УДК 544.653.2/.3

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ЛИГАНДАМИ САЛЕНОВОГО ТИПА

© 2019 г. Е. В. Белецкий^{*a*}, Ю. А. Волосатова^{*a*}, С. Н. Елисеева^{*a*}, *, О. В. Левин^{*a*}

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: svetlana.eliseeva@spbu.ru Поступила в редакцию 06.09.2018 г. После доработки 01.11.2018 г. Принята к публикации 26.11.2018 г.

Изучено влияние потенциала электрода в ходе регистрации циклических вольтамперограмм на электропроводность полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа (Salen – N,N'-этилен-бис(салицилиденимин)), отличающихся заместителями в бензольном кольце лиганда. Наибольшее значение электронной проводимости получено для пленки поли [N,N'-этилен-бис(3-метокси-салицилидениминато) никель(II)] (поли [Ni(CH₃OSalen)]) в растворе 1 M LiPF₆ в смеси этиленкарбоната с диэтилкарбонатом (ЕС : DEC = 1 : 1). Установлено, что для поли [N,N'-этиленбис(3-метил-салицилидениминато) никель(II)] (поли [Ni(CH₃Salen)]) электронная проводимость наблюдается в наиболее широком диапазоне потенциалов. Подобраны условия синтеза пленок из растворов соответствующих мономеров в электролите 1 M LiPF₆ EC : DEC и диапазоны потенциалов для применения поли[Ni(CH₃Salen)] в качестве буферного подслоя между алюминиевой подложкой и катодной массой в литий-ионном аккумуляторе с целью защиты от перезаряда.

Ключевые слова: полимерные комплексы никеля с лигандами сален-типа, циклическая вольтамперометрия, электронная проходимость, *in situ* измерение электронной проводимости, электрохимические свойства

DOI: 10.1134/S0424857019030034

Широкое применение литий-ионных аккумуляторов, в том числе и для создания электротранспорта, налагает дополнительные обязательства на компании-изготовители батарей по обеспечению усиленных мер безопасности их изделий [1–3]. Основные проблемы, с которыми сталкиваются компании, заключаются в обеспечении защиты изделия от внутреннего и внешнего короткого замыкания и перезаряда. Короткое замыкание и перезаряд аккумуляторов сопровождаются значительным выделением тепла, вплоть до возгорания, разрушением аккумуляторов и/или батарей и потенциальной травматизацией потребителя [4, 5].

Такое поведение литий-ионных аккумуляторов обусловлено применением легковоспламеняющихся электролитов и легкогорючих составных материалов. Все это, совместно с термически нестабильными катодными материалами, делает литий-ионный аккумулятор небезопасным в критических ситуациях [4–7].

На данный момент проблема перезаряда решается при помощи систем контроля и управления (СКУ) – автоматизированных систем, которые следят за процессами заряда и разряда. Такое решение, при всей своей эффективности, налагает дополнительные ограничения на эксплуатацию батарей в мощных режимах работы, ведет к уменьшению полезного объема батареи, сложностям в построении элементной базы СКУ, необходимости контролировать большое число параметров в случае последовательной либо параллельной сборки, дороговизне и проблемам с отечественной компонентной базой, которая не всегда может быть в наличии или просто не выпускаться [7]. Проблему защиты от внутреннего и внешнего короткого замыкания пытаются решить применением все той же СКУ либо терморезисторами (самовосстанавливающимися предохранителями) или одноразовыми предохранителями [7]. Последние не делают батареи безуходными, обуславливая необходимость последующей разборки и замены предохранителя после снятия короткого замыкания. Терморезисторы, хотя и решают вопрос безуходности, однако налагают значительные ограничения на мощные режимы работы. Чтобы с их помощью сохранить требуемую потребителем мощность, необходимо монтировать огромное количество параллельно соединенных терморезисторов, что, однако, забирает полезный объем батареи и вносит дополнительные слабые места в конструкционные характеристики изделия, уменьшая прочность и стойкость к механическим воздействующим факторам, таким как механические удары и синусоидальная вибрация [7]. Кроме того, при параллельной сборке ячеек есть потенциальная возможность падения всего напряжения батареи на одном или одной сборке терморезисторов, что может превысить напряжение пробоя последнего и привести к его возгоранию с последующим снятием всех преград для развития короткого замыкания.

