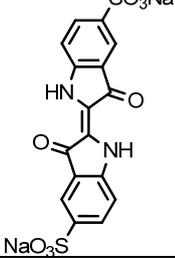
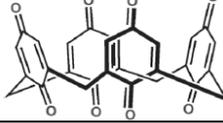
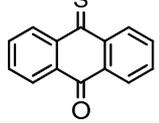
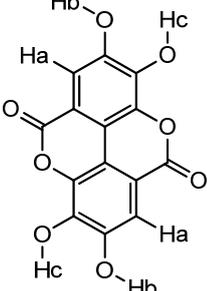


7*	1,2,4-тригидроксиантрахинон, (пурпурин)		1,8-3,4	209	200	[37]
8	Бензо[5,6-b]фуран-4,8-дион, BFFD		2,3-2,9	285	240	[38]
9	Бензо[1,2b:4,5b']дитиофен-4,8-дион, BDTD		2,4-2,7	244	220	[38]
10	Пиридо[3,4-g]изохинолин-5,10-дион, PID		2,0-2,9	255	210	[38]
11	Фенантрахинон, PQ			257	320	[39]
12	Пирен-4,5,9,10-тетраон, PYT			409.2	315	[40]
13	2,7-бис(литийоксикарбонил)-пирен- 4,5,9,10-тетраон, LCPYT			296	217	[40]
14	2,7-бис(метоксикарбонил)пирен- 4,5,9,10-тетраон, MCPYT			283	242	[40]
15	2,5-диметокси-1,4-бензохинон, DMBQ		2,0-3,4	319	15	[41, 42]
16	2,5-диэтоксис-1,4-бензохинон, DEBQ		2,0-3,4	273	250	[41]
17	2,5-дипропоксис-1,4-бензохинон, DPBQ		2,0-3,4	239	232	[41]



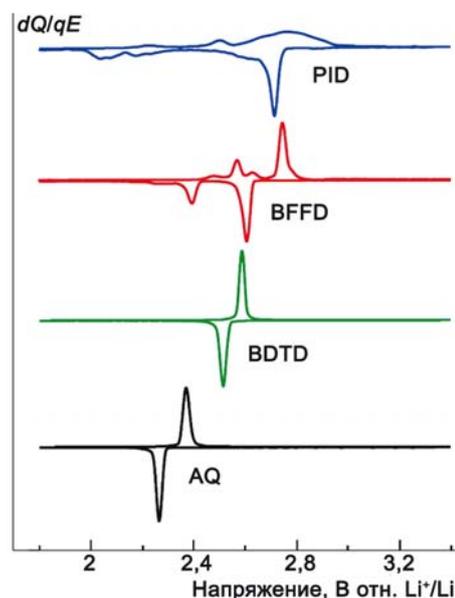
18	2,5-ди-п-децилокси-1,4-бензохинон, DDBQ		2,2-2,9	192	125	[43]
19	2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинон (хлоранил)		2,06-4,06	218	114	[44, 45]
20	2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон, DDQ		3,0-3,6	236	160	[46]
21	Тетрагидроксибензохинон, ТНВQ		1,6-3,0	311	275	[46]
22	Дигидроксибензохинон, ДНВQ		1,8-3,2	382	320	[46]
23	Тетрацианохинондиметан, TCNQ			263 (2 e ⁻)	215	[39, 47]
24	5,7,12,14-пентаценететрон, PT			317	310	[48]
25	Нонилбензогексахинон, NBHQ		2,6-3,6	488	125	[49, 50]
26	Пиромеллитовый ангидрид, PMDA		1,3-2,5	246		[51]
27	1,4,5,8-нафталентетракарбокисильный диангидрид, NTCDA			200	215	[26, 52]
28	3,4,9,10-перилентетракарбокисильный диангидрид, PTCDA			137	130	[26]



29	Дихлоризоциануровая кислота, DCA			406		[1]
30	<i>N,N'</i> -диаллил-2,3,5,6-тетракетопиперазин, AP			240	160	[53]
31	5,5'-индигодисульфоновой кислоты натриевая соль (индиго карминовый)			115	120	[54]
32	Каликс[4]-хинон, C4Q		2,4-3,2	446	422	[55]
33	Монотиоантрахинон, MTAQ		2,1-3,6	239	222	[56]
34	Эллаговая кислота		0,5-3,5	530	400	[57]

Как видно из табл. 2, ряд соединений на основе карбонильных гетероароматических структур, таких как фуран (BFFD), тиофен (BDTD) и пиридин (PID), показал явное превосходство над бензольным аналогом (антрахинон, AQ [46]), открывая еще не известную, универсальную стратегию для разработки органических электродных материалов с многоэлектронными реакциями. Из рис. 5 видно, что рабочий потенциал ячеек сдвигается в область более высоких потенциалов в ряду антрахинон → фуран → тиофен → пиридин.

Рис. 5. Кривые дифференциальной емкости, полученные из зарядно-разрядных кривых ячеек при скорости 0,1С
Fig. 5. Differential capacity curves derived from the discharge-charge curves at 0.1C



На рис. 6 показана скоростная способность ячеек с разными карбонильными гетероароматическими структурами. Из рис. 6 видно, что при возрастании скорости разряда выше 0,5С емкость тиафена BDTD и антрахинона AQ значительно снижается. Напротив, емкость пиридина PID остается относительно устойчивой до 5С. Примечательно, что 85% емкости, наблюдаемой для фурана BFFD на 0,1С, может быть разряжена при высокой скорости 10С.

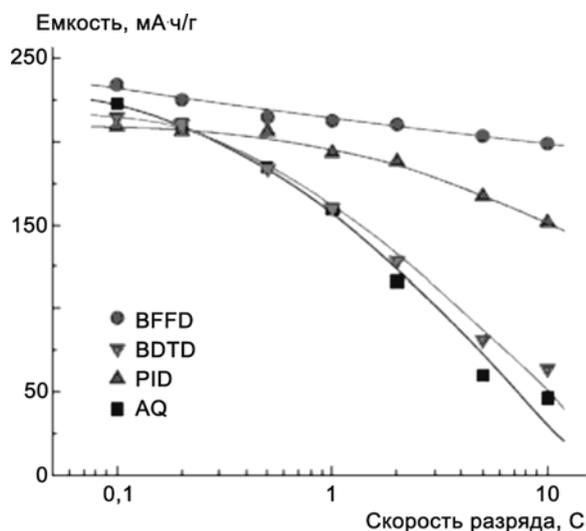


Рис. 6. Скоростная работоспособность ячеек на основе карбонильных соединений, разряженных при 0,1–10С. Состав катода: активный материал:сажа:PVDF, 3:6:1 (по массе)

Fig. 6. Rate performance of the cells based on the four carbonyl compounds discharged at 0.1–10C. Cathode composition: active material:carbon black:PVDF, 3:6:1 (wt.)

Высокая скоростная способность фурана BFFD привела авторов [38] к дальнейшему исследованию возможности применения этого материала при высоких скоростях.

На рис. 7 приведено сравнение скоростной способности электродов без связующего, содержащих 30 и 60 масс.% активного вещества BFFD.

Из рис. 7 видно, что данная зависимость для обоих электродов имеет сходный характер, несмотря на снижение емкости для катодов с 60 масс.% BFFD. Таким образом, исключение связующего PVDF (поливинилиденфторид) в электроде значительно снижает поляризацию при высоких скоростях. При замене PVDF на Al_2O_3 для электродов, содержащих 30 масс.% фурана BFFD, разность потенциалов между зарядом и разрядом при 10С снижается с 1,61 В до 0,66 В. Улучшенная работоспособность может быть связана с отсутствием изолирующих покрытий, образованных PVDF, высаженного из раствора в N-метилпирролидоне при изготовлении электрода. Даже при заряде-разряде при 100С (что соответствует плотности тока $\sim 13,7$ мА/см²) получена полностью обратимая емкость 181 мА·ч/г (70% от емкости, полученной при 0,1С) и плотность мощности 29,8 кВт/кг. По-

следнее значение почти на порядок выше, чем для катода с PVDF. Интересно, что такие высокие скорости (72 секунды на полный цикл) позволяют проводить циклические испытания до того, как произойдет значительное растворение активного материала (контролировалось относительно медленного механизма диффузии). В отсутствие связующего 30%-BFFD электрод сохраняет 72% своей первоначальной емкости после заряда-разряда при 100С в течение 50 циклов (вставка на рис. 7).

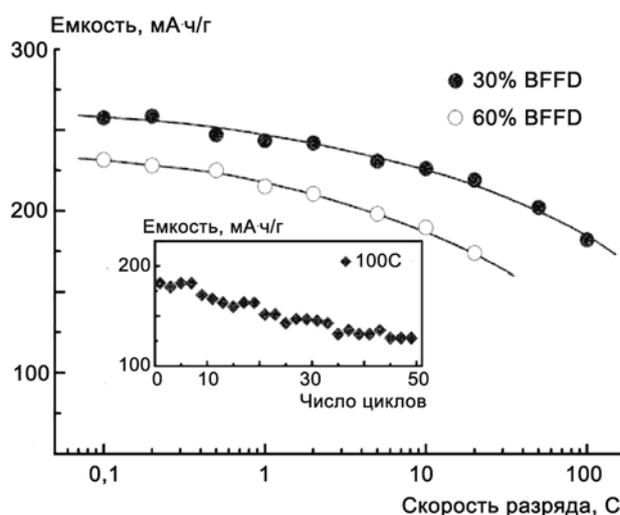


Рис. 7. Сравнение скоростной способности электродов без связующего, содержащих 30 масс.% и 60 масс.% активного вещества BFFD. Составы катодов BFFD: сажа: Al_2O_3 (30-50 нм в диаметре), 3:6:1 и BFFD:сажа: Al_2O_3 , 6:3:1 соответственно. На вставке представлено сохранение емкости 30%-BFFD электрода при заряде-разряде при 100С

Fig. 7. Comparison of the rate capability of binder-free electrodes containing 30 wt% and 60 wt% of the active material BFFD. Cathode compositions BFFD:carbon black: Al_2O_3 (30-50 nm in diameter), 3:6:1 and BFFD:carbon black: Al_2O_3 , 6:3:1, respectively). Inset shows the capacity retention of the 30%-BFFD electrode charged/discharged at 100C

Для того чтобы решить проблему растворения малых молекул, исследователи использовали несколько подходов. С одной стороны, увеличение содержания проводящего углерода [35] или включение мезопористого углерода [34] может усилить иммобилизацию и предотвратить растворение активного вещества. С другой стороны, использование твердого электролита (например LISICON) [33] или полимерного электролита (например LiTFSI/ПЭО) [46] может полностью предотвратить растворение. Тем не менее, до сих пор не было сообщений об удовлетворительном результате этих методов. Способ иммобилизации не может существенно избежать растворения и, вероятно, может снизить емкость всего электрода. Твердый электролит или полимерный электролит приведет к низкой ионной проводимости при температуре окружающей среды и к большому Фарлеевскому сопротивлению на границе электрод/электролит. Хотя с использованием жидкого [33] или ква-

зитвердого [46] электрода можно уменьшить Фарадеевское сопротивление, это в значительной степени снизит плотность энергии всего аккумулятора. Недавно было показано [58], что растворимость малых органических молекул зависит от состава жидкого органического электролита. Авторы [58] установили, что органические катоды на основе антрахинона растворяются в карбонатных растворителях, в то время как к эфирным (диоксолан, диметоксиэтан) они более устойчивы.

