УДК 544.634-039.7+544.6.018.47-036.5

## ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ LI-ПОЛИИМИДНОГО АККУМУЛЯТОРА С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2019 г. О. В. Ярмоленко<sup>*a*, \*</sup>, О. Е. Романюк<sup>*a*, *b*</sup>, А. А. Слесаренко<sup>*a*</sup>, Г. Р. Баймуратова<sup>*a*</sup>, Н. И. Шувалова<sup>*a*</sup>, А. В. Мумятов<sup>*a*</sup>, П. А. Трошин<sup>*a*, *c*</sup>, А. Ф. Шестаков<sup>*a*, *b*</sup>

<sup>а</sup> Институт проблем химической физики РАН просп. академика Семенова, I, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия <sup>b</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 51, Москва, 119991 Россия <sup>c</sup> Сколковский институт науки и технологии, Сколковский инновационный центр Сколково, здание 3, Москва, 143026 Россия \*e-mail: oyarm@icp.ac.ru Поступила в редакцию 14.02.2018 г. Поринята к публикации 02.11.2018 г.

Изучено влияние различных типов электролитов на работу прототипов литий-полиимидных аккумуляторов. В качестве электролитных систем исользовали: жидкий электролит 1 M LiPF<sub>6</sub> в этиленкарбонате/диметилкарбонате (1 : 1), пластифицированный полимерный электролит на основе сополимера поливинилендифторида с гексафторпропиленом и нанокомпозитный электролит с введением разного содержания наночастиц SiO<sub>2</sub>. Методами ЦВА, заряд-разрядного циклирования и квантово-химического моделирования изучены процессы структурной перестройки полиимида во время литирования—делитирования при использовании 4-х типов электролитов. Показано, что использование полимерного и нанокомпозитного электролита позволяет увеличить разрядную емкость полиимидного катода по сравнению с ячейкой с жидким электролитом, но не удается избежать структурной деградации полиимидного катода.

*Ключевые слова*: нанокомпозитные электролиты, ПВДФ–ГФП, SiO<sub>2</sub>, полиимидный катод, литиевый аккумулятор

DOI: 10.1134/S042485701902018X

## введение

Интерес к полимерным литий-органическим аккумуляторам за последнее время сильно возрос благодаря их перспективности и конкурентоспособности по сравнению с традиционными литийионными аккумуляторами. Концепция использования органических соединений в качестве электродных материалов для литиевых аккумуляторов возникла одновременно с неорганическими соединениями внедрения. Тем не менее, при огромном успехе неорганических соединений в конце 1980-х, и медленном прогрессе в области развития проводящих полимеров в качестве катодов аккумуляторов, интерес к органическим электролам снизился. Сейчас, когла неорганические материалы внедрения достигли своего предела по емкости (~200 мА ч/г) [1], начинают возрождаться исследования по органическим электродам. Главным недостатком органических катодов является их растворимость в апротонных

жидких электролитах во время заряд-разрядного циклирования. Поэтому замена жидких электролитов на полимерные является одним из эффективных способов решения данной проблемы. Твердый полимерный электролит, используемый как в качестве электролита, так и сепаратора между электродами, имеет преимущества по сравнению с жидким, такие как отсутствие утечки электролита, подавление роста дендритов лития, гибкая геометрия, повышенная безопасность и легкость изготовления [2, 3]. Среди полимерных матриц на первом месте по количеству работ стоит сополимер поливинилиденфторида с гесафторпропиленом (ПВДФ-ГФП) из-за высокой полярности его функциональных групп, хороших термических и механических свойств, высокого сродства к растворам электролита, хорошей химической стабильности и отличной совместимости с электродами [4, 5]. Было показано, что введение в данную полимерную матрицу наночастиц  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и др., которые могут образовывать кислоты Льюиса, приводит к повышению характеристик полимерного электролита, таких как впитывающая способность исходной матрицы, проводимость, механическая прочность и уменьшение сопротивления на границе с электродом [6–9]. Как было показано в работах [10–13], прототипы аккумуляторов с неорганическими катодами LiFePO<sub>4</sub> и LiCoO<sub>2</sub> с пластифицированными полимерными электролитами на основе ПВДФ–ГФП с введением SiO<sub>2</sub> продемонстрировали более высокие емкости и хорошую стабильность заряд-разрядного циклирования, а также лучшую скоростную способность по сравнению с электролитами без наночастиц, а также традиционного полиолефинового сепаратора.

В предыдущем исследовании [14] нанокомпозитных ПВДФ–ГФП – мембран был показан положительный вклад наночастиц SiO<sub>2</sub> на расширение окна электрохимической стабильности, которое увеличивалось в случае пластификации полимерной пленки 1 М раствором LiBF<sub>4</sub> в гамма-бутиролактоне до 6.7 В относительно Li/Li<sup>+</sup>.