На сегодняшний день в литературе описаны также несколько способов повышения безопасности литий-ионного аккумулятора при помощи модификации состава его компонентов. Например, описан термочувствительный катод [8], термополимеризующийся электролит [9], электрод с нанесенными термопластичными микросферами из полиэтилена или парафина [10]. Таким образом, решается проблема перезаряда, однако, сложности синтеза материалов и изощренные способы сборки изделий не являются привлекательными для коммерческих предприятий.

Альтернативное решение состоит в создании полимерного буферного подслоя, который будет располагаться между алюминиевой подложкой и активной массой катода и обеспечивать защиту как от внутреннего и внешнего короткого замыкания, так и перезаряда батареи. Такой буферный подслой представляет собой электропроводящий полимер, проводимость которого меняется в зависимости от потенциала электрода, оставаясь достаточно высокой в рабочем диапазоне потенциалов и резко уменьшаясь при потенциалах, соответствующих перезаряду аккумулятора. Проводящие полимеры можно обратимо допировать посредством инжекции положительного заряда. При этом они обладают собственной электропроводностью только в частично допированном состоянии, т.е. в том случае, когда материал содержит одновременно и восстановленные, и окисленные фрагменты полимерной цепи. Перенос электрона между этими фрагментами отвечает за возникновение электронной проводимости. Такой перенос не возможен, если в пленке содержатся только восстановленные или только окисленные фрагменты. Среди проводящих полимеров есть такие, которые становятся изоляторами при полном их дедопировании и при полном допировании, по завершению фарадеевского процесса заряжения полимерных пленок [11]. Поэтому для создания буферного подслоя может быть использован проводящий полимер, область частичного допирования которого совпадает с рабочим диапазоном потенциалов катодных мате-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 4 2019

риалов литий-ионных аккумуляторов. Важно, чтобы при потенциалах перезаряда ЛИА проводимость полимера снижалась практически до нуля. Желательно, чтобы эти процессы были обратимыми для обеспечения безуходности аккумулятора. Предварительно оценить возможный диапазон потенциалов, соответствующих различным степеням допирования проводящих полимеров, и отобрать соединения для дальнейших исследований можно на основе литературных данных, анализируя вольт-амперный отклик их пленок.

В частности, среди известных проводящих полимеров подходящие для решения поставленной задачи свойства проявляют полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа [12–14]. Для этих полимеров установлено влияние структуры лиганда на их электрохимические свойства [15], а значит можно ожидать, что и величина проводимости, и диапазон потенциалов, соответствующих проводящему состоянию этих пленок может зависеть от структуры лиганда. Поэтому нами исследованы три полимера (поли[Ni(Salen)], поли [Ni(CH₃Salen)], поли [Ni(CH₃OSalen)]), структуры которых изображены на рис. 1. Устойчивость таких полимеров при работе в стандартных электролитах литий-ионных аккумуляторов была нами показана ранее [16].

В представленной ниже работе проведено измерение зависимости проводимости полимерных пленок от потенциала в ходе *in situ* вольтамперометрических измерений; определен потенциал, после которого уменьшается их электропроводность. Установлено влияние заместителей бензольного кольца лиганда на способность к сохранению электропроводности после снятия перезаряда. Исходя из полученных результатов, проведен анализ потенциальной возможности применения полимерных комплексов для защиты аккумуляторов от перезаряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры поли [Ni(Salen)], поли [Ni(CH₃Salen)] и поли [Ni(CH₃OSalen)] (рис. 1) были синтезированы из раствора мономеров с концентрацией 5 × $\times 10^{-3}$ М в растворе 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбоната (EC) с диэтилкарбонатом (DEC) (EC : DEC = = 1 : 1), Aldrich (батарейный сорт) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) со скоростью развертки потенциала электрода 5 мВ/с в диапазоне потенциалов от 2.8 или 3.2 до 4.35 В отн. Li⁺/Li, с использованием бипотенциостата Drop-Sense µStat 400 (Испания). Полимеры осаждались на гребенчатый платиновый электрод (interdigitated electrode) с расстоянием между гребенками 5 мкм. Разница потенциалов между гребенками составляла 10 мВ. Таким образом, проводя синтез, одновременно проводилось измерение элек-



Рис. 1. Структурные формулы и обозначение полимеров (а); схема электрохимического синтеза (б); окислительновосстановительный процесс в пленке полимера (в).