Катоды на основе органических полимеров

В 1986 г. Дж. С. Фус и др. получили полимерный хинон (PQ) из электрохимически синтезированного поли-(L)-4-диметоксибензола и испытали его электрохимические характеристики в качестве катода

литиевого аккумулятора [58]. PQ похож на совершенную структуру для полимерного катода на основе сопряженного карбонильного органического соединения из-за его относительно высокого потенциала разряда (2,5-3,0 В относительно Li⁺/Li), высокой теоретической емкости (505 мА·ч/г), а также его нерастворимости. К сожалению, на практике емкость была только около одной четверти от теоретической величины, а эффективность заряд-разрядного циклирования была очень низкой из-за несовершенства синтеза и неоптимизированности условий испытаний в 1980-е годы.

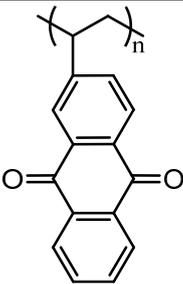
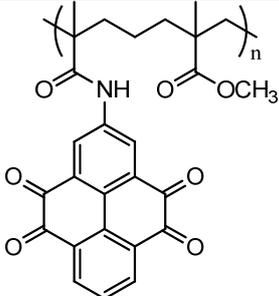
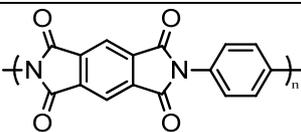
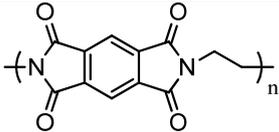
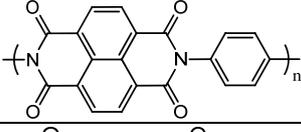
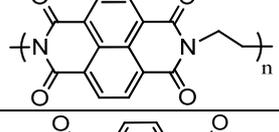
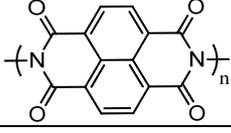
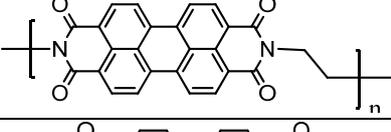
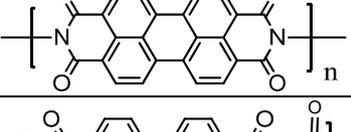
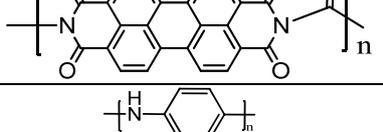
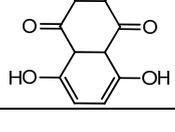
После 1999 г. исследователи синтезировали и испытали много других полимерных электродных материалов на основе хинона и диангидрида [27, 59-64] (табл. 3).

Таблица 3

Катодные материалы на основе органических полимеров и их электрохимические характеристики
Table 3
Cathode materials based on organic polymers and their electrochemical characteristics

№	Название	Структура	E_{Redox} , В	$C_{теор}$, мА·ч/г	$C_{практ}$, мА·ч/г	Ссылка
1	Полимерный хинон, PQ		3,8-4,2	505	140	[59]
2	Поли(5-амино-1,4-нафтохинон), PANQ		2,0-3,0	313	250	[60]
3	Поли(2,5-дигидрокси-1,4-бензохинон-3,6-метилен), PDBM		1,7-3,5	352	150	[61]
4	поли(2,5-дигидрокси-1,4-бензохинонил-сульфид), PDBS		1,5-2,8	315	230	[67]
5	Полиантрахинонилсульфид, P15AQS		1,8-2,6	225	198	[55, 62]
6	Полиантрахинонилсульфид, P18AQS		1,9-2,5	225	135	[55]



7	Поли(2-винилантрахинон), PVAQ		2,2-2,6	229	217	[63]
8	Полимерсвязанный пирен-4,5,9,10-тетраон, PPYT		1,8-3,2	262	231	[64]
9	Полиимид, PI-1		1,7-2,5	369	181	[65]
10	Полиимид, PI-2		1,7-2,6	443	237	[65]
11	Полиимид, PI-3		2,1-2,8	315	170	[65]
12	Полиимид, PI-4		2,1-2,8	367	188	[65]
13	Полиимид, PI-5		2,2-2,8	203 (2 e ⁻)	222	[65, 66]
14	Этилендиаминполиимид, EDP		1,7-3,1	320	85	[68]
15	Гидразинполиимид, HP		1,8-3,3	343	130	[68]
16	Карбонилдиаминполиимид (мочевина), UP		1,8-3,1	320	165	[68]
17	Поли(5-амино-1,4-дигидроксиантрахинон), PADAQ		1,75-3,5	212	143	[69]

В последние годы многие полимеры (PAQS [62], PVAQ [63], PPYT [64] и PI-5 [65, 66]) показали лучшие электрохимические характеристики по сравнению с предыдущими результатами, в том числе большую емкость, близкую к теоретическому значению, высокую стабильность при зарядно-разрядном циклировании, высокую кулоновскую эффективность, а также высокую воспроизводимость результатов. Например, PPYT может сохранять 83% своей первоначальной емкости после 500 циклов, или 90% своей емкости при 30С по сравнению с 1С (рис. 8) [61].

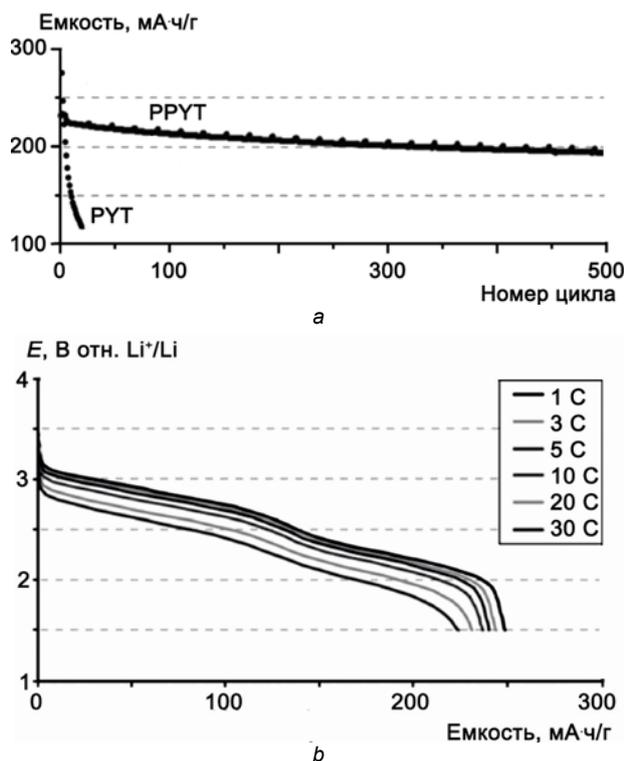


Рис. 8. (а) Эффективность заряд-разрядного циклирования и (b) скоростная работоспособность PPYT. Катод (PYT или PPYT:сажа:PVDF (3:8:2)) тестировался в электролите LiTFSI/тетраглим при 45 °С. Для (а) PYT тестировался при 0,2С, тогда как PPYT – при 1С [64]

Fig. 8. (a) Cycling performance and (b) rate capability of PPYT. Cathode (PYT or PPYT:carbon black:PVDF (3: 8: 2)) was tested in the electrolyte LiTFSI/tetraglyme at 45 °C. For (a) PYT tested at 0.2C, while PPYT – at 1C [64]

По сравнению с мономером полимер практически нерастворим в жидком электролите. Поэтому лучшим способом решить проблему растворения полимера во время электрохимической реакции – создать электродный материал со стабильным и неактивным скелетом, а также высокоэлектроактивной органической группой или фрагментом. Тем не менее, этот способ также обладает рядом недостатков, в том числе пониженной теоретической емкостью, увеличенной электрохимической поляризацией и медленным ион-электронным переносом на электроде. Например, по сравнению с AQ полимер PAQS может достичь значительно лучшей стабильности при циклировании с не-

которым уменьшением первоначальной емкости (рис. 9). Кривая заряда-разряда становится при этом более наклонной с несколько уменьшенной средней величиной потенциала разряда. Это, вероятно, связано с отталкиванием заряда из-за взаимодействия структурных единиц в полимерной цепи AQ в дополнение к электронной изоляции полимера. Иногда существует стадия возрастания емкости полимерного электрода, которая определяется как «процесс активации». Это явление приписывается недостаточному контакту между полимером и электролитом, который будет постепенно улучшаться в процессе заряда-разряда.

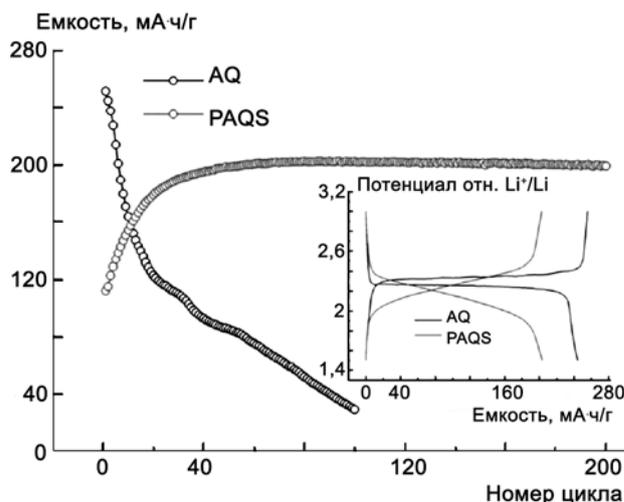


Рис. 9. Сравнение электрохимической работоспособности AQ и PAQS в качестве катодного материала для литиевых аккумуляторов. Катод (AQ или PAQS:C:PTFE (6:3:1)) тестировался в электролите 1 M LiTFSI/DOL + DME при скорости тока 0,2С

Fig. 9. Comparison between the electrochemical performance of AQ and PAQS as cathode materials for rechargeable lithium batteries. The cathode (AQ or PAQS:C:PTFE = 6:3:1) is tested in 1 M LiTFSI/DOL + DME electrolyte at a current rate of 0.2C

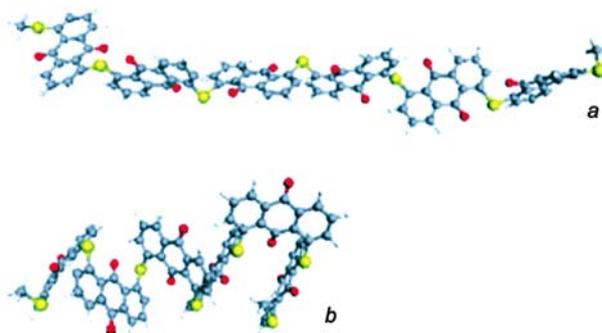


Рис. 10. Химические структуры (а) P15AQS и (b) P18AQS, построенные путем квантово-химического моделирования

Конструируя полимерный катодный материал, следует учитывать его конфигурацию. Рассмотрим две одинаковые молекулярные структуры P15AQS и P18AQS (табл. 3), имеющие различную геометрию. На рис. 10 изображены рассчитанные химические

структуры данных соединений с шестью повторяющимися антрахинольными кольцами. Из рис. 10 видно, что структуры имеют различную геометрию, которая, по-видимому, должна сказаться и на электрохимических характеристиках этих полимеров.