Таким образом, испытание нанокомпозитной мембраны на основе  $\Pi B \Box \Phi - \Gamma \Phi \Pi$  и SiO<sub>2</sub> в прототипе литий-органического аккумулятора представляет значительный интерес.

В качестве органических катодов одним из многообещающих соединений являются полиимиды с функциональными карбонильными группами, способные обратимо присоединять ионы лития [15]. Полиимиды известны как важный технический пластик с высокой термостойкостью и хорошей механической прочностью. Их синтезируют по реакции поликонденсации диангидридов с диаминами. Полиамиды представляют собой полимеры, окислительно-восстановительное поведение которых основано на их восстановлении до соответствующих анионов или анион-радикалов. Полиимиды подвергаются двум обратимым окислительно-восстановительным процессам с участием двух одноэлектронных этапов восстановления с образованием анион-радикала и дианиона, соответственно. Первое восстановление полностью обратимо, тогда как второе может приводить к сильной трансформации структуры. Поэтому в процессах хранения заряда желательно использовать только первую окислительно-восстановительную стадию. В качестве активных материалов органических аккумуляторов изучено несколько различных полиимидов с фрагментами, полученными методом поликонденсации из диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты [16-22]. Среди них можно выделить полиимид PI "устойчивой" по отношению к редокспревращениям структуры ввиду присутствия этиленового -С2Н4- мостика между диимидными звеньями, в то время как у структуры нафталиндиимида со связью N-N в ходе литирования происходит восстановительная фрагментация основной полимерной цепи [23] с дальнейшим растворением низкомолекулярных фрагментов.



Структура полиимида РІ.

Таким образом, целью нашей работы является разработка и испытание нанокомпозитных мембран на основе ПВДФ—ГФП с добавкой различного количества нанопорошка SiO<sub>2</sub> в прототипах литий-органических аккумуляторов на основе полиимида PI.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Компоненты полимерных электролитов

Сополимер поливинилиденфторида с гексафторпропиленом ("Arkema", Франция) марки "Battery Grade Kynarflex 2801".



Структура ПВДФ–ГФП.

Жидкий электролит 1 М LiPF<sub>6</sub> в этиленкарбонате/диметилкарбонате (ЭК/ДМК) (1/1 по массе) (Aldrich). Порошок SiO<sub>2</sub> марки "Аэросил 380" (удельная площадь поверхности 380 м<sup>2</sup>/г) со средним размером частиц 7 нм сушили при 100°С в течение нескольких дней до постоянного веса. Все остальные реактивы и растворители фирмы Sigma-Aldrich использовались без очистки.

Пленки ПВДФ–ГФП получали по методике, описанной в работе [14], с сушкой в вакууме при 100°С в течение 10 ч. Толщина полученных пленок составляла 15–18 мкм. Жидкий электролит вводили только на стадии сборки ячеек.

Электродные материалы — литиевая фольга (производства ОАО "Литий-элемент", г. Саратов) и полиимид РІ. Другие компоненты катода: поливинилиденфторид (ПВДФ) марки "HSV 900" (Arkema, Франция); проводящая сажа "Timical Super C65" (МТІ, США).

#### Синтез полиимида

Полиимид PI был синтезирован методом поликонденсации из диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и гидразина путем модификации ранее описанного метода [16] с использованием хинолина в качестве растворителя. Диангидрид (5 г, 18.6 ммоль) и диамин (1.12 г, 18.6 ммоль) в эквимолярном соотношении нагревали в хинолине в течение 6 ч при температуре 237°С в колбе с обратным холодильником; продукт фильтровали, промывали 10% HCl, дистиллированной водой и этанолом несколько раз, сушили при 250°С в вакуумном шкафу. Выход продукта составил 4.74 г (87%). Сырой продукт очищали путем экстракции низкомолекулярных примесей горячим пропиленкарбонатом в аппарате Сокслета в течение 6 дней.



Схема 1. Синтез полиимида.

ИК-спектры с Фурье-преобразованием регистрировали с помощью прибора Perkin Elmer Spectrum BX. Химический анализ (элементный анализатор CHNS/O "Vario Micro cube" Elementar GmbH): рассчитано C17H6N2O4: C, 65.76; H, 2.76 и N, 9.59; найдено: C, 64.90; H, 2.87 и N, 8.79.



**Рис. 1.** ИК-спектры полиимида PI: (а) экспериментальные (таблетка КВг), (б) расчетные (с концевыми группами исходного диангидрида).

На рис. 1а приведены экспериментальные ИК-спектры синтезированного полиимида PI. гле четко определены все характерные полосы поглощения функциональных групп данного соединения, которые были соотнесены с помощью квантово-химического расчета ИК-спектра данного соединения (рис. 1б). Полосы при 1701 см $^{-1}$ относятся к симметричному колебанию С=О (имид), 1668 см<sup>-1</sup> к ассиметричному колебанию С=О (имид) и 769 см<sup>-1</sup> деформационному (внеплоскостному) колебанию С=О (имид). Полоса при 1581 см<sup>-1</sup> относится к плоскостным колебаниям С-С нафталинового фрагмента. Полосы при 1317-1333 см<sup>-1</sup> к валентным колебаниям С-N (имид). Полосы при 1453 см<sup>-1</sup> относятся к деформационным колебаниям С-Н концевых метильных групп, а при 1351 см<sup>-1</sup> к деформационным колебаниям С-Н метиленовых групп.