трической проводимости образующихся полимеров. Синтез прекращали, когда электропроводность переставала расти от цикла к циклу либо росла незначительно, что свидетельствовало о смене механизма проводимости с перколяционного на омический [17]. Таким образом, после определенного количества циклов электрическая проводимость перестает зависеть от толщины пленки (количества осажденного полимера), что позволяет сравнивать вместо удельной проводимости абсолютные значения. Полученную полимерную пленку на электроде промывали электролитом и переносили в раствор 1 М LiPF₆ в EC:DEC, не содержащий мономер, в котором проводили дальнейшие электрохимические измерения методами ЦВА и линейной развертки потенциала. Все работы проводились в наполненном аргоном перчаточном боксе (Вилитек, Россия) с концентрацией паров воды <1 м. д. Вспомогательный электрод и электрод сравнения – металлический литий.

На рис. 2 представлена схема измерения проводимости на гребенчатых электродах в ходе протекания редокс-процессов. При помощи бипотенциостата задается определенная скорость развертки потенциала электрода так, что потенциал одного из электродов отличается от потенциала другого на величину 10 мВ. В зависимости от значения потенциала через рабочие электроды РЭ № 1 и РЭ № 2 протекают токи, которые включают в себя фарадеевские токи электрохимического процесса *IF* и ток утечки *I*. Если предположить, что величина фарадеевских токов одинакова, то можем записать, что:

$$I_{\mathcal{P}\mathfrak{S} \mathbb{N}_{2} \mathbb{1}} = I_{\mathcal{F}} - I, \qquad I_{\mathcal{P}\mathfrak{S} \mathbb{N}_{2} \mathbb{2}} = I_{\mathcal{F}} + I, \qquad (1)$$

$$I = \left(I_{\mathrm{P}\mathfrak{S} \ \mathbb{N}^{2} \ 1} - I_{\mathrm{P}\mathfrak{S} \ \mathbb{N}^{2} \ 2}\right)/2. \tag{2}$$

Соответственно, зная ток утечки и параметры электрода, можно рассчитать проводимость (σ):

$$\sigma = \frac{1}{R} = \frac{\Delta I}{2V},\tag{3}$$

где ΔI — разница токов на рабочих электродах; V — разница потенциалов между рабочими электродами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первоначально был оценен диапазон потенциалов, при которых происходит изменение электрической проводимости для исследуемых полимеров. На рис. 3 представлены ЦВА исследуемых полимеров в диапазоне потенциалов 2.8–4.35 В и зафиксированные в ходе измерений зависимости электропроводности пленок от потенциала.

Как видно из рис. 3, для всех полимеров на ЦВА наблюдаются пики окисления/восстановления, потенциалы которых, как и форма вольт-амперных кривых, зависят от природы лиганда полимеров. При окислении полимеров проводимость начинает расти и достигает максимума при потенциалах, несколько меньших, чем потенциалы пиков окисления на ЦВА данного полимера. После этого проводимость уменьшается, выходя для полностью окисленного состояния полимера на значения, близкие к нулю. Значения потенциалов пиков представлены в табл. 1.

При восстановлении полимеров наблюдается обратная картина. При развертке потенциала от его максимального значения вплоть до потенциала пика проводимость практически отсутствует, затем начинает расти, достигая своего максимума вблизи потенциалов пика катодной ветви ЦВА, после чего она вновь снижается до нуля при образовании восстановленной формы полимера. Таким образом, изучаемые полимерные пленки обладают



электронной проводимостью лишь в определенном диапазоне потенциалов, который в дальнейшем будем называть "окном проводимости". Границами окна будем считать потенциалы, при которых проводимость падает в *е* раз ($e \approx 2.718$) от максимального значения. Полимеры поли[Ni(CH₃Salen)] и поли[Ni(CH₃OSalen)], обладающие заместителями в бензольном кольце, показывают более широкое окно электрической проводимости, а также более высокие значения проводимости как на прямом, так и на обратном ходе вольтамперо-

Название полимера	Потенци	иал пика, В	Потенциал максимальной электропроводности, В		
	окисление	восстановление	окисление	восстановление	
поли[Ni(Salen)]	3.84	3.71	3.80	3.74	
поли[Ni(CH ₃ Salen)]	3.31; 3.84	3.26; 3.68	3.54	3.50	
поли[Ni(CH ₃ OSalen)]	3.80	3.64	3.68	3.60	

Таблица 1. Потенциалы пиков тока и электропроводности при окислении и восстановлении полимеров



(б)





Рис. 3. ЦВА полимеров в растворе 1 М LiPF₆ в EC : DEC (1 : 1) и зафиксированные в ходе измерений зависимости электропроводности пленок от потенциала: поли[Ni(Salen)], 10 мВ/с (а); поли[Ni(CH₃Salen)], 2 мВ/с (б); поли[Ni(CH₃OSalen)], 5 мВ/с (в). Стрелками указано направление развертки потенциала.