На рис. 11 приведены заряд-разрядные профили при скорости $C/10$ ($1C = 225 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$) P15AQS и P18AQS. Из рис. 11 видно, что емкость P15AQS равна $250 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ при первом процессе интеркаляции Li (т.е. кривая разряда), что немного превышает его теоретическую удельную емкость ($225 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$), а P18AQS имеет только $90 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ при первом процессе интеркаляции Li, что намного меньше его теоретической емкости (также $225 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$). Напряжение поляризации для P18AQS в течение первого процесса деинтеркаляции Li (т.е. кривая заряда) на $\sim 0,4 \text{ В}$ выше, чем у P15AQS. Это указывает на то, что P18AQS имеет более низкую проводимость, чем P15AQS. Низкая проводимость также способствует низкой емкости P18AQS на начальных циклах. На двадцатом цикле напряжение поляризации для P18AQS при деинтеркаляции Li значительно снижается.

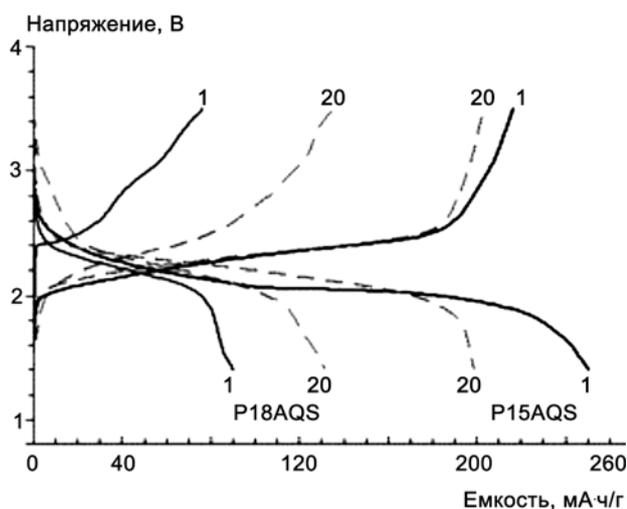


Рис. 11. Сравнение зарядно-разрядных профилей при скорости $C/10$ ($1C = 225 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$), где PVDF связующее, электролит $1,0 \text{ M LiTFSI}$ в DOL/DME (1:1 по массе)
Fig. 11. Comparison of the charge/discharge profiles at $C/10$ rate ($1C = 225 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$), where the binder was PVDF and the electrolyte was 1.0 M LiTFSI in DOL/DME (1:1 by wt.)

Таким образом, установлено, что электрохимическая работоспособность органических катодных материалов на основе антрахинона значительно зависит от положения замещения. Материалы с меньшим стерическим препятствием в позиции замещения показывают более высокую емкость и длительный срок службы.

В наших работах [71, 72] работоспособность полиимидного катода PI-5 (табл. 3) была протестирована при различных скоростях тока: $C/10$, $C/2$ и $2C$ (рис. 12). В данном случае за C была принята теоретическая емкость $405,8 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$.

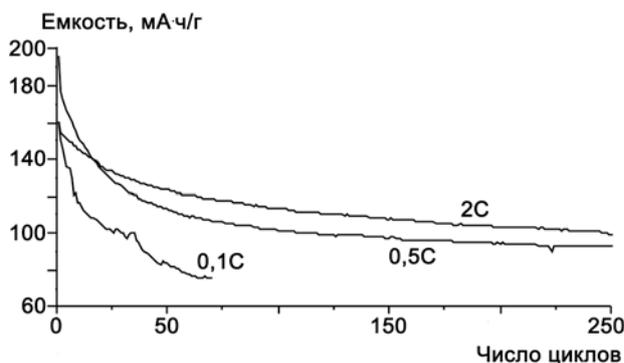


Рис. 12. Эффективность зарядно-разрядного циклирования полиимидного катода при различных скоростях
Fig. 12. Cycling performance of polyimide cathode at different current rate

Из рис. 12 видно, что при скорости $0,1C$ достигается емкость $160 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, но в дальнейшем она быстро падает и к 70 циклу составляет 50% от первоначальной (здесь и далее без учета цикла № 1). При скорости $0,5C$ на первом цикле было достигнуто рекордное значение $\sim 200 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$. Дегградация ячейки в этом случае идет с меньшей степенью, и к 250 циклу емкость достигает 53% от первоначальной. Лучше всего себя показала ячейка со скоростью циклирования $2C$: при первоначальной емкости $160 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ ее падение к 250 циклу составило 36%, а к 670 циклу – 42% за весь период испытаний. Похожие результаты, только на 100 циклах, были получены авторами работы [65], т.е. чем выше скорость заряда-разряда, тем устойчивее работает аккумулятор.

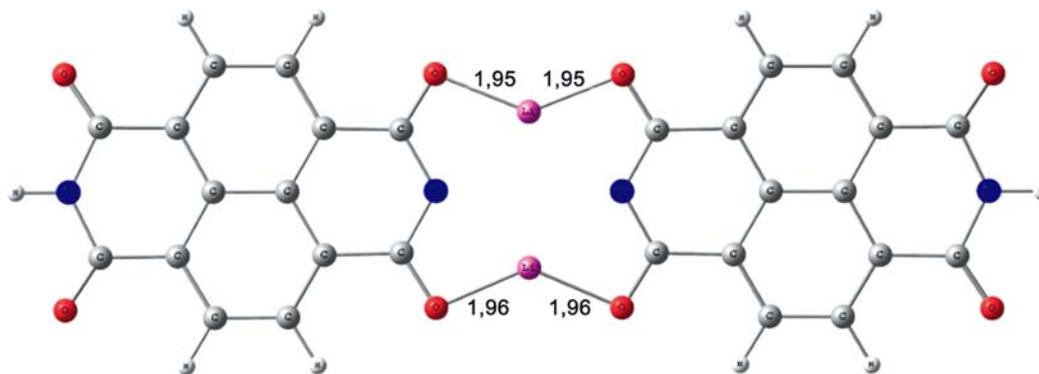


Рис. 13. Структура полиимида, допированная двумя ионами Li^+
Fig. 13. Structure of polyimide doped by two Li^+ ions

Данный факт можно объяснить следующими обстоятельствами. При допировании первым ионом лития согласно квантово-химическим расчетам в молекуле полиимида уже происходит разрыв N-N связи (рис. 13). В образующемся радикале примерно половина спиновой плотности сосредоточена на атомах N бывшей N-N связи. Так как система значительно стабилизируется при присоединении второго иона Li^+ , то имеет значение соотношение времени существования системы в нестабильном состоянии со временем побочной реакции. Поэтому с увеличением скорости восстановления полиимидного кольца возникает парадоксальное увеличение эффективности работы электрохимической системы.

Другой важной проблемой работы органических катодов является низкая электронная проводимость, потому что большинство полимеров являются изоляторами. Для того чтобы полностью использовать активный материал в процессе изготовления электрода, как правило, добавляют большое количество проводящего углерода (например, 30-60%). Чтобы решить эту проблему, можно сконструировать органическую молекулу с сопряженными связями, имеющую высокую электронную проводимость.

Электронная проводимость [72] является важным фактором, определяющим эффективность работы катодного материала литиевых аккумуляторов, который влияет не только на сопротивление самого электрода, но и на перенос электронов внутри активного материала. Повышения электронной проводимости катодного материала можно добиться двумя путями: увеличением электронной проводимости самого активного материала или путем введения электрон-проводящей добавки на основе углеродного наноматериала. Сначала рассмотрим первый путь.

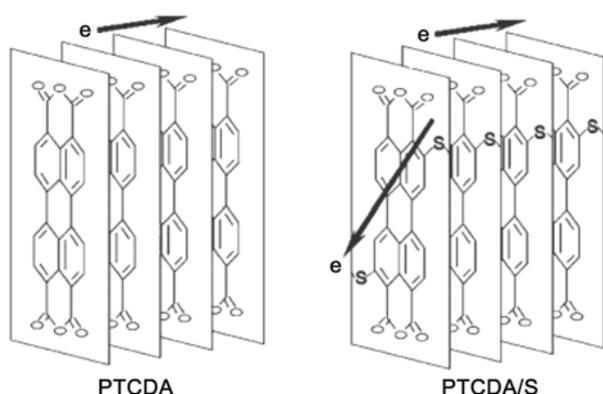


Рис. 14. Перенос электронов по связи тиоэфира в PTCDA/S
Fig. 14. Electron transfer along the thioether bond in PTCDA/S

Как сообщалось в [73], PTCDA имеет анизотропию проводящих свойств, т.е. внутренняя проводимость, по меньшей мере в шесть раз ниже, чем в перпендикулярном направлении, что указывает на

то, что перенос электронов между кристаллами PTCDA (рис. 14) может быть реализован только с помощью π - π укладки между слоями [74].

Тем не менее, для сульфидных полимеров перенос электронов по связи тиоэфира может обеспечиваться по альтернативному пути (рис. 14), вызванному π -делокализацией электрона в перилене [75], который имеет значительно более низкий энергетический барьер, чем при π - π укладке. Это может привести к значительному улучшению внутренней проводимости и общей эффективности переноса электрона. Кроме того, это считается причиной стабильности циклирования PTCDA и полимеров, т.к. без эффективного переноса электронов окислительно-восстановительная енолизация карбонильных групп в PTCDA будет необратимой. Электронная проводимость прессованной пластины PTCDA очень низка, и сопротивление, рассчитанное по наклону кривой ток-напряжение $I-U$, составляет около $4,6 \cdot 10^9$ Ом. Полимеры обладают гораздо более высокой проводимостью, которая увеличивается с содержанием серы. Для пластины PTCDA/S (PTCDA с серой, прокаленные при $500^\circ C$) сопротивление составляет около $1,5 \cdot 10^3$ Ом, что указывает на улучшение проводимости с коэффициентом примерно $3 \cdot 10^6$ по сравнению с пластиной из PTCDA. Это показывает, что связи тиоэфира значительно улучшают электронную проводимость полимеров [76]. Таким образом, перенос электронов между электрохимическими центрами становится гораздо легче, и в результате эффект поляризации и структурной нестабильности в процессах заряда-разряда можно эффективно устранить, что приведет к превосходной стабильности при заряд-разрядном циклировании.

Еще одно преимущество структуры сульфидного полимера заключается в том, что он может эффективно предотвратить возможное растворение реагента в электролите во время заряд-разряда, что особенно важно для материалов, которые растворимы в электролите. Это наблюдалось для частично сернистых материалов NTCDA, которые были получены с помощью каталитической реакции сульфирования со значительно более высокой начальной емкостью $296 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$.