Полосы при 1784 и 1743 см<sup>-1</sup> относятся к исходному реагенту — диангидриду 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты [24]. Данные группы при синтезе остаются в полиимиде в качестве концевых. Судя по отношению площадей основных пиков исходного и конечного продукта реакции (схема 1) образуется полиимид с 8—11 звеньями с концевыми группами диангидрида. Структура данного продукта будет приведена в теоретической части статьи (рис. 6а).

Аналогичный ИК-спектр полиимида был получен авторами работы [22], и только в работе [13] получили полиимид, ИК-спектр которого не содержал полосы при 1784 и 1743 см<sup>-1</sup>. Такое отличие вызвано различием в методике синтеза.

### Изучение полимерных электролитов методом электрохимического импеданса

Для измерения электрохимических характеристик пленок электролита методом электрохимического импеданса использовали симметричные ячейки с обратимыми литиевыми электродами площадью 2.54 см<sup>2</sup> пуговичного типа размера 2032. В ячейки сверху и снизу помещали кружки из литиевой фольги, между ними — полимерную ПВДФ—ГФП мембрану, смоченную с двух сторон 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1/1) объемом 45–50 мкл. Ячейки выдерживали 24 ч, затем измеряли импеданс при 20°С с помощью импедансметра Z-2000 фирмы Electrochemical Instruments — Elins (Россия) (интервал частот 1 Гц–2 МГц) с амплитудой сигнала 10 мВ. Результаты измерений обрабатывали по программе ZView2.

# Изготовление и тестирование прототипов аккумуляторов

Прототипы Li//PI аккумуляторов собирали в виде ламинированных пакетов. Состав катода: 45 мас. % полиимида, 45 мас. % сажи и 10 мас. % ПВДФ. Все компоненты диспергировали в N-метилпирролидоне для получения суспензии, содержащей ~12% сухого вещества по весу, которая была механически гомогенизирована (Isolab – Homogenizer – Light Duty) в течение 10 мин, а затем обработана ультразвуком (SONOPULS HD 3200, 100 Вт) в течение 10 с. Катодную суспензию наносили на Al-токосъемник (фольга 20 мкм) и сушили при 120°С в вакууме. Органический катод  $(1.5 \times 1.5 \text{ см})$  массой 2–3 мг, и литиевый анод (1.5 × 1.5 см) собирали в ламинированные пакеты с использованием полипропиленового сепаратора (Celgard 2325, 25 мкм) в случае заливки жидкого электролита 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1/1) или без сепаратора в случае использования ПВДФ-ГФП-мембраны. Сборка прототипов аккумуляторов была проведена в аргоновом перчаточном боксе MBraun (Германия) с использованием вакуумного упаковщика Henkelman Minijambo (Голландия) для герметизации корпуса.

Электрохимические характеристики ячеек оценивали с использованием потенциостата P-2X (Elins, Россия) и системы тестирования аккумуляторов BTS-5V10mA (Neware Technology Ltd., Китай) методами циклической вольтамперометрии и заряд-разрядного циклирования при разных скоростях тока (C/5, C/10), соответственно. С – теоретическая емкость 2-электронного перехода.

Механические свойства  $\Pi B \Box \Phi - \Gamma \Phi \Pi$  пленок изучали с помощью универсальной испытательной машины Zwick/Roell Z010 (Германия) при растяжении образцов размером 5 × 50 мм не менее 5 штук для каждого состава. Подробное описание методики исследования механических свойств ПВ Д  $\Phi - \Gamma \Phi \Pi$  пленок представлено в работе [14].

Таблица 1. Максимальное напряжение при растяжении нанокомпозитных пленок

№	Содержание SiO <sub>2</sub> , % по весу	Максимальное напряжение, МПа
1	0	$19.0 \pm 1.6$
2	0.5	$27.1 \pm 1.4$
3	1.0	$21.3\pm1.3$
4	2.0	$24.1 \pm 2.1$
5	2.5	$24.0\pm3.3$
6	4.0	$22.2\pm0.4$
7	6.0	$13.0 \pm 1.9$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы было исследовано влияние добавки  $SiO_2$  на механические свойства ПВДФ-ГФП мембран с целью выбора оптимального состава для дальнейшей пропитки жидким апротонным электролитом.