грамм. Максимальные значения как самой проводимости, так и ширины окна потенциалов, соответствующих электропроводящему состоянию полимеров, наблюдаются для пленки поли [Ni(CH₃Salen)] (рис. 36, табл. 2).

Проводимость поли[Ni(CH₃OSalen)] меньше, чем у поли[Ni(CH₃Salen)] примерно в 2 раза, а проводимость поли[Ni(Salen)] – меньше на порядок (табл. 3).

Проводимость двух полимеров (поли[Ni(Salen)] и поли[Ni(CH₃OSalen)]) увеличивается при обратном ходе вольт-амперной кривой (т.е. в процессе восстановления пленки). Напротив, наиболее высокие значения проводимости поли[Ni(CH₃Salen)]) достигаются в ходе окисления пленки.

Следующим этапом исследования было моделирование условий перезаряда аккумулятора путем выдержки пленки в растворе электролита при определенном положительном потенциале. Значения потенциала выдержки меняли в сторону увеличения от потенциала нижней границы окна проводимости до 5.0 В или до исчезновения электропроводности полимеров. В ходе такого эксперимента одновременно регистрировали циклические вольтамперограммы (скорость развертки потенциала 5 мВ/с) и проводимость каждой пленки с вылержкой потенциала в течение 5 мин при максимальном для выбранного диапазона значении. Пример полученных вольт-амперных кривых и соответствующих им величин проводимости представлен на рис. 4 для поли[Ni(CH₃OSalen)]. Из анализа полученных данных был установлен верхний предел потенциала, при котором пленки не претерпевают необратимых изменений. На рис. 4 видно, что для пленки поли[Ni(CH₃OSalen)] уменьшение проводимости (в 3 раза) становится заметным после ее выдержки при потенциалах свыше 4.4 В. Следует отметить, что после выдержки при этих потенциалах также становятся заметными изменения вольтамперограмм. В частности.

Tac	блица 2	. C)кно	элект	рическої	і про	водимс	сти 🕽	для	поли	имер	юв
-----	---------	-----	------	-------	----------	-------	--------	-------	-----	------	------	----

Окно электрической проводимости, В							
поли[Ni(Salen)]		поли[Ni(C	CH ₃ Salen)]	поли[Ni(CH ₃ OSalen)]			
окисление	окисление восстановление		окисление восстановление		восстановление		
0.23	0.17	0.49	0.32	0.25	0.32		

Максимальное значение электрической проводимости, мСм								
	поли[Ni(Salen)]		поли[Ni(C	CH ₃ Salen)]	поли[Ni(CH ₃ OSalen)]			
	окисление	восстановление	окисление	восстановление	окисление	восстановление		
	0.25	0.35	2.56	1.97	1.01	1.07		

Таблица 3. Максимальное значение электрической проводимости полимеров

наблюдается сдвиг катодных и анодных пиков, свидетельствующий об уменьшении скорости переноса заряда в пленке, вызванном необратимым переокислением последней.

На рис. 4б после выдержки пленки при достаточно высоких положительных потенциалах наблюдаются небольшие участки отрицательных значений проводимости. Это связано с систематической погрешностью применяемого метода, вызванной тем, что ток утечки выводится из уравнения (1) при условии равенства фарадеевских токов. Такое соотношение справедливо для области высокой электрической проводимости, однако, при потенциалах, где она стремится к нулю, ток утечки мал, а условие равенства фарадеевских токов может нарушаться, что приводит к расчетным отрицательным значениям электрических проводимостей. В соответствии с этим. в дальнейшем при интерпретации полученных отрицательных значений проводимости будем считать. что в таких условиях проводимость пленок пренебрежимо мала.

Для пленок поли[Ni(Salen)] и поли[Ni(CH₃Salen)] были получены аналогичные результаты. Для наглядного представления электрической проводимости от потенциала выдержки для трех полимеров были построены зависимости ее максимального значения на прямом и обратном ходе вольтамперограмм, которые моделируют процессы заряда и разряда аккумулятора, соответственно (рис. 5). За потенциал неустойчивости к перезаряду, ограничивающий применение полимера в качестве буферного подслоя, будем принимать то значение потенциала, после выдержки, при котором электрическая проводимость прямого или обратного хода стала равна нулю или ничтожно малой.