Приведенный выше анализ показывает, что удельная емкость этих видов материалов может быть существенно улучшена без потери стабильности циклирования с помощью введения серы в PTCDA и в другие подобные ароматические производные с меньшими молекулярными весами.

Влияние добавки различных углеродных наноматериалов на электрохимические свойства органических катодов

В данном разделе рассматривается второй путь увеличения электронной проводимости за счет добавления углеродной токопроводящей добавки. Аце-



тиленовую сажу добавляют во все составы катодных материалов. Но если в неорганических катодах оптимальным количеством является 10 мас.%, то для органических катодов массовое содержание сажи может достигать 60%. В настоящее время появились работы по замене ацетиленовой сажи более инновационными углеродными наноматериалами, а именно – нанотрубками и графеном.

В статье [77] авторы добавляли углеродные одностенные нанотрубки (УНТ) в органический катод на основе ангидрида PTCDA с последующей его полимеризацией.

При обычном получении композита PTCDA/УНТ методом смешения одностенные нанотрубки диспергировали в этаноле с помощью ультразвука. Затем добавляли PTCDA, перемешивали и выпаривали этанол с последующим вакуумированием. Плотность PTCDA (1,764 г/см) была сопоставима с плотностью УНТ (1,4 г/см). Таким образом, была получена серия композитов PTCDA/УНТ с концентрацией углеродных нанотрубок в диапазоне от 1 до 10 мас.%.

Зависимость сопротивления переноса заряда (R_{ct}) от содержания УНТ в композите приведена на рис. 15.

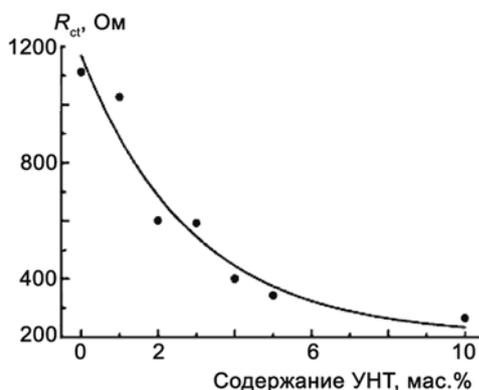


Рис. 15. Сопротивление переноса заряда от весового содержания УНТ в нанокompозите
Fig. 15. Charge transfer resistance versus weight content of CNT in nanocomposite

Из рис. 15 видно, что R_{ct} при содержании 1 мас.% УНТ незначительно уменьшается по сравнению с исходным PTCDA (1113 Ом). Таким образом, при малом содержании углеродных нанотрубок электронная проводимость возрастает не сильно. При увеличении содержания УНТ до 2 мас.% R_{ct} быстро уменьшается до 602 Ом. Это свидетельствует о переходе критического весового содержания 2 мас.% (2,55% по объему). Стоит отметить, что, хотя R_{ct} при 2 мас.% УНТ уменьшается почти в 2 раза, скоростная способность катодного материала не улучшается. Только при добавлении 5 мас.% УНТ ($R_{ct} = 344$ Ом) скоростная способность катода повышается. При добавлении 10 мас.% УНТ $R_{ct} = 265$ Ом, но при этом, за счет уменьшения доли активного материала, падает емкость (рис. 14).

На рис. 16 показана эффективность заряд-разрядного циклирования при токе 100 мА·ч/г.

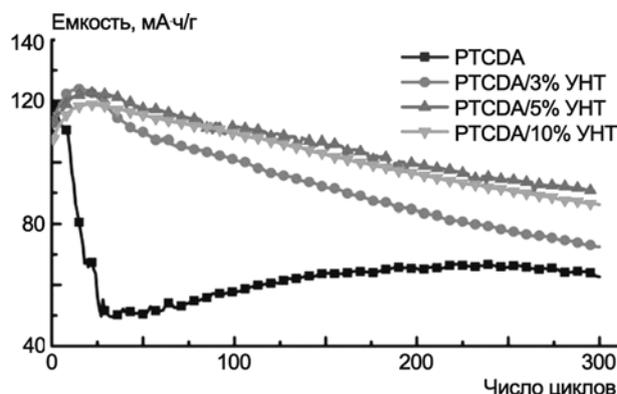


Рис. 16. Эффективность циклирования PTCDA/УНТ по сравнению с PTCDA при плотности тока 100 мА/г
Fig. 16. Cycling performance of PTCDA/CNT compared with PTCDA at a current density of 100 mA/g

Начальная емкость PTCDA равна 118 мА·ч/г, и она быстро снижается до 49 мА·ч/г на 25 цикле, затем постепенно увеличивается до 63 мА·ч/г на 300 цикле. Это вызвано тем, что PTCDA и его разряженное состояние растворяются в электролите [26].

Раствор PTCDA достигает своего насыщения после 35 цикла, после которого емкость немного увеличивается, и стабилизируется. Все композиты PTCDA/УНТ показывали лучшую циклическую работоспособность, чем PTCDA. Лучше других оказался композит с 5 мас.% УНТ. Его разрядная емкость сначала возрастала до 122 мА·ч/г и оставалась на уровне 90 мА·ч/г после 300 циклов. Таким образом, углеродные нанотрубки повышают катодную эффективность переноса электрона и, следовательно, увеличивают обратимость окислительно-восстановительной реакции карбонильных групп.

Другим способом получения нанокompозита является полимеризация дисперсии PTCDA/УНТ с этилендиамином при 400 °С, при этом получается полимерный композит полиимида с нанотрубками PI/УНТ.

На рис. 17 представлены заряд-разрядные кривые и эффективность циклирования композитов PTCDA/УНТ и PI/УНТ. Из рис. 17 видно, что композиты PI/УНТ имеют лучшую циклируемость. Емкость сохраняется на уровне 93% на 300 цикле при токе 100 мА·ч/г. Внутренняя стабильность полимерных структур обеспечивает меньшее растворение в электролите, гарантируя превосходную устойчивость циклирования полимерного композита PI/УНТ. Таким образом, еще раз показано, что полимеризация является одним из самых эффективных способов повышения устойчивости органических электродных материалов во время работы аккумулятора.

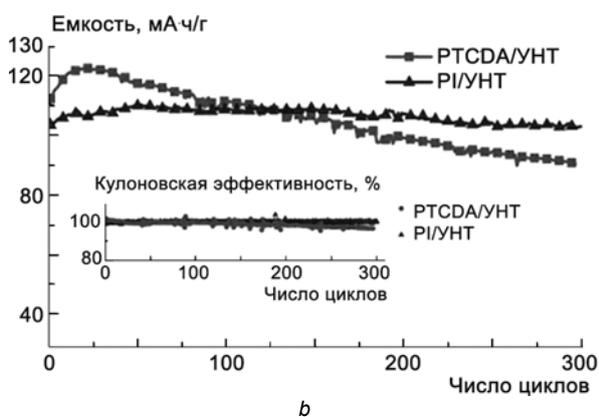
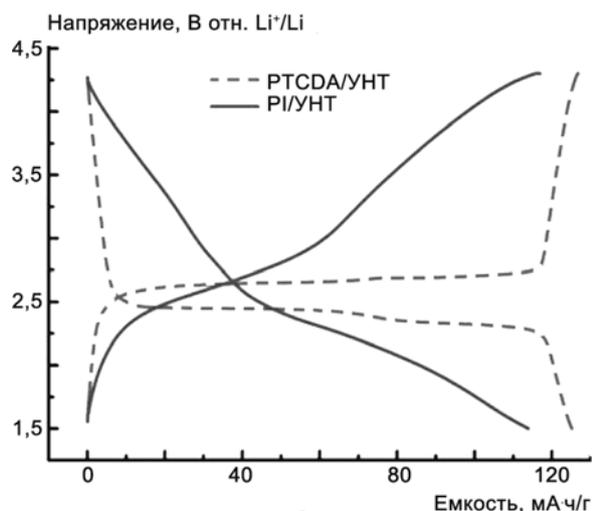


Рис. 17. (а) Заряд-разрядные кривые электродов на основе композитов PTCDA/УНТ и PI/УНТ при скорости 0,1С; (b) циклическая работоспособность электродов на основе композитов PTCDA/УНТ и PI/УНТ при плотности тока 100 мА/г в диапазоне потенциалов 1,5–4,3 В (относительно Li⁺/Li). На вставке показана кулоновская эффективность

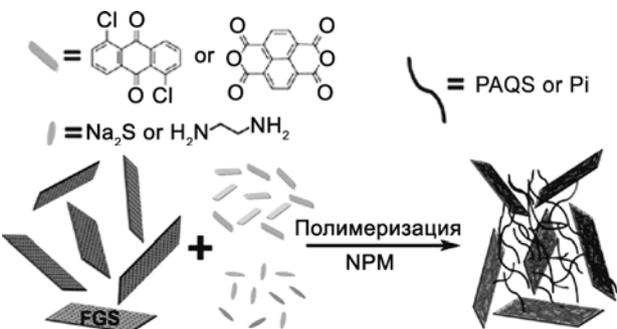


Рис. 18. Схема процесса *in situ* полимеризации нанокompозитов PAQS-ФГЛ или PI-ФГЛ, где ФГЛ – функционализированные графеновые листы

В другой статье [66] были получены нанокомпозиты, сочетающие в себе графен с двумя перспективными катодными полимерными материалами, такими как поли-(антрахинонилсульфид) PAQS и полиимид PI. Полимер-графеновые нанокомпозиты были синтезированы с помощью простой *in situ* полимеризацией в присутствии графеновых листов (рис. 18).

Высокодисперсные графеновые листы в нанокомпозите резко повышали электронную проводимость и позволили эффективно использовать электрохимическую активность полимерного катода (табл. 4).

Таблица 4
Свойства полимеров и нанокомпозитов полимер-графен

Table 4
The properties of polymers and polymer-graphene nanocomposites

Образец	Содержание добавки, мас. %	Электронная проводимость, См/см	Площадь поверхности, см ² /г	Коэффициент использования ^a , %
PAQS	0	< 1·10 ⁻¹¹	30	79
PAQS-ФГЛ-а	6	2,9·10 ⁻⁵	161	88
PAQS-ФГЛ-б	26	6,4·10 ⁻³	153	95
PAQS-УНТ-с	5	2,8·10 ⁻⁶	127	85
PI	0	< 1·10 ⁻¹¹	71	42
PI-ФГЛ-а	6	1,2·10 ⁻⁵	115	49
PI-ФГЛ-б	11	3,5·10 ⁻⁴	156	62

$$\text{«Коэффициент использования»} = \frac{C_{\text{композит}} - C_{\text{ФГЛ}} \cdot P_{\text{ФГЛ}}}{(1 - P_{\text{ФГЛ}}) C_{\text{полимер, теор.}}}$$

где *C* – разрядная емкость при 0,1С; *P* – массовая доля в композите.

Авторы считают, что основным препятствием для достижения полимерными катодами сверхбыстрого заряда и разряда является присущая им электронная изоляция. Как показано в табл. 4, электронная проводимость обоих полимеров PAQS и PI значительно увеличена при помощи включения хорошо диспергированного графена в нанокомпозит. Это позволяет осуществить сверхбыстрый заряд и разряд (рис. 19), и композит может выдать при разряде более 100 мА·ч/г в течение всего нескольких секунд.