Были получены нанокомпозитные пленки на основе ПВД $\Phi$ — $\Gamma \Phi \Pi$  с добавлением наночастиц SiO<sub>2</sub> (0, 0.5, 1.0, 2.0, 2.5, 4.0, 6.0 мас. %) и измерены их механические свойства. Расчетные значения максимального напряжения для пленок всех составов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при введении наночастиц  $SiO_2$  максимальное напряжение пленок на разрыв увеличивается, а при добавлении 6 вес. % оно уменьшается и становится ниже значения для  $\Pi B Д \Phi - \Gamma \Phi \Pi$ -пленки без добавок. При вымачивании пленок в жидком электролите полимер набухает вследствие процесса пластификации. Мембраны без добавок в большом избытке электролита теряли свою целостность, а нанокомпозитные сохраняли структуру пленки. Для дальнейших испытаний были выбраны составы с 2 и 4 мас. % SiO<sub>2</sub>, т.к. они меньше всего теряли свою прочность.

Вторым этапом работы являлось изучение электролитов на основе  $\Pi B Д \Phi - \Gamma \Phi \Pi$  без добавок и с добавками 2 и 4 мас. % SiO<sub>2</sub> методом спектроскопии электрохимического импеданса. Результаты представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что вид годографов импеданса для трех разных составов сильно отличается друг от друга. В случае электролита на основе ПВДФ– ГФП пленки без добавок, годограф импеданса описывается эквивалентной схемой, состоящей из 4-х элементов (рис. 2а), а в случае введения в электролит наночастиц на годографах появляется вторая полуокружность (рис. 2б, 2в), что усложняет эквивалентную схему, причем для электролита с 2 мас. % SiO<sub>2</sub> первая полуокружность идет из 0, что добавляет к схеме еще и геометрическую емкость ячейки.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 4 2019



Рис. 2. Годографы импеданса ячеек Li//Li с электролитом на основе ПВДФ–ГФП пленки с 1 M LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1:1), где а – пленка без добавок; б – с 2 мас. % SiO<sub>2</sub>; в – с 4 мас. % SiO<sub>2</sub>. Рядом с годографами приведены эквивалентные схемы, где R1 – сопротивление электролита, C1 – геометрическая емкость ячейки, R2 – сопротивление переноса заряда, R3 – сопротивление пассивирующего слоя на поверхности Li-электрода, CPE1 и CPE2 – элементы с постоянным углом сдвига фаз, W1 – элемент Варбурга.

Расчетные и экспериментальные значения хорошо согласуются в рамках предложенных трех схем (рис. 2), результаты расчетов представлены в табл. 2.

Для сравнения с параметрами других эквивалентных схем, расположенных в области средних частот, была введена единая нумерация для сопротивления пассивирующего слоя на поверхности Li-электрода (R3) и емкости двойного электрического слоя, которой соответствует элемент с постоянным углом сдвига фаз (СРЕ2).

По данным расчета С1 ячеек порядка 10<sup>-9</sup> Ф (величина, характерная для геометрической ем-

кости), что подтверждает правильность выбранной эквивалентной схемы.

Из табл. 2 видно, что значение удельной проводимости всех трех электролитов одинаково и лежит в диапазоне  $(1.1-1.5) \times 10^{-4}$  См/см при 20°С. Но на границе электролит/литий данные системы сильно отличаются друг от друга. Увеличение сопротивления на данной границе, прежде всего, обусловлено ростом количества наночастиц, участвующих в образовании пассивирующей пленки на поверхности металлического лития, которая играет роль защитного покрытия, предотвращающего рост перенапряжения на Li-аноде при циклировании, как было показано в работе [25].

Параметры эквивалентной схемы		SiO <sub>2</sub> , мас. %				
		0 2		4		
R1, Ом		6	6	4		
R2, Ом		_	48	289		
С1, Ф		_	$1.3 \times 10^{-9}$	_		
CPE1-T		_	$1.0 \times 10^{-7}$	$6.4 \times 10^{-8}$		
CPE1-P		_	0.75	0.78		
R3		663	822	815		
CPE2-T		$1.0 \times 10^{-5}$	$7.5 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-5}$		
CPE2-P		0.75	0.74	0.76		
W <sub>o</sub>	W1-R	717	624	128		
	W1-T	0.77	0.74	0.70		
	W1-P	0.45	0.59	0.35		
Толщина, см		0.0017	0.0018	0.0015		
Проводимость, См/см, 20°С		$1.1 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$		

Таблица 2. Результаты расчета параметров эквивалентных схем (рис. 2) и удельная проводимость исследуемых электролитов

Следующим этапом работы явилось испытание электролитов на основе ПВДФ–ГФП без добавка и с добавками 2 и 4 мас. % в прототипах литий-органических аккумуляторов. Для сравнения был использован и жидкий электролит 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1/1).

Ячейки Li//PI с жидким, полимерным и нанокомпозитными полимерными электролитами (НПЭ) были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рис. 3). Электрохимическое восстановление и окисление полиимида PI представлено на схеме 2.



Схема 2. Электрохимическое восстановление и окисление полиимида PI.

Каждое мономерное звено в полиимиде может теоретически подвергаться 4-электронному восстановлению, принимая 4 иона лития. При этом теоретическая удельная емкость увеличивается в 2 раза до ~368 мА ч/г, по сравнению с 2-электронным процессом.

