На правах рукописи

ХАТМУЛЛИНА КЮНСЫЛУ ГУМЕРОВНА

Сетчатые нанокомпозитные полимерные электролиты на основе олигоэфирдиакрилатов с введением ионной жидкости для литиевых источников тока

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант
доктор химических наук
Ярмоленко Ольга Викторовна

Черноголовка – 2026 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Научный консультант: **Ярмоленко Ольга Викторовна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Уваров Николай Фавстович**
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией ионики твердого тела

Казаринов Иван Алексеевич
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского», заведующий кафедрой физической химии

Колосницын Владимир Сергеевич
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, заведующий отделом электрохимической энергетики

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится “16” февраля 2027 г. в 11^{00} часов на заседании Диссертационного совета 24.1.108.04 при ФИЦ ПХФ и МХ РАН, по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 7, актовый зал корпуса 1/2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ПХФ и МХ РАН https://icp-ras.ru/wp-content/uploads/DISS/Khatmullina/Disser_Khatmullina.pdf

Автореферат разослан “ __ ” _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук Шмыглева Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В последние несколько десятилетий литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) начали массово применяться как источники электропитания для подавляющего большинства малогабаритных устройств: начиная с мобильных телефонов и ноутбуков, заканчивая портативными электроинструментами, а также для масштабных электротехнических объектов, таких как электромобили, беспилотные аппараты и интеллектуальные электрические сети. Проведя анализ современного состояния развития литий-ионных аккумуляторов в мире и в России, можно понять, что масштаб производства литий-ионных аккумуляторов в России составляет сотые доли процента от мирового производства. Прогнозируется, что к 2030 году доля российских литий-ионных аккумуляторов может возрасти до 0.2% от мирового уровня.

В настоящее время в большинстве литий-ионных аккумуляторов используются жидкие электролиты, представляющие собой растворы солей лития в апротонных органических растворителях. В литиевых системах существует фундаментальная проблема повышения обратимости электродных реакций во время заряд-разрядного циклирования, которые сопровождаются побочными процессами разложения электролита при высоких положительных и отрицательных потенциалах и деградацией, вызванной ростом дендритов на литиевом аноде. Эти процессы приводят к снижению числа заряд-разрядных циклов, ухудшению электрических характеристик источников тока, возникновению опасного газообразования, которое может вызвать разгерметизацию корпуса ЛИА с последующим возгоранием и взрывом аккумулятора.

Существует несколько подходов к решению данной проблемы, а именно: использование специальных добавок к жидкому электролиту, защита поверхности электродов и замена жидкого электролита на полимерный. Однако в твердом полимерном электролите до сих пор не удается получить приемлемую проводимость по ионам лития, порядка 10^{-3} См/см при 20 °С. Этот уровень проводимости можно достичь за счет введения органических растворителей в гель-электролитах, но при этом снова появляется угроза возникновения побочных реакций разложения электролита. Поэтому проблема получения безопасных высокопроводящих полимерных электролитов остается актуальной до сих пор. Для ее решения весьма активно ведутся работы, в том числе в направлении модификации органических электролитов с помощью добавок. Кроме того, остаются открытыми основные технологические и научные проблемы при разработке Li-ионных и литиевых источников тока, предназначенных для

работы в высокотемпературных режимах от 50 до 100 °С, для тяговых аккумуляторных батарей, используемых в электротранспорте.

Таким образом, исследование и создание новых перспективных высокопроводящих и термостабильных полимерных электролитов с добавлением ионных жидкостей (практически не имеющих давления насыщенных паров) для работы в широком температурном диапазоне представляют собой актуальную научную задачу.

Исследование и разработка полимерных электролитов для Li-ионных и литиевых аккумуляторов соответствует приоритетам Стратегии научного и технологического развития РФ, согласно президентскому указу от 28.02.2024 г. № 145 «Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников энергии, способов ее передачи и хранения», что входит в число Основных направлений научной деятельности ФИЦ ПХФ и МХ РАН «Научные основы создания новых материалов и наноматериалов с заданными свойствами и функциями».