На рис. 19 авторы сравнили зависимость удельной разрядной емкости от *C*-скорости PAQS и всех его нанокомпозитов. При сравнении PAQS-ФГЛ-а и PAQS-УНТ-с видно, что нанокомпозит, содержащий графен, показывает лучшую работоспособность, чем нанокомпозит, содержащий схожее количество на-

нотрубок, что согласуется с предыдущей работой этих же авторов по нанокompозитным электродам TiO_2 -ФГЛ [78].

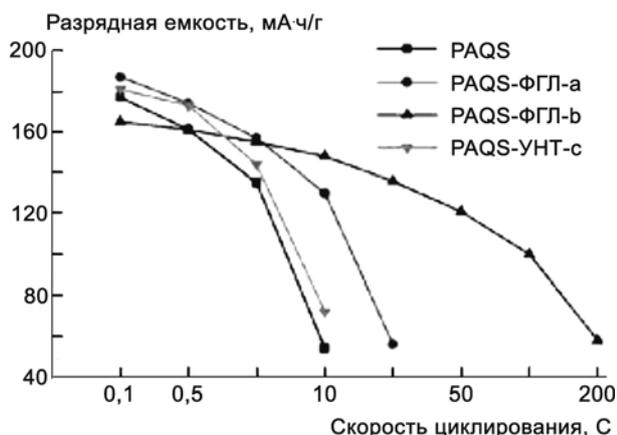


Рис. 19. Зависимость разрядной удельной емкости от скорости циклирования (C-Rate) PAQS и всех его композитов
Fig. 19. Discharge specific capacity versus C-rate of PAQS and its composites

Для изучения морфологии нанокompозитов полимер-графен образцы были охарактеризованы сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). СЭМ-изображение на рис. 20, *a* и ПЭМ-изображение на рис. 20, *b* показывают, что размер каждого ФГЛ составляет несколько микрометров и существует равномерный и толстый слой PAQS, покрывающий ФГЛ с обеих сторон. Также следует отметить пористую структуру полимерного слоя, поскольку она помогает увеличить площадь контакта между катодом и электролитом и таким образом улучшить литий-ионную проводимость. Из поперечного ПЭМ изображения PAQS-ФГЛ-*b* (рис. 20, *c*) было обнаружено, что ФГЛ достаточно равномерно распределены в полимерной матрице, без очевидной агрегации даже при высоком содержании ФГЛ в PAQS-ФГЛ-*b*. Рис. 20, *d* является увеличением изображения ПЭМ PAQS-ФГЛ-*b*, показывающий графеновый лист с нанесенным на него полимерным слоем.

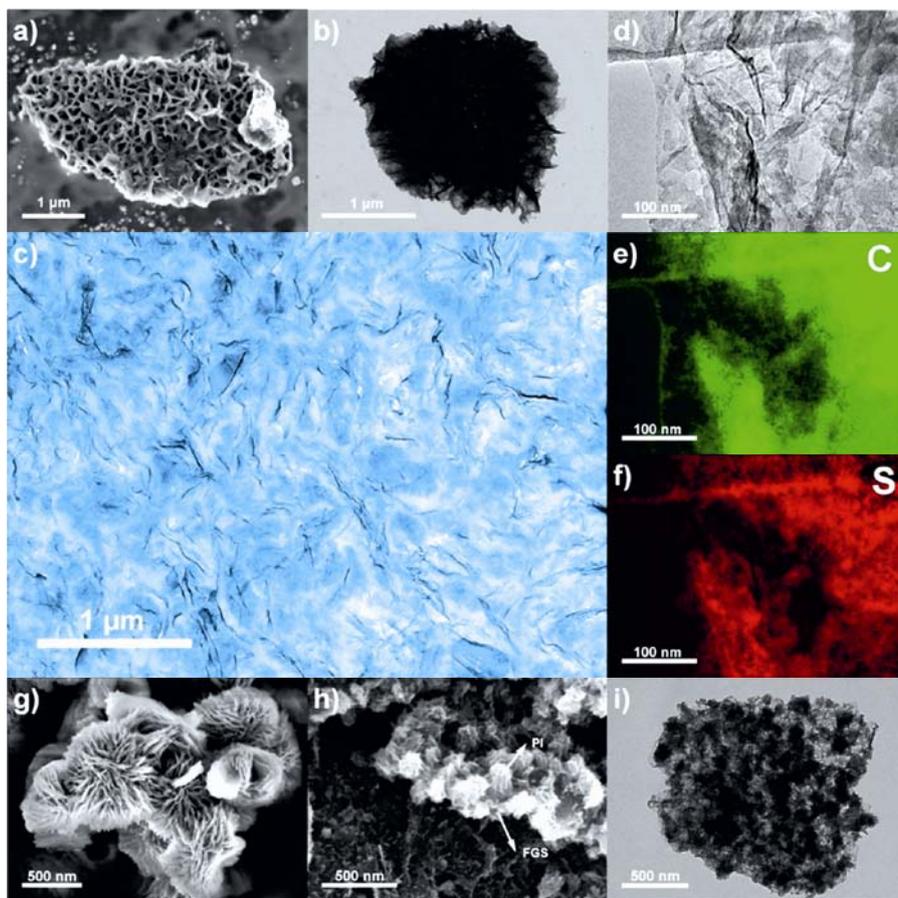


Рис. 20. (a) СЭМ-изображение PAQS-ФГЛ-а; (b) ПЭМ-изображение PAQS-ФГЛ-а с низким разрешением; (c) поперечное ПЭМ-изображение PAQS-ФГЛ-б; (d) ПЭМ-изображение PAQS-ФГЛ-б с высоким разрешением; (e, f) соответствующее углеродное и серное отображение PAQS-ФГЛ-б; (g) СЭМ-изображение чистого PI; (h) СЭМ-изображение PI-ФГЛ-б; (i) ПЭМ-изображение PAQS-ФГЛ-б с низким разрешением
Fig. 20. (a) SEM image of PAQS-FGS-a; (b) low-magnification TEM image of PAQS-FGS-a; (c) cross-section TEM image of PAQS-FGS-b; (d) high-magnification TEM image of PAQS-FGS-b; (e, f) corresponding carbon and sulfur elemental mapping images of PAQS-FGS-b; (g) SEM image of pure PI; (h) SEM image of PI-FGS-b; (i) low-magnification TEM image of PI-FGS-b



Элементное отображение с помощью спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ) (рис. 20, e, f) было использовано для установления распределения полимера на поверхности графена путем обнаружения сигналов углерода и серы от RAQS. Равномерное распределение серы вместе с углеродом по всей площади RAQS-ФГЛ-в подтверждает существование однородного покрытия RAQS на поверхности ФГЛ. Исследование ПЭМ также показало, что полимерное покрытие образцов PI является однородным и различия морфологии, в основном, объясняются особенностями самого полимера.

Цветочноподобные частицы (рис. 20, g) с размером частиц 0,5-1 мкм наблюдаются в чистых образцах PI. Для PI-ФГЛ-в нанокompозита как СЭМ, так и ПЭМ-изображения (рис. 20, h, i) неизменно показывают, что ФГЛ однородно покрыты полимерными цветочноподобными частицами PI (~ 100 нм в размере), меньшими, чем те, что обнаружены в чистом PI. Равномерное полимерное покрытие на по-

верхности ФГЛ и соответствующую отличную дисперсию графена в нанокompозите в основном можно отнести к растворителю N-метилпирролидону, который облегчает как дисперсию графена, так и способ полимеризации, и к нековалентным π-π взаимодействиям между поверхностью графена и скелетом RAQS и PI вследствие сопряженных ароматических колец [79].

Катоды на основе органических солей

С 2008 г. в качестве электродных материалов начали исследовать новый тип сопряженных карбоновых соединений, а именно органические соли (табл. 5).

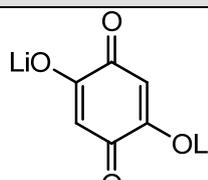
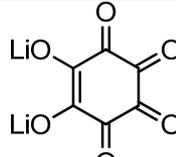
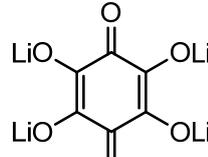
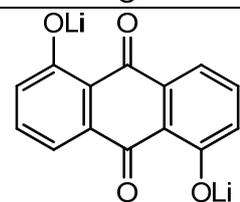
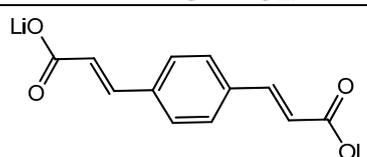
Органические соли включают литиевые или натриевые соли гидроксильного хинона [87, 89], сопряженных дикарбоксилатов [78, 80, 92-94] и производных диангидридов [88, 90, 91]. Большинство работ было сделано М. Арманом, Ж.-М. Тарасконом и П. Пуазо [81, 82, 85, 87, 88, 90].

Таблица 5

Электроды на основе органических солей и их электрохимические характеристики

Table 5

Electrodes based on organic salts and their electrochemical characteristics

№	Название	Структура	E_{Redox} , В	$C_{теор}$, МА·ч/Г	$C_{практ}$, МА·ч/Г	Ссылка
1	$Li_2C_6H_2O_4$		1,7-2,5	353	176	[80]
2	$Li_2C_6O_6$		1,5-3,5	589	500	[81]
3	$Li_4C_6O_6$		1,6-2,0	274	200	[82]
4	$Li_2C_{14}H_6O_4$		1,5-2,5	213	126	[83]
5	$Li_2C_{12}H_{12}O_4$		0,4-2,2	233	200	[84]



6	$\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$		1,3-1,5	348	150	[84, 85]
7	$\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$		0,7-1,0	301	300	[84-86]
8	$\text{Li}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$		0,6-0,7	193	200	[87]
9	$\text{Li}_2\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8$		1,6-2,0	145 ($2e^-$)	125	[88]
10	$\text{Li}_4\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8$		0,6-1,7	237	170	[89]
11	$\text{Li}_2\text{C}_{10}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$		1,5-2,0	235 ($2e^-$)	200	[90]
12	$\text{Li}_2\text{C}_{14}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$		1,8-2,8	193 ($2e^-$)	140	[91]

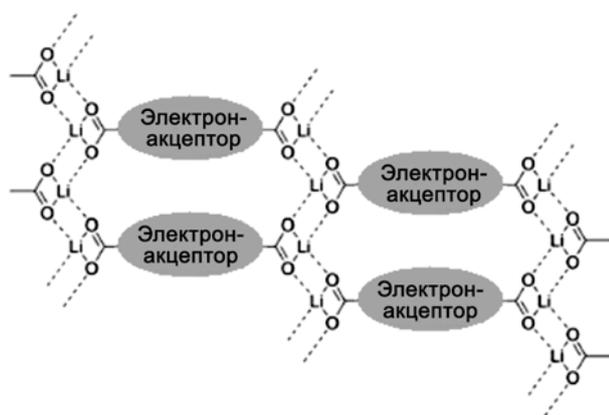


Рис. 21. Роль группы $-\text{CO}_2\text{Li}$

Fig. 21. Schematic drawing of the role of $-\text{CO}_2\text{Li}$ group

Преимуществом этого типа органических веществ является то, что координационная связь, такая как $\text{O}\cdots\text{Li}\cdots\text{O}$ (рис. 21), может соединять маленькие органические молекулы и частично решать проблему растворения.