Из рис. З видно, что важной особенностью ЦВА ячейки Li//PI является смещение анодных пиков после первого цикла. Это поведение наблюдалось в ЦВА всех ячеек на основе PI, в том числе изготовленных с использованием полимерного электролита, что может свидетельствовать об изменении структуры полиимида во время первоначального литирования. Похожий эффект (смещение анодного пика при первом литировании) наблюдался в литиевых системах с катодами

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 4 2019

на основе других органических соединений [26, 27].

Значения потенциалов максимумов на анодной и катодной ветвях ЦВА № 1 и № 2 приведены в табл. 3.

Из рис. 3 и табл. 3 видно, что на втором и последующих циклах в случае жидкого электролита происходит расщепление пика катодной ветви на два пика с разницей 0.2 В, что подтверждает протекание 2-электронного процесса восстановления полиимида. Сходная картина (расщепления на 2 пика) наблюдается для ячейки с тем же полиимидом PI, исследованного в работе [22].

Характер ЦВА для ячеек с полимерным электролитом меняется при увеличении нанокомпозитной добавки SiO<sub>2</sub>. Рассмотрим поведение ЦВА с исходным полимерным электролитом в сравне-



**Рис. 3.** ЦВА ячеек Li//PI: (а) с жидким электролитом; (б) с полимерным электролитом; (в) с НПЭ с 2 мас. % SiO<sub>2</sub>; (г) с НПЭ с 4 мас. % SiO<sub>2</sub>. Скорость сканирования 0.1 мВ/с (соответствует C/5). Пунктирной линией обозначен первый цикл.

нии с жидким электролитом. Из рис. За, Зб и табл. З видно, что их ЦВА имеют сходный характер, практически одинаковую разницу между анодным и катодными пиками, и даже на катодной ветви (рис. Зб) просматривается наличие расщепления пика, хотя и не столь выраженное, как в случае с жидким электролитом.

При добавлении в полимер нанопорошка SiO<sub>2</sub> картина меняется из-за возрастающего сопротивления на границе электролит/литий. Это приво-

дит к сильному уширению пиков и увеличение их разницы с ростом количества SiO<sub>2</sub> (табл. 3).

Тестирование прототипов Li//PI аккумуляторов проводили в гальваностатическом режиме при двух скоростях циклирования C/5 и C/10 в интервале напряжений 1.5–3.5 В. Вид заряд-разрядных кривых приведен на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что заряд-разрядные кривые для первого цикла также заметно отличаются от

Таблица 3. Значения потенциалов максимумов на катодной ( $E_{\rm K}$ ) и анодной ( $E_{\rm A}$ ) ветвях ЦВА № 1 и № 2 ячеек Li//PI с разными составами электролитов

Тип электролита	$E_{\rm A},{ m B}$		<i>E</i> <sub>K</sub> , B		$(E_{\rm K}-E_{\rm A}),{\rm B}$	
	ЦВА № 1	ЦВА № 2	ЦВА № 1	ЦВА № 2	ЦВА № 1	ЦВА № 2
Жидкий	2.78	2.70	1.95	2.05/2.25	0.83	0.65/0.30
Полимерный	2.70	2.60	1.90	2.17	0.80	0.43
НПЭ с 2 мас. % SiO <sub>2</sub>	2.97	2.95	1.80	1.90	1.17	1.05
НПЭ с 4 мас. % $SiO_2$	3.00	3.05	1.55	1.80	1.45	1.25



**Рис. 4.** Заряд-разрядные характеристики ячеек Li//PI: (а) с жидким электролитом, скорость циклирования C/5; (б) с полимерным электролитом, скорость C/10; (в) с НПЭ с 2 мас. % SiO<sub>2</sub>, скорость C/5; (г) с НПЭ с 4 мас. % SiO<sub>2</sub>, скорость C/10. Номер кривых соответствует номеру цикла. Пунктирной линией обозначены кривые первого заряда и разряда.

остальных. В первом цикле разрядное плато для ячеек с полимерным и нанокомпозитными электролитами ниже на 0.2 В, а зарядное плато практически совпадает. Для ячейки с жидким электролитом, наоборот, катодное плато практически одинаковое, а анодное лежит на 0.1 В выше по потенциалу. Это также может свидетельствовать о структурной перестройке органического катода, только в условиях протекания процесса в различных типах электролитов, данный процесс по-разному влияет на потенциал разряда и заряда.

На рис. 5 приведена зависимость разрядной емкости прототипов Li//PI аккумуляторов с различными электролитами от номера цикла зарядаразряда. Скорость циклирования C/5 была оптимальной для ячеек с жидким электролитом. Для ячеек с полимерным электролитом оптимальной была скорость C/10.