Степень разработанности темы

В настоящее время в мире разработаны полимерные гель-электролиты (ПГЭ) с высокой проводимостью порядка 10^{-3} См/см при комнатной температуре, но несмотря на это остались проблемы безопасности, вызываемые присутствием органического растворителя, которые проявляются при рабочей температуре выше 60 °С. Проблемы связанные с низким удержанием жидкого компонента полимерной матрицей можно решить двумя способами: 1) созданием сетчатой структуры полимера с сольватирующими функциональными группами (например, звеньями полиэтиленоксида); 2) заменой органических растворителей ионными жидкостями (ИЖ).

В данной работе был предпринят подход использования как сверхразветвлённого, так и сетчатого полимера. Сетчатая структура оказалась наиболее приемлемой для создания многокомпонентного электролита. Она может удерживать не только жидкий компонент до 80 мас.%, но и наночастицы неорганических оксидов до 10 мас.%, что делает ее перспективной для создания таких структур.

Замена органических растворителей ионными жидкостями также является актуальным и востребованным подходом. ИЖ состоят из ионов, между которыми наблюдается сильное кулоновское взаимодействие. Отсюда их свойства: высокая вязкость, сильная тенденция к переохлаждению и низкое давление насыщенного пара, что делает их

фактически невоспламеняющимися. Однако высокая вязкость может вызывать некоторые трудности при использовании ИЖ. Есть и другая проблема – конкурентный катионный транспорт, при котором числа переноса по катиону лития в среде ИЖ очень малы. Такие электролиты также плохо совместимы с анодом из металлического лития, который наиболее перспективен в качестве анода источников тока.

Все эти проблемы были решены в данной работе путем создания нового класса нанокомпозитных полимерных гель-электролитов, где была использована концепция синергии: ионная жидкость тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия создает среду с хорошей электрохимической и термической стабильностью, наночастицы TiO_2 и SiO_2 увеличивают механическую прочность, проводимость и стабильность границ электрод/электролит, а дозированное количество органических растворителей создает одну сольватную оболочку катиона лития, что обеспечивает его транспорт. Разработанные поэтапные подходы к созданию 5-ти компонентных систем из разных классов соединений позволили получить полностью гомогенную систему с заданными свойствами (высокой ионной проводимостью и термической стабильностью до 320 °C), которые были протестированы в качестве электролитов в литиевых ячейках с различными катодными материалами.

Цель работы заключалась в решении научной проблемы создания нанокомпозитных полимерных гель-электролитов с введением ионной жидкости для безопасных литий-полимерных аккумуляторов нового поколения и определению их совместимости с металлическим литием и пористыми катодами на основе неорганических и органических активных материалов.

Основные задачи работы:

- Комплексное изучение влияния нанопорошков SiO_2 и TiO_2 на ионную проводимость, термическую и электрохимическую стабильность нанокомпозитных полимерных гель-электролитов с введением ионной жидкости;
- Исследование совместимости границ новых полимерных электролитов с введением ионной жидкости с электродом на основе металлического лития и пористых катодов на основе неорганических и органических активных материалов;
- Электрохимические испытания прототипов литиевых аккумуляторов с нанокомпозитными полимерными гель-электролитами с введением ионной жидкости с неорганическими и органическими катодами.

Научная новизна работы:

Получен новый вид электролитов на основе 5-компонентного состава, включающий разные классы соединений (олигомеры, соли лития, апротонная ионная жидкость, апротонный органический растворитель, неорганические порошки SiO_2/TiO_2).

Разработан состав сетчатого нанокомпозитного полимерного гель-электролита (НПЭ) на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГДА), который при содержании 30 мас.% удерживает до 50 мас.% ионной жидкости тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия ($EMIBF_4$) и до 10 мас.% наночастиц SiO_2 и TiO_2, что позволило поднять термостабильность электролита до 320 °C.