Поэтому они могут достичь гораздо более высокой стабильности циклирования по сравнению с малыми органическими молекулами.

Авторы работы [40] показали, что если в структуру хинонов добавить две $-\text{CO}_2\text{Li}$ группы, их растворимость уменьшится при сохранении рабочего потенциала. Этот простой и очень эффективный способ решения проблемы растворимости они показали на трех катионных структурах AQ, PQ и РУТ (см. табл. 2). На рис. 22 в качестве примера показана эффективность циклирования РУТ, LCPYT и MCPYT, рядом приведены их структуры. Из рис. 22 видно, что при введении двух $-\text{CO}_2\text{Li}$ групп емкость порядка $200 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ держится на одном уровне в течение 20 циклов, в то время как для РУТ и MCPYT она деградирует.

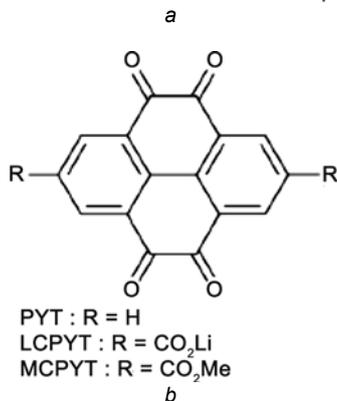
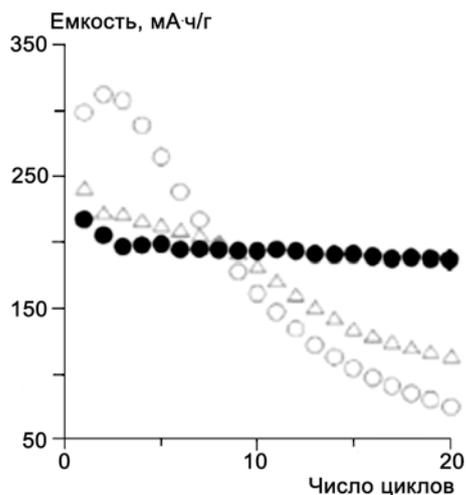


Рис. 22. (а) Эффективность зарядно-разрядного циклирования (скорость 0,2С) РУТ (пустые кружки), LCPYT (заполненные кружки) и MCPYT (пустые треугольники) в LiPF₆/PC; (b) структуры хинонов и LC-хинонов

Fig. 22. (a) Charge-discharge curve and cycling (0.2C rate) of PYT (open circle), LCPYT (filled circle), and MCPYT (open triangle) in LiPF₆/PC; (b) structures of quinones and LC-quinones

Хотя органические соли уже содержат ионы Li, они все еще находятся в окисленном состоянии органических веществ *n*-типа. Это происходит потому, что группа C-O⁻, соединенная с Li⁺, не может быть использована для вклада в емкость, в противном случае кристаллическая структура (рис. 23) будет необратимо разрушена, что приведет к снижению циклируемости.

Из-за существования C-O⁻ группы взаимодействие отталкивающихся зарядов снижает окислительно-восстановительный потенциал материала. Например, Li₂C₆H₂O₄ [81] и Li₂C₁₄H₆O₄ [83] имеют намного более низкий разрядный потенциал, чем BQ и AQ соответственно. Тем более, сопряженные дикарбоксилаты [85, 87, 92-94] всегда показывают значительно более низкий окислительно-восстановительный потенциал (например, 0,5-1,5 В относительно Li⁺/Li), чем другие сопряженные карбонильные соединения, таким образом, они являются редкими органическими анодными кандидатами для литиевых или натриевых аккумуляторов. Например, после литий по-

лиэтилтерефталата (Li₂C₈H₄O₄) [85] сообщалось о многих попытках использования в качестве анода полиэтилтерефталата натрия (Na₂C₈H₄O₄) [93-95] для Na-ионного аккумулятора из-за его соответствующего окислительно-восстановительного потенциала и относительно высокой емкости.

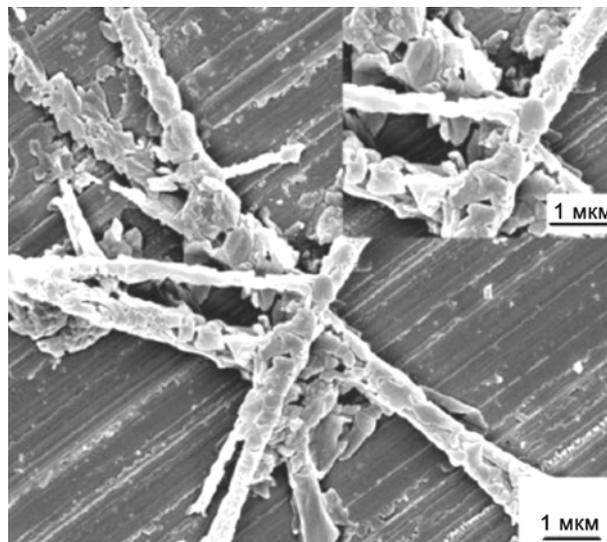


Рис. 23. СЭМ-изображение соединения Li₂C₁₄H₆O₄

Fig. 23. SEM image of Li₂C₁₄H₆O₄ compound

В недавней работе Пуазо [95] было показано, что рабочий потенциал катода на основе Li₄C₈H₂O₆ можно повысить на 0,3 В, изменив положение заместителей (рис. 24).

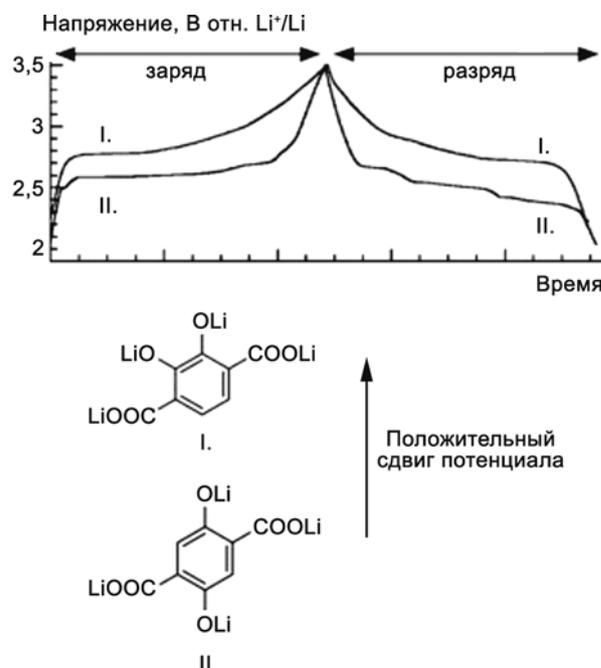


Рис. 24. Положительный сдвиг рабочего потенциала Li₄C₈H₂O₆ при изменении положения заместителей

Fig. 24. A positive operating voltage shift of Li₄C₈H₂O₆ at switching of substituent position



Для понимания работы органических солей рассмотрим процесс их циклирования на примере соли литированного оксида углерода $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ (табл. 5), синтезированного из природного мио-инозита (рис. 25).

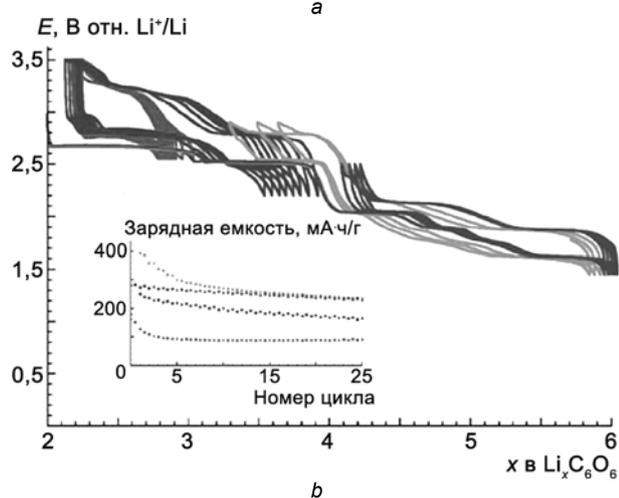
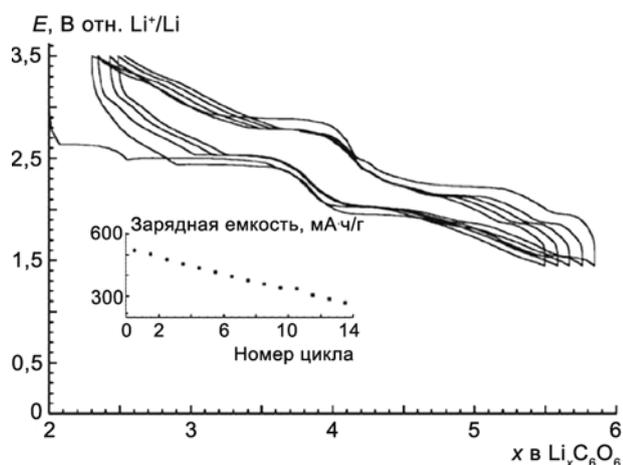


Рис. 25. Профиль зависимости потенциала от состава $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$, гальваностатически циклируемого при скорости $1 \text{ Li}^+ / 10 \text{ ч}$ относительно Li : *a* – в диапазоне 1,5–3,5 В; *b* – для различных окон потенциала: 1,45–2,9 В; 1,45–2,5 В; 2,2–3,5 В; 2,5–3,5 В. Вставка: зависимость зарядной емкости от количества циклов

Fig. 25. Potential versus composition profile for $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ galvanostatically cycled at a rate of $1 \text{ Li}^+ / 10 \text{ h}$ versus Li : *a* – in the range of 1.5–3.5 V; *b* – for several potential windows: 1.45–2.9 V; 1.45–2.5 V; 2.2–3.5 V; 2.5–3.5 V. Inset: the corresponding capacity retention curves

Катод состава $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6/\text{C}$ (85:15 по массе) циклировался в ячейке с литиевым анодом в диапазоне 1,5–3,5 В при скорости обмена одного иона Li^+ в течение 10 часов (рис. 25, *a*). Во время первого разряда потенциал падал шаг за шагом при внедрении четырех катионов Li^+ до 1,5 В. При перезаряде большинство из четырех принятых катионов лития можно удалить, что приведет к обратимой емкости $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$, равной ~580 мА·ч/г. Формы первых циклов разряда-заряда немного отличаются, так, первое плато разряда около 2,7 В изменяется к более пологой кривой

напряжения в течение следующего заряда, который предполагает возникновение необратимого процесса. Для последующих циклов кривые заряда и разряда очень похожи, однако наблюдается заметное уменьшение емкости при циклировании. Чтобы получить представление о происхождении такого падения, $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6/\text{Li}$ аккумуляторы циклировались в различных окнах потенциала. Независимо от исследуемого диапазона потенциала в каждом случае (рис. 25, *b*) наблюдалось небольшое затухание циклирования, которое было меньше для более низкого потенциала (т.е. 1,45–2,5 В) и больше вблизи $x = 4$, где падение потенциала составляло 0,5 В. Хотя авторы [79] и не исключают некоторые структурные эффекты, они считают, что деградация материала во время циклирования связана с растворением активного материала в используемом электролите (1М LiPF_6 в ЭК/ДМК (1:1 по массе)).