Из рис. 5 видно, что при замене жидкого электролита на полимерный изменяется характер зависимости разрядной емкости от номера цикла



Рис. 5. Зависимость удельной разрядной емкости прототипов Li//PI аккумуляторов при заряд-разрядном циклировании, где 1 – ячейка с жидким электролитом, скорость C/5, 2 – ячейка с полимерным электролитом без нанодобавки, 3 – ячейка с полимерным электролитом с 2% SiO<sub>2</sub>, 4 – ячейка с полимерным электролитом с 4% SiO<sub>2</sub> (скорость C/10 для ячеек 2-4).

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 4 2019



**Рис. 6.** Основные структуры полиимида PI, где (а) гош-ориентация имидных заместителей в C<sub>2</sub>-мостике (углы 120°) с концевыми группами диангидрида, (б) транс-ориентация имидных заместителей в C<sub>2</sub>-мостике (углы 180°).

заряда—разряда. На первых циклах происходит типичный процесс "разработки" полимерного катодного материала, обусловленного медленным смачиванием полимерного электрода электролитом, при этом наблюдается характерное увеличение емкости [28]. Для ячейки с жидким электролитом данный процесс занимает 5 циклов, для полимерных и нанокомпозитных — порядка 20. Затем для всех ячеек наблюдается падение емкости в той или иной степени. Максимальная емкость 100 мА ч/г достигается в ячейке с полимерных электролитом без добавок. Менее стабильна из всех ячейка с жидким электролитом. Ячейки с нанокомпозитными электролитами занимают промежуточное положение.

Чем можно объяснить падение емкости прототипов Li//PI аккумуляторов? В данном исследовании Li//PI ячеек было установлено, что фрагментация полиимида PI в ходе литирования не подтверждается ни методом масс-спектрометрии, ни методом УФ-спектроскопии. Каких-либо низкомолекулярных фрагментов PI не удалось обнаружить в составе электролита после 80 циклов заряда-разряда ячейки.

Среднее значение кулоновской эффективности для всех типов ячеек близко к 100% и составляет для ячейки с жидким и полимерным электролитом 99.62%, для нанокомпозитного — 99.48%. Это указывает на существование медленного процесса необратимого вхождения лития в органический катод. Для понимания его возможной природы было проведено квантово-химическое моделирование методом функционала плотности PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [29] с использованием псевдопотенциала SBK (Stevens– Basch–Krauss) [30] и расширенного базисного набора C, N, O: [5s, 5p, 2d/3s, 3p, 2d], Li: [4s, 1p/2s, 1*p*], Н: [5*s*, 1*p*/3*s*, 1*p*] для валентных оболочек. Все расчеты проводились с использованием программного комплекса "ПРИРОДА" [31] и вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В результате квантово-химического моделирования было найдено, что основная структура полиимида — это цепочка с гош-ориентацией имидных заместителей в С<sub>2</sub>-мостике (углы ~120°), представленная на рис. 6а, расчетный ИК-спектр которой совпал с экспериментальным (рис. 1). Конформация с транс-ориентацией этих заместителей (углы ~180°) (рис. 6б) располагается выше по энергии 3 ккал/моль на звено.

Присоединение одного атома Li приводит к локальному изменению гош-конформации на транс (рис. 7а). При дальнейшем присоединении атомов лития (до 2-х атомов на 1 звено) образуется ленточная структура транс-типа, упакованная в слои (рис. 7б). Возможно, дальнейшая упаковка слоев в 3D структуру будет способствовать фиксации энергетически затратной конформации полиимида в процессе деинтеркаляции лития, так как ее переход в основную зигзагообразную гоштрансформацию будет стерически затруднен. Это на наш взгляд и обусловливает смещение потенциала редокс-перехода на второй цикл на ЦВА (рис. 3) по сравнению с первым на 0.10-0.30 В. Из вычисленной энергии конформационного перехода следует оценка смещения 0.15 В.

С другой стороны, при присоединении 2-х атомов лития наиболее стабильной оказывается структура другого типа (рис. 8а), когда атомы лития координируются на карбонильных группах



**Рис. 7.** Структура полиимида PI при присоединении 1 атома лития (а), и равновесная упаковка полиимидных цепочек при литировании 2-мя атомами лития на 1 звено PI (б).



Рис. 8. Структуры полиимида PI при присоединении 2-х атомов лития (а) и 4-х атомов лития на 1 звено PI (б).

соседних звеньев, принадлежащим разным шестичленным циклам. При этом реализуется заслоненная конформация имидных заместителей, для которых возможно присоединение 4-х атомов лития на звено с образованием в конечном итоге колончатой структуры (рис. 8б).

Очевидно, что из-за сильной структурной перестройки этот процесс будет кинетически заторможен, несмотря, на его термодинамическую выгодность на начальной стадии. Это тем более верно и для обратного процесса из-за компактного способа упаковки колончатых структур, заметно снижающих подвижность атомов лития.

При упаковке колонок в трехмерную структуру оценочная величина энергии литирования составляет 1.5 эВ на атом лития, что означает термодинамическую возможность их образования при экспериментальной развертке потенциала в области 3.5–1.5 В.