Сравнивая поведение трех полимеров между собой, можно заметить, что уже после выдержки при потенциале 3.60 В на следующем за выдержкой цикле заряда происходит уменьшение максимумов значений электрической проводимости всех полимеров как при окислении, так и при восстановлении (рис. 5). Для поли[Ni(CH₃OSalen)] значение максимальной проводимости при восстановлении окисленной пленки снижается почти в 2 раза с 1.07 мСм после выдержки при 2.8 В до 0.56 мСм при 3.6 В. С увеличением потенциала выдержки происходит постепенное уменьшение

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 4 2019

(a) 15 0 Диапазон потенциалов, В I, MKA -15 2.8 - 3.62.8 - 4.22.8 - 3.72.8-4.3 -302.8 - 3.82.8 - 4.42.8 - 3.928 - 452.8 - 4.02.8--5.0 -45 2.8 - 4.13.0 3.5 4.5 5.0 4.0Е, В (б) 0.6 Окисление 0.4 σ, MCM 0.2 0 3.5 3.0 4.04.5 5.0 Е, В (B) 0.6 Восстановление 0.4 σ, MCM 0.2 0 3.0 3.5 4.04.5 5.0 *E*, B

проводимости в ходе восстановления пленки,

при потенциалах более 4.6 В она становится близ-

кой к нулю. На каждом следующем цикле ЦВА

Рис. 4. Циклические вольтамперограммы пленки поли[Ni(CH₃OSalen)] с выдержкой потенциала при различных положительных значениях, скорость развертки потенциала 5 мB/с (а) и зарегистрированные при этом зависимости проводимости от потенциала в ходе окисления (прямой ход) (б), в ходе восстановления (обратный ход после выдержки) (в).



Рис. 5. Изменение максимальной электрической проводимости полимеров при прямом и обратном ходе вольтамперограмм в зависимости от потенциала выдержки.

при окислении восстановленной пленки проводимость поли[Ni(CH₃OSalen)] частично регенерируется, однако ее максимальное значение уменьшается после выдержки при потенциале 3.6 В. В дальнейшем не происходит значительного уменьшения проводимости (рис. 5) вплоть до потенциала выдержки 4.6 В. Однако после превышения этого потенциала происходит необратимое уменьшение проводимости, и после выдержки при 5.0 В она становится равной нулю. В соответствии с этим можно сказать, что верхний предел устойчивости поли[Ni(CH₃OSalen)] – 4.6 В.

Пленка поли[Ni(CH₃Salen)] при окислении обладает наиболее высокой электрической проводимостью во всем диапазоне потенциалов (рис. 5) по сравнению с другими полимерами, включая те потенциалы, при которых работает большая часть коммерческих аккумуляторов на основе литированного оксида кобальта или других смешанных оксидов. При восстановлении пленки динамика изменения проводимости поли[Ni(CH₃Salen)] от потенциала выдержки схожа с таковой для поли[Ni(CH₃OSalen)]. Из рис. 5 можно определить, что верхний предел устойчивости полимера также составляет 4.6 В. Для пленки поли[Ni(Salen)] практически отсутствует разница в значениях максимальной электрической проводимости при окислении и восстановлении во всем диапазоне потенциалов выдержки. Верхний предел устойчивости для этого полимера составляет 4.1 В, так как электрическая проводимость после этого потенциала уменьшается на порядок и стремится к нулю.