Выводы

Таким образом, в данном обзоре представлены наиболее перспективные органические электродные материалы на основе сопряженных карбонильных соединений, потому что только они имеют потенциал для достижения одновременно высокой плотности энергии, высокой стабильности циклирования и высокой удельной мощности. Кроме того, их механизм реакции *n*-типа и структурное разнообразие предоставляет им широкие перспективы применения по сравнению с проводящими полимерами *p*-типа и нитроксильными радикальными полимерами. Уникальные особенности органических веществ, включая гибкость, технологичность, структурное разнообразие и быструю кинетику, обеспечивают органическим электродным материалам множество перспективных применений: Li -органические аккумуляторы, гибкие тонкопленочные аккумуляторы, полностью органические аккумуляторы, а также другие универсальные устройства запасания энергии.

Список литературы/References

- Williams D.L., Byrne J.J., Driscoll J.S. A High Energy Density Lithium/Dichloroisocyanuric Acid Battery System // J. Electrochem. Soc. 1969. Vol. 116, Iss. 1. P. 2-4.
- Yoshino A. The Birth of the Lithium-Ion Battery // Angew. Chem., Int. Ed. 2012. Vol. 51. P. 5798–5800.
- Novak P., Muller K., Santhanam K.S.V., Haas O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. P. 207-282.
- Song Z., Zhou H. Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials // Energy Environ. Sci. 2013. Vol. 6. P. 2280-2301.

5. Haupler B., Wild A., Schubert U.S. Carbonyls: powerful organic materials for secondary batteries // *Adv. Energy Mater.* 2015. 1402034-1402067.
6. Melot B.C., Tarascon J.-M. Design and Preparation of Materials for Advanced Electrochemical Storage // *Acc. Chem. Res.* 2013. Vol. 46. P. 1226-1238.
7. Park C.-M., Sohn H.-J. Black Phosphorus and its Composite for Lithium Rechargeable Batteries // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 2465-2468.
8. Liu F.-C., Liu W.-M., Zhan M.-H., Fu Z.-W., Li H. An all solid-state rechargeable lithium-iodine thin film battery using $\text{LiI}(3\text{-hydroxypropionitrile})_2$ as an I-ion electrolyte // *Energy Environ. Sci.* 2011. Vol. 4. P. 1261-1264.
9. Nigrey P.J., MacInnes D., Jr, Nairns D.P., MacDiarmid A.G., Heeger A.J. Lightweight Rechargeable Storage Batteries Using Polyacetylene, $(\text{CH})_x$ as the Cathode-Active Material // *J. Electrochem. Soc.* 1981. Vol. 128. P. 1651-1654.
10. Shacklette L.W., Toth J.E., Murthy N.S., Baughman R.H. Polyacetylene and Polyphenylene as Anode Materials for Nonaqueous Secondary Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1985. Vol. 132. P. 1529-1535.
11. Zhu L.M., Lei A.W., Cao Y.L., Ai X.P., Yang H.X. An all-organic rechargeable battery using bipolar polyparaphenylene as a redox-active cathode and anode // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49. P. 567-569.
12. MacDiarmid A.G., Yang L.S., Huang W.S., Humphrey B.D. Polyaniline: electrochemistry and application to rechargeable batteries // *Synth. Met.* 1987. Vol. 18. P. 393-398.
13. Gospodinova N., Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* 1998. Vol. 23. P. 1443-1484.
14. Mermilliod N., Tanguy J., Petiot F. A Study of Chemically Synthesized Polypyrrole as Electrode Material for Battery Applications // *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol. 133. P. 1073-1079.
15. Zhou M., Qian J., Ai X., Yang H. Redox-Active $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Doped Conducting Polymers with Greatly Enhanced Capacity as Cathode Materials for Li-Ion Batteries // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 4913-4917.
16. Kaneto K., Yoshino K., Inuishi Y. Characteristics of Polythiophene Battery // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1983. Vol. 22. P. L567-568.
17. Liu L., Tian F., Wang X., Yang Z., Zhou M., Wang X. Porous polythiophene as a cathode material for lithium batteries with high capacity and good cycling stability // *React. Funct. Polym.* 2012. Vol. 72. P. 45-49.
18. Sakaushi K., Hosono E., Nickerl G., Gemming T., Zhou H., Kaskel S., Eckert J. Aromatic porous-honeycomb electrodes for a sodium-organic energy storage device // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4. P. 1485-1491.
19. Oyama N., Tatsuma T., Sato T., Sotomura T. Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density // *Nature.* 1995. Vol. 373. P. 598-600.
20. Deng S.-R., Kong L.-B., Hu G.-Q., Wu T., Li D., Zhou Y.-H., Li Z.-Y. Benzene-based polyorganodisulfide cathode materials for secondary lithium batteries // *Electrochim. Acta.* 2006. Vol. 51. P. 2589-2593.
21. Zhan L., Song Z., Zhang J., Tang J., Zhan H., Zhou Y., Zhan C. PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system // *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53. P. 8319-8323.
22. Zhan L., Song Z., Shan N., Zhang J., Tang J., Zhan H., Zhou Y., Li Z., Zhan C. Poly(tetrahydrobenzodithiophene): High discharge specific capacity as cathode material for lithium batteries // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 193. P. 859-863.
23. Oyaizu K., Nishide H. Radical polymers for organic electronic devices: A radical departure from conjugated polymers? // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 2339-2344.
24. Nakahara K., Oyaizu K., Nishide H. Organic radical battery approaching practical use // *Chem. Lett.* 2011. Vol. 40. P. 222-227.
25. Janoschka T., Hager M.D., Schubert U.S. Powering up the Future: Radical Polymers for Battery Applications // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24. P. 6397-6409.
26. Han X., Chang C., Yuan L., Sun T., Sun J. Aromatic Carbonyl Derivative Polymers as High-Performance Li-Ion Storage Materials // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 1616-1621.
27. Oyama N., Sarukawa T., Mochizuki Y., Shimomura T., Yamaguchi S. Significant effects of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) additive on redox responses of poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone-3,6-methylene) cathode for rechargeable Li batteries // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 189. P. 230-239.
28. Namazian M., Almodarresieh H.A. Computational electrochemistry: aqueous two-electron reduction potentials for substituted quinones // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2004. Vol. 686. P. 97-102.
29. Alizadeh K., Shamsipur M. Calculation of the two-step reduction potentials of some quinones in acetonitrile // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2008. Vol. 862. P. 39-43.
30. Sun Y.-K., Myung S.-H., Kim M.-H., Prakash J., Amine K. Synthesis and Characterization of $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$ with the Microscale Core-Shell Structure as the Positive Electrode Material for Lithium Batteries // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 13411-13418.
31. Cho J., Kim Y.-W., Kim B., Lee J.-G., Park B. A Breakthrough in the Safety of Lithium Secondary Batteries by Coating the Cathode Material with AlPO_4 Nanoparticles // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. Vol. 42. P. 1618-1621.
32. Wain A.J., Wildgoose G.G., Heald C.G.R., Jiang L., Jones T.G.J., Compton R.G. Electrochemical ESR and Voltammetric Studies of Lithium Ion Pairing with Electrogenated 9,10-Anthraquinone Radical Anions Either Free in Acetonitrile Solution or Covalently Bound to Multiwalled Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109. P. 3971-3978.



33. Senoh H., Yao M., Sakaebe H., Yasuda K., Siroma Z. A two-compartment cell for using soluble benzoquinone derivatives as active materials in lithium secondary batteries // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 10145-10150.
34. Zhao L., Wang W.-K., Wang A.-B., Yu Z.-B., Chen S., Yang Y.-S. A MC/AQ Parasitic Composite as Cathode Material for Lithium Battery // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158. P. A991-996.
35. Bu P., Liu S., Lu Y., Zhuang S., Wang H., Tu F. Effects of Carbon Black on the Electrochemical Performance of Lithium-Organic Coordination Compound Batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. Vol. 7. P. 4617-4624.
36. Zeng R., Xing L., Qiu Y., Wang Y., Huang W., Li W., Yang S. Polycarbonyl(quinonyl) organic compounds as cathode materials for sustainable lithium ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 146. P. 447-454.
37. Reddy A.L.M., Nagarajan S., Chumyim P., Gowda S.R., Pradhan P., Jadhav S.R., Dubey M., John G., Ajayan P.M. Lithium storage mechanisms in purpurin based organic lithium ion battery electrodes // *Sci. Rep.* 2012. Vol. 2. P. 960-964.
38. Liang Y.L., Zhang P., Yang S.Q., Tao Z.L., Chen J. Fused Heteroaromatic Organic Compounds for High-Power Electrodes of Rechargeable Lithium Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2013. Vol. 3. P. 600-605.
39. Tobishima S.-i., Yamaki J.-i., Yamaji A. Cathode Characteristics of Organic Electron Acceptors for Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1984. Vol. 131. P. 57-63.
40. Shimizu A., Kuramoto H., Tsujii Y., Nokami T., Inatomi Y., Hojo N., Suzuki H., Yoshida J.-i. Introduction of two lithiooxycarbonyl groups enhances cyclability of lithium batteries with organic cathode materials // *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 260. P. 211-217.
41. Senoh H., Yao M., Sakaebe H., Yasuda K., Siroma Z. A two-compartment cell for using soluble benzoquinone derivatives as active materials in lithium secondary batteries // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56. P. 10145-10150.
42. Yao M., Senoh H., Yamazaki S., Siroma Z., Sakai T., Yasuda K. High-capacity organic positive-electrode material based on a benzoquinone derivative for use in rechargeable lithium batteries // *Journal of Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 8336-8340.
43. Yao M., Ando H., Kiyobayashi T. Dialkoxybenzoquinone-type active materials for rechargeable lithium batteries: the effect of the alkoxy group length on the cycle-stability // *Energy Procedia*. 2013. Vol. 34. P. 880-887.
44. Kalaiselvi D., Renuka R. Zeolite modification of organic cathodes: clean technology for improved cycle life of the zinc-chloranil organic secondary battery // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2000. Vol. 75. P. 285-293.
45. Xu Y., Wen Y., Cheng J., Cao G., Yang Y. Study on a single flow acid Cd-chloranil battery // *Electrochem. Commun.* 2009. Vol. 11, Iss. 7. P. 1422-1424.
46. Hanyu Y., Ganbe Y., Honma I. Application of quinonic cathode compounds for quasi-solid lithium batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 221. P. 186-190.
47. Hanyu Y., Honma I. Rechargeable quasi-solid state lithium battery with organic crystalline cathode // *Sci. Rep.* 2012. Vol. 2. P. 453-458.
48. Yao M., Senoh H., Sakai T., Kiyobayashi T. 5,7,12,14-Pentacenetrone as a High-Capacity Organic Positive Electrode Material for Use in Rechargeable Lithium Batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. Vol. 6. P. 2905-2911.
49. Boschi T., Pappa R., Pistoia G., Tocci M. On the use of nonylbenzo-hexaquinone as a substitute for monomeric quinones in non-aqueous cells // *J. Electroanal. Chem.* 1984. Vol. 176. P. 235-242.
50. Pasquali M., Pistoia G., Boschi T., Tagliatesta P. Redox mechanism and cycling behaviour of nonylbenzo-hexaquinone electrodes in Li cells // *Solid State Ionics*. 1987. Vol. 23. P. 261-266.
51. Ohzuku T., Wakamatsu H., Takehara Z., Yoshizawa S. Nonaqueous lithium/pyromellitic dianhydride cell // *Electrochim. Acta*. 1979. Vol. 24. P. 723-726.
52. Han X., Qing G., Sun J., Sun T. How Many Lithium Ions Can Be Inserted onto Fused C6 Aromatic Ring Systems? // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012. Vol. 51. P. 5147-5151.
53. Geng J., Bonnet J.-P., Renault S., Dolhem F., Poizot P. Evaluation of polyketones with N-cyclic structure as electrode material for electrochemical energy storage: case of tetraketopiperazine unit // *Energy Environ. Sci.* 2010. Vol. 3. P. 1929-1933.
54. Yao M., Araki M., Senoh H., Yamazaki S.-i., Sakai T., Yasuda K. Indigo Dye as a Positive-electrode Material for Rechargeable Lithium Batteries // *Chem. Lett.* 2010. Vol. 39. P. 950-952.
55. Huang W., Zhu Z., Wang L., Wang S., Tao Z., Shi J., Guan L., Chen J. Quasi-Solid-State Rechargeable Lithium-Ion Batteries with a Calix[4]quinone Cathode and Gel Polymer Electrolyte // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52. P. 9162-9166.
56. Iordache A., Maurel V., Mouesca J.-M., Pecaut J., Dubois L., Gutel T. Monothioanthraquinone as an organic active material for greener lithium batteries // *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 267. P. 553-559.
57. Goriparti S., Harish M.N.K., Sampath S. Ellagic acid – a novel organic electrode material for high capacity lithium ion batteries // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49. P. 7234-7236.
58. Foos J.S., Erker S.M., Rembetsy L.M. Synthesis and Characterization of Semiconductive Poly-1,4-Dimethoxybenzene and Its Derived Polyquinone // *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol. 133. P. 836-841.
59. Haringer D., Novak P., Haas O., Piro B., Pham M.-C. Poly(5-amino-1,4-naphthoquinone), a Novel