403

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 4 2019

Таким образом, природа необратимых редокспроцессов с участием PI заключается в образовании плотно упакованных структур, содержащих 4 иона лития на одно звено. В таких структурах подвижность ионов лития резко снижается, что приводит к кинетическим затруднениям для трансформации этих структур и их фактическому замораживанию. Этот необратимый конформационный переход PI в ходе литирования—делитирования будут создавать своеобразные "мертвые" зоны в объеме органического катода, которые будут ответственны за падение емкости непропорционально доле таких участков.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние различных типов электролитов на работу литий-полиимидного аккумулятора. Методом спектроскопии электрохимического импеданса найдено, что сопротивление полимерного электролита на основе сополимера поливинилиденфторида с гексафторпропиленом не меняется при добавлении 2 и 4 мас. % наночастиц  $SiO_2$ , а сопротивление на границе с металлическим литием возрастает за счет образования пассивирующей пленки с участием наночастиц. При заряд-разрядном циклировании, ввиду увеличения сопротивления на границе литийэлектролит наблюдается меньшее значение разрядной емкости от номера цикла для нанокомпозитных электролитов по сравнению с полимерным электролитом без добавок, но большее значение по сравнению с прототипом с жидким электролитом.

На примере 4-х различных составов литий-полиимидных ячеек с жидким, полимерным и нанокомпозитными электролитами (2 и 4 мас. % SiO<sub>2</sub>) рассмотрены возможные механизмы деградации органического катодного материала. Так как дефрагментации полиимида во время заряд-разрядного циклирования не происходит (что было показано экспериментально), можно предположить, что причиной деградации катода является увеличение необратимой емкости, которая вызвана образованием таких структурных изменений литированного полиимида, которые являются "ловушкой" для ионов лития. Квантово-химическое моделирование показывает, что такой "ловушкой" может быть энергетически выгодное образование колончатых структур данного полиимида. Добавки SiO<sub>2</sub> в ПВДФ–ГФП-мембрану не изменяют характер зависимости падения разрядной емкости от номера цикла, что говорит о возможном решающем вкладе внутренней структурной деградации органического катода.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность с. н. с., к. ф.-м. н. В.А. Лесничей (ИПХФ РАН) за измерение механических свойств ПВДФ–ГФП мембран.

Работа по разработке полиимидного катода выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-13-00111 (Сколтех), по разработке нанокомпозитного полимерного электролита в рамках выполнения государственного задания ИПХФ РАН № 0089-2019-0010.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Высоковольтные материалы для положительных электродов литийионных аккумуляторов (обзор). Электрохимия. 2016. Т. 52. № 6. С. 563. [Kulova T.L. and Skundin A.M., High-Voltage Materials for Positive Electrodes of Lithium Ion Batteries (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 501.]
- 2. Long, L., Wang, S., Xiao, M., and Meng, Y., Polymer electrolytes for lithium polymer batteries, *J. Mater. Chem. A.*, 2016, vol. 4, p. 10038.
- 3. Arya, A. and Sharma, A.L., Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 497.
- Costa, C.M., Gomez-Ribelles, J.L., Lanceros-Méndez, S., Appetecchi, G.B., and Scrosati, B., Poly(vinylidene fluoride)-based, co-polymer separator electrolyte membranes for lithium-ion battery systems, *J. Power Sources*, 2014, vol. 245, p. 779.
- 5. Lee, Y.-Y. and Liu, Y.-L., Crosslinked electrospun poly(vinylidene difluoride) fiber mat as a matrix of gel polymer electrolyte for fast-charging lithium-ion battery, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 258, p. 1329.
- 6. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Хатмуллина, К.Г. Нанокомпозитные полимерные электролиты для литиевых источников тока (обзор). Электрохимия. 2018. Т. 54. № 4. С. 325. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., and Khatmullina, K.G., Nanocomposite polymer electrolytes for lithium power sources (a review), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 325.].
- Yanilmaz, M., Lu, Y., Dirican, M., Fu, K., and Zhang, X., Nanoparticle-on-nanofiber hybrid membrane separators for lithium-ion batteries via combinin gel ectrospraying and electrospinning techniques, *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 456, p. 57.
- Yanilmaz, M., Chen, C., and Zhang, X., Fabrication and characterization of SiO<sub>2</sub>/PVDF composite nanofiber coated PP nonwoven separators for lithium ion batteries, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2013, vol. 51, p. 1719.
- Wu, Y.-S., Yang, C.-C., Luo, S.-P., Chen, Y.-L., We, C.-N., and Lue, S.J., PVDF-HFP/PET/PVDF-HFP composite membrane for lithium-ion power batteries, *Int. J. Hydrogen energy*, 2017, vol. 42, p. 6862.
- Yanilmaz, M., Lu, Y., Dirican, M., Fu, K., and Zhang, X., Nanoparticle-on-nanofiber hybrid membrane separators for lithium-ion batteries via combinin gel ectrospraying and electrospinning techniques, *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 456, p. 57.