Показана необходимость жидкофазной обработки раствором электролита с меньшей энергией сольватации/десольватации катиона Li^+, чем у нанокомпозитного электролита, не только пористых катодов, но и поверхности металлического лития в случае присутствия в полимерном электролите большого количества (50 мас.%) ионной жидкости с конкурентным транспортом целевых ионов.

Показано, что максимальная проводимость у НПЭ с введением монодентатных органических растворителей (этиленкарбонат, ЭК), а би- и полидентатные (диглим и тетраглим) понижают проводимость в среде ионной жидкости.

Показано, что НПЭ на основе ионной жидкости $EMIBF_4$ совместим не только с литиевым анодом, но и неорганическим ($LiFePO_4$) и органическими катодными материалами (производного тетраазапентацена и поли(фенилфеназин), которые принадлежат к разным *n*- и *p*- типам редокс- материалов, соответственно).

Теоретическая значимость работы обусловлена предложенным подходом для создания высокопроводящей 5-компонентной системы, который состоял в оптимизации составов олигомер – соль лития – ионная жидкость, олигомер – соль лития – наночастицы с максимальной проводимостью и в привлечении квантово-химического моделирования одной сольватной оболочки катиона лития для определения количества апротонного органического растворителя.

Практическая значимость работы заключается в получении новых нанокомпозитных полимерных 5-компонентных гель-электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля, соли $LiBF_4$ и тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия с введением наночастиц SiO_2 и TiO_2 с проводимостью 0.1 мСм/см (-40 °C), 1 мСм/см (25 °C) и 10 мСм/см (100°C)

и термостабильностью до 320 °С, что важно для создания безопасных Li-полимерных аккумуляторов, используемых, в том числе, для электротранспорта.

Предложены лучшие составы по сочетанию физико-химических свойств и проводимости – нанокомпозитные электролиты состава ПЭГДА–$LiBF_4$–$EMIBF_4$–ЭК (1:1:6:3) с введением 2 мас.% SiO_2 (Si-НПЭ2) и ПЭГДА–$LiBF_4$–$EMIBF_4$–ЭК (1:1:6:4) с введением 2 мас.% TiO_2 (Ti-НПЭ2).

Ресурсные испытания литиевых аккумуляторов с электролитом Si-НПЭ2 и катодом на основе соли производного тетраазапентацена показали разрядную емкость 150 мАч/г в течение 100 циклов. Ресурсные испытания литиевых аккумуляторов с электролитом Ti-НПЭ2 проводили с неорганическим $LiFePO_4$ и органическим катодом на основе поли(фенилфеназина). Прототип Li//$LiFePO_4$ аккумулятора показал емкость 120 мАч/г в течение 100 циклов, а литий-органический аккумулятор 150 мАч/г в течение 100 циклов. Все расчеты емкости проводили на массу активного вещества. Это позволяет считать полученные термостабильные нанокомпозитные электролиты перспективными для получения безопасных литий-полимерных аккумуляторов нового поколения.

Методология и методы исследования

Для характеризации компонентов полимерных электролитов и оптимизации метода синтеза использовали методы жидкостной хроматографии, изотермической калориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, метод термомеханики в режиме одноосного сжатия, термогравиметрический анализ, жидкостную масс-спектрометрометрию и электроспрей хромато-масс спектрометрию.

Для характеризации полученных полимерных электролитов использовали следующие методы: сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопии и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

Электрохимические свойства полученных полимерных электролитов, совместимость их границы с электродами и циклирование прототипов аккумуляторов на их основе изучали методами спектроскопии электрохимического импеданса, вольтамперометрии, гальваностатики.

Квантово-химическое моделирование ионных и молекулярных структур, определяющих транспортные свойства в нанокомпозитных полимерных электролитах, проводили методом функционала плотности с использованием неэмпирического обменно-корреляционного функционала PBE (авторов Perdew, Burke, Ernzerhof).