Таким образом, два из трех исследованных нами полимеров, поли[Ni(CH₃Salen)] И поли [Ni(CH₃OSalen)], обладают достаточным для использования в литий-ионных аккумуляторах верхним пределом устойчивости – 4.6 B, а третий полимер поли[Ni(Salen)] теряет электропроводность уже при 4.1 В. Из-за плохой стабильности и низкой, по сравнению с другими полимерами, электрической проводимости поли[Ni(Salen)] не подходит для использования в качестве буферного подслоя. Из оставшихся двух полимеров, поли[Ni(CH₃Salen)] обладает наиболее высокими значениями максимальной электрической проводимости и самым широким окном электропроводности (табл. 2), поэтому именно этот полимер и может быть рекомендован для использования в качестве буферного подслоя при изготовлении катодов литий-ионных аккумуляторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе электрохимического исследования полимерных комплексов никеля саленового типа поли[Ni(Salen)], поли[Ni(CH₃Salen)] и поли[Ni(CH₃OSalen)] установлено, что самой высокой электрической проводимостью и самым широким окном потенциалов, при которых сохраняется электропроводность полимера, обладает поли[Ni(CH₃Salen)]. Вместе с поли[Ni(CH₃OSalen)] он показывает наибольшую устойчивость к перезаряду. Таким образом, исходя из анализа полученных параметров, наиболее подходящим полимером для применения в качестве буферного подслоя для защиты реальных литий-ионных аккумуляторов от перезаряда среди трех изученных полимеров является поли[Ni(CH₃Salen)]. В качестве дальнейших исследований нами планируется протестировать, выдерживает ли полимер значительные токи заряда/разряда без термической деградации и установить воспроизводимость заряда/разряда в гальваностатическом режиме (рабочего ресурса).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 16-13-00038. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ "Методы анализа состава вещества" и "Образовательный ресурсный центр по направлению химия".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Armand, M. and Tarascon, J.-M., Building better batteries, *Nature*, 2008, vol. 451, p. 652.
- 2. Tarascon, J.-M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 2001, vol. 414, p. 359.
- 3. Crabtree, G., Perspective: The energy-storage revolution, *Nature*, 2015, vol. 526, p. 92.
- 4. Lisbona, D. and Snee, T., A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2011 vol. 89, p. 434.
- 5. Wang, Q., Ping, P., Zhao, X., Chu, G., Sun, J., and Chen, C., Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J. Power Sources*, 2012, vol. 208, p. 210.
- Ребров, С.Г., Янчур, С.В., Мансуров, В.С. Московкин, С.А. Исследования литий-ионных аккумуляторов космического назначения на пожаровзрывобезопасность. *Труды МАИ*. 2014. Т. 72. С. 1.
- Zhang, H., Pang, J., Ai, X., Cao, Y., Yang, H., and Lu, S. Poly(3-butylthiophene)-based positive-temperature-coefficient electrodes for safer lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 187, p. 173.
- 8. Xia, L., Li, S., Ai, X., Yang, H., and Cao, Y., Temperature-sensitive cathode materials for safer lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 2845.
- 9. Ji, W., Wang, F., Liu, D., Qian, J., Cao, Y., Chen, Z., Yang, H., and Ai, X., Building Thermal-stable Li-ion Batteries Using a Temperature-responsive Cathode, *Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 11239.
- 10. Xia, L., Wang, D., Yang, H., Cao, Y., and Ai, X., An electrolyte additive for thermal shutdown protection of

Li-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 25, p. 98.

- Heinze, J., Frontana-Uribe, B. A., and Ludwigs, S., Electrochemistry of Conducting Polymers–Persistent Models and New Concepts, *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, p. 4724.
- Sizov, V.V., Novozhilova, M.V., Alekseeva, E.V., Karushev, M.P., Timonov, A.M., Eliseeva, S.N., Vanin, A.A., Malev, V.V., and Levin, O.V., Redox transformations in electroactive polymer films derived from complexes of nickel with SalEn-type ligands: computational, EQCM, and spectroelectrochemical study, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 19, p. 453.
- Vilas-Boas, M., Freire, C., de Castro, B., Christensen, P.A., and Hillman, A.R., New Insights into the Structure and Properties of Electroactive Polymer Films Derived from [Ni(salen)], *Inorg. Chem.*, 1997, vol. 36, p. 4919.
- 14. Leung, A.C.W. and MacLachlan, M.J., Schiff Base Complexes in Macromolecules, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2007, vol. 17, p. 57.
- Ershov, V.A., Alekseeva, E.V. Konev, A.S., Chirkov, N.S., Stelmashuk, T.A., and Levin, O.V., Effect of Structure of Polymeric Nickel Complexes with Salen-Type Ligands on the Rate of Their Electroactivity Decay in Solutions of Water-Containing Electrolytes, *Rus. J. of General Chem.*, 2018, vol. 88, p. 277.
- Eliseeva, S.N., Alekseeva, E.V., Vereshchagin, A.A., Volkov, A.I., Vlasov, P.S. Konev, A.S., and Levin, O.V., Nickel-Salen Type Polymers as Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Macromol. Chem. Phys.*, 2017, vol. 218 (24), 1700361, p. 1.
- 17. Murugappan, K. and Castell, M.R., Bridging electrode gaps with conducting polymers around the electrical percolation threshold, *Electrochem. Commun.*, 2018, vol. 87, p. 40.