Lithium-Inserting Electroactive Polymer with High Specific Charge // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. P. 2393-2396.

60. Le Gall T., Reiman K.H., Grossel M.C., Owen J.R. Poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone-3,6-methylene): a new organic polymer as positive electrode material for rechargeable lithium batteries // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 121. P. 316-320.

61. Song Z., Zhan H., Zhou Y. Anthraquinone based polymer as high performance cathode material for rechargeable lithium batteries // *Chem. Commun.* 2009. P. 448-450.

62. Xu W., Read A., Koech P. K., Hu D., Wang C., Xiao J., Padmaperuma A.B., Graff G.L., Liu J., Zhang J.-G. Factors affecting the battery performance of anthraquinone-based organic cathode materials // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 4032-4039.

63. Choi W., Harada D., Oyaizu K., Nishide H. Aqueous Electrochemistry of Poly(vinylanthraquinone) for Anode-Active Materials in High-Density and Rechargeable Polymer/Air Batteries // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 19839-19843.

64. Nokami T., Matsuo T., Inatomi Y., Hojo N., Tsukagoshi T., Yoshizawa H., Shimizu A., Kuramoto H., Komae K., Tsuyama H., Yoshida J.-i. Polymer-Bound Pyrene-4,5,9,10-tetraone for Fast-Charge and -Discharge Lithium-Ion Batteries with High Capacity // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. P. 19694-19700.

65. Song Z., Zhan H., Zhou Y. Polyimides: Promising Energy-Storage Materials // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 8444-8448.

66. Song Z., Xu T., Gordin M.L., Jiang Y.-B., Bae I.-T., Xiao Q., Zhan H., Liu J., Wang D. Polymer-Graphene Nanocomposites as Ultrafast-Charge and -Discharge Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 2205-2211.

67. Liu K., Zheng J., Zhong G., Yang Y. Poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinonyl sulfide) (PDBS) as a cathode material for lithium ion batteries // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 4125-4131.

68. Sharma P., Damien D., Nagarajan K., Manikoth M. Shaijumon M.M., Hariharan M. Perylene-polyimide-Based Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4. P. 3192-3197.

69. Zhao L., Wang W., Wang A., Yuan K., Chen S., Yang Y. A novel polyquinone cathode material for rechargeable lithium batteries // *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 233. P. 23-27.

70. Ярмоленко О.В., Игнатова А.А., Мумятов А.В., Трошин П.А., Шестаков А.Ф. Структурные изменения полиимидных органических катодных материалов при допировании литием. Тезисы на VII Всероссийскую молодежную школу-конференцию «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». 14-17 апреля 2015 г. Иваново. С. 389-392. (Yarmolenko O.V., Ignatov A.A., Mumyatov A.V., Troshin P.A., Shestakov A.F. Structural changes

polyimide organic cathode materials when doped with lithium // Abstracts for the VII National Youth School-Conference "Quantum chemical calculations: The structure and reactivity of organic and inorganic molecules." 14-17 April 2015 Ivanovo. P. 389-392.)

71. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7117.htm.

72. Forrest S.R. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97. P. 1793-1896.

73. Sylvester-Hvid K.O. Two-Dimensional Simulations of CuPc-PCTDA Solar Cells: The Importance of Mobility and Molecular π Stacking // *J. Phys. Chem. B* 2006. Vol. 110. P. 2618-2627.

74. Crecelius G., Fink J., Ritsko J.J., Stamm M., Freund H.-J., Gonska H. π -electron delocalization in poly(p-phenylene), poly(p-phenylenesulfide), and poly(p-phenyleneoxide) // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1983. Vol. 28. P. 1802-1808.

75. MacDiarmid A.G., in *Conjugated Polymers and Related Materials* (Eds: W.R. Salaneck, I. Lundström, B. Ranby), Oxford University Press, Oxford, 1993. pp. XV + 501.

76. Wu H., Wang K., Meng Y., Lua K., Wei Z. An organic cathode material based on a polyimide/CNT nanocomposite for lithium ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1. P. 6366-6372.

77. Chung S.-Y., Bloking J.T., Chiang Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes // *Nat. Mater.* 2002. Vol. 1. P. 123-128.

78. Wang D., Choi D., Li J., Yang Z., Nie Z., Kou R., Hu D., Wang C., Saraf L. V., Zhang J., Aksay I.A., Liu J. Self-Assembled TiO₂-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3. P. 907-914.

79. Kozhemyakina N.V., Englert J.M., Yang G., Spiecker E., Schmidt C.D., Hauke F., Hirsch A. Non-Covalent Chemistry of Graphene: Electronic Communication with Dendronized Perylene Bisimides // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 5483-5487.

80. Xiang J., Chang C., Li M., Wu S., Yuan L., Sun J. A Novel Coordination Polymer as Positive Electrode Material for Lithium Ion Battery // *Cryst. Growth Des.* 2008. Vol. 8. № 1. P. 280-282.

81. Chen H., Armand M., Demailly G., Dolhem F., Poizot P., Tarascon J.M. From Biomass to a Renewable Li_xC₆O₆ Organic Electrode for Sustainable Li-Ion Batteries // *ChemSusChem*. 2008. Vol. 1. P. 348-355.

82. Chen H., Armand M., Courty M., Jiang M., Grey C. P., Dolhem F., Tarascon J.-M., Poizot P. Lithium Salt of Tetrahydroxybenzoquinone: Toward the Development of a Sustainable Li-Ion Battery // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 8984-8988.

83. Zeng R.-H., Li X.-P., Qiu Y.-C., Li W.-S., Yi J., Lu D.-S., Tan C.-L., Xu M.-Q. Synthesis and properties of a lithium-organic coordination compound as lithium-inserted material for lithium ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2010. Vol. 12. P. 1253-1256.



84. Renault S., Brandell D., Gustafsson T., Edstrom K. Improving the electrochemical performance of organic Li-ion battery electrodes // Chem. Commun. 2013. Vol. 49. P. 1945-1947.

85. Armand M., Grugeon S., Vezin H., Laruelle S., Ribiere P., Poizot P., Tarascon J.-M. Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries // Nat. Mater. 2009. Vol. 8. P. 120-125.

86. Zhang Y.Y., Sun Y.Y., Du S.X., Gao H.-J., Zhang S.B. Organic salts as super-high rate capability materials for lithium-ion batteries // Applied physics letters. 2012. Vol. 100, 091905; doi: 10.1063/1.3689764.

87. Walker W., Grugeon S., Vezin H., Laruelle S., Armand M., Wudl F., Tarascon J.-M. Electrochemical characterization of lithium 4,4'-tolane-dicarboxylate for use as a negative electrode in Li-ion batteries // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 1615-1620.

88. Walker W., Grugeon S., Mentre O., Laruelle S., Tarascon J.-M., Wudl F. Ethoxycarbonyl-Based Organic Electrode for Li-Batteries // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 6517-6523.

89. Zhao R.R., Cao Y.L., Ai X.P., Yang H.X. Reversible Li and Na storage behaviors of perylenetetracarboxylates as organic anodes for Li- and Na-ion batteries // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2013. Vol. 688. P. 93-97.

90. Renault S., Geng J., Dolhem F., Poizot P. Evaluation of polyketones with N-cyclic structure as

electrode material for electrochemical energy storage: case of pyromellitic diimide dilithium salt // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. P. 2414-2416.

91. Kim D.J., Je S.H., Sampath S., Choi J.W., Coskun A. Effect of N-substitution in naphthalenediimides on the electrochemical performance of organic rechargeable batteries // RSC Adv. 2012. Vol. 2. P. 7968-7970.

92. Zhao L., Zhao J., Hu Y.-S., Li H., Zhou Z., Armand M., Chen L. Disodium Terephthalate ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) as High Performance Anode Material for Low-Cost Room-Temperature Sodium-Ion Battery // Adv. Energy Mater. 2012. Vol. 2. P. 962-965.

93. Park Y., Shin D.-S., Woo S.H., Choi N.S., Shin K.H., Oh S.M., Lee K.T. and Hong S.Y. Sodium Terephthalate as an Organic Anode Material for Sodium Ion Batteries // Adv. Mater. 2012. Vol. 24. P. 3562-3567.

94. Abouimrane A., Weng W., Eltayeb H., Cui Y., Niklas J., Poluektov O., Amine K. Sodium insertion in carboxylate based materials and their application in 3.6 V full sodium cells // Energy Environ. Sci. 2012. Vol. 5. P. 9632-9638.

95. Gottis S., Barrès A.-L., Dolhem F., Poizot P. Voltage Gain in Lithiated Enolate-Based Organic Cathode Materials by Isomeric Effect // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6, No. 14. P. 10870-10876.