- Zhang, F., Ma, X., Cao, C., Li, J., and Zhu, Y., Poly(vinylidene fluoride)/SiO<sub>2</sub> composite membranes prepared by electrospinning and their excellent properties for nonwoven separators for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 251, p. 423.
- Li, W., Xing, Y., Xing, X., Li, Y., Yang, G., and Xu, L., PVDF-based composite microporous gel polymer electrolytes containing a novel single ionic conductor SiO<sub>2</sub>(Li<sup>+</sup>), *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 112, p. 183.
- 13. Li, W., Xing, Y., Wu, Y., Wang, J., Chen, L., Yang, G., and Tang, B., Study the effect of ion-complex on the properties of composite gel polymer electrolyte based on Electrospun PVdF nanofibrous membrane, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 151, p. 289.
- 14. Хатмуллина, К.Г., Баймуратова, Г.Р., Лесничая, В.А., Шувалова, Н.И., Ярмоленко, О.В. Механические и электрохимические свойства новых нанокомпозитных полимерных электролитов на основе сополимера поливинилиденфторида с гексафторпропиленом с добавкой SiO<sub>2</sub>. Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2018. Т. 60. № 2. С. 169. [Khatmullina, K.G., Baimuratova, G.R., Lesnichaya, V.A., Shuvalova, N.I., and Yarmolenko, O.V., Mechanical and electrochemical properties of new nanocomposite polymer electrolytes based on poly(vinylidene fluoride) copolymer with hexafluoropropylene and SiO<sub>2</sub> addition, Polym. Sci., Ser. A, 2018, vol. 60, no 2, p. 222].
- Haupler, B., Wild, A., and Schubert, U.S., Carbonyls: Powerful Organic Materials for Secondary Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, p. 1402034.
- Song, Z., Zhan, H., and Zhou, Y., Polyimides: Promising Energy-Storage Materials, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, vol. 49, p. 8444.
- Luo, J., Zhu, Y.N., Yan, C., Long, X.-Y., Lu, S., Liu, S.-P., and Ge, M.-Q., Preparation of Organic Polymer Cathode Materials for Amide Lithium-ion Battery Anode and Their Electrochemical Performance, *Acta Polymerica Sinica*, 2017, vol. 4, p. 633.
- Reiner, B.R, Foxman, B.M., and Wade, C.R., Electrochemical and structural investigation of the interactions between naphthalene diimides and metal cations, *Dalton Trans*, 2017, vol. 46, Iss. 29, p. 9472.
- 19. Schon, T.B., Tilley, A.J., Kynaston, E.L., and Seferos, D.S., Three-Dimensional Arylene Diimide Frameworks for Highly Stable Lithium Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, № 18, p. 15631.

- Sharma, P., Damien, D., Nagarajan, K., Shaijumon, M.M., and Hariharan, M., Perylene-polyimide-based organic electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, p. 3192.
- Chen, C., Zhao, X., Li, H.-B., Gan, F., Zhang, J., Dong, J., and Zhang, Q., Naphthalene-based Polyimide Derivatives as Organic Electrode Materials for Lithium-ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 229, p. 387.
- 22. Chen, L., Li, W., Wang, Y., Wang, C., and Xia, Y., Polyimide as anode electrode material for rechargeable sodium batteries, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 25369.
- 23. Shestakov, A.F., Yarmolenko, O.V., Ignatova, A.A., Mumyatov, A.V., Stevenson, K.J., and Troshin, P.A., Structural origins of the capacity fadingin the lithiumpolyimide battery, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 6532.
- 24. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\_frame\_top.cgi.
- 25. Appetecchi, G.B., Croce, F., Persi, L., Ronci, F., and Scrosati, B., Transport and interfacial properties of composite polymer Electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 1481–1490.
- 26. Xu, W., Read, A., Koech, P.K., Hu, D., Wang, C., Xiao, J., Padmaperuma, A.B., Graff, G.L., Liu, J., and Zhang, J.-G., Factors affecting the battery performance of anthraquinone-based organic cathode materials, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 4032.
- Tian, B., Ding, Z., Ning, G.-H., Tang, W., Peng, C., Liu, B., Su, J., Su, C., and Loh, K.P., Amino group enhanced phenazine derivatives as electrode materials for lithium storage, *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, p. 2914.
- 28. Игнатова, А.А., Ярмоленко, О.В. Перспективные органические катодные материалы на основе сопряженных карбонильных соединений для литиевых аккумуляторов. Альтернативн. энергетика и экология. 2015. № 08-09 (172-173). С. 112.
- 29. Perdew, P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, p. 3865.
- Stevens, W.J., Basch, H., and Krauss, M.J., Valence basis set for transition metals (available Li–Rn) with corresponding ECPs, *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 81, p. 6026.
- 31. Laikov, D.N., Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol. 281, nos. 1–3, p. 151.