Положения, выносимые на защиту:

1. Новый тип сетчатых нанокомпозитных полимерных гель-электролитов на основе 5-компонентного состава, включающий в себя разные классы соединений (олигомеры, соли лития, апротонная ионная жидкость, апротонный органический растворитель, неорганические порошки SiO_2/TiO_2), с высокой термостабильностью до 320 °C за счет содержания до 50 мас.% ионной жидкости и до 10 мас.% наночастиц SiO_2/TiO_2.
2. Методики синтеза сетчатых нанокомпозитных полимерных гель-электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля, соли $LiBF_4$, ионной жидкости тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия, наночастиц SiO_2 или TiO_2 с введением апротонных органических растворителей (этиленкарбонат, 1,3-диоксолан, диглим и тетраглим).
3. Влияние состава сольватной оболочки катиона лития в нанокомпозитном полимерном электролите на физико-химические и электрохимические свойства электролита.
4. Метод предварительной обработки поверхности литиевого анода жидкофазной терапией раствором электролита с меньшей энергией сольватации/десольватации катона Li^+, чем у нанокомпозитного электролита, приводящий к высокой обратимости электрохимической реакции на межфазной границе электрод/электролит.
5. Разработанные нанокомпозитные полимерные электролиты способны к работе в литий-полимерных прототипах аккумуляторов с неорганическими и органическими катодными материалами.

Соответствие паспорту научной специальности

Область исследования соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия:

1. «Термодинамические и транспортные свойства жидких и твердых ион-проводящих систем, электрон- и/или ион-проводящих интеркаляционных соединений, электроактивных неорганических, органических и композитных материалов».

10. «Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран. Теория, исследование и моделирование химических источников тока (первичных элементов, аккумуляторов, топливных элементов, суперконденсаторов, проточных редокс-батарей). Устройства для преобразования и временного запасания электрической энергии».

Личный вклад автора состоит в обосновании направления исследования, постановке его цели и задач, осуществлении выбора

методов их решения, а также комплексной обработке экспериментальных данных, непосредственном участии в проведении большинства экспериментов, качественном и количественном анализе полученных данных, оформлении их в форме статей и представлении в виде докладов на научных конференциях. Интерпретация и концептуализация полученных результатов выполнены автором при консультировании с научным консультантом.

Основные результаты получены в соавторстве с д.х.н. О.В. Ярмоленко, д.х.н. А.Ф. Шестаковым, к.б.н. Л.М. Богдановой, к.х.н. Г.Р. Баймуратовой, к.х.н. Г.З. Тулибаевой, к. ф.-м.н. Юдиной А.В., к.х.н. Слесаренко Н.А., к.х.н. Слесаренко А.А., которым автор выражает искреннюю благодарность.

Достоверность и апробация результатов диссертации

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечивается применением современных физико-химических методов исследования и специализированного сертифицированного научного оборудования. Полученные экспериментальные данные приведены с учетом статистических критериев воспроизводимости результатов измерений и не противоречат фундаментальным представлениям в области электрохимии. Результаты, полученные в работе, соответствуют данным, имеющимся в научной литературе.

Обоснованность выводов и научных положений подтверждается сопоставлением результатов исследований современного состояния полимерных электролитов с данными, полученными экспериментально в рамках данной диссертации. Исследования проведены с использованием апробированных методик и современного научного оборудования, в том числе с использованием Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Результаты диссертационной работы докладывались на российских и международных конференциях: X, XI, XII, XIV, XVII, XIX Международные конференции «Фундаментальные (Актуальные) проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Саратов – 2008, Новочеркасск – 2010, Краснодар – 2012, Суздаль – 2016, Москва – 2022, Санкт-Петербург – 2026); X International conference «Advanced Batteries and Accumulators» (Czech Republic, Brno – 2009); Baltic Polymer Symposium (Lithuania, Palanga – 2010, Estonia, Pärnu – 2011); International conference Elecnano 4 – 7th ECHEMS «Electrochemistry in nano structuration of substrates and energy» (France, Paris – 2011); International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes»

(Krasnodar – 2011); IX, X, XIII, XV, XVI, XVII Международные Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка – 2008, 2010, 2016, 2020, 2022, 2024); XVI Всероссийская конференция “Структура и динамика молекулярных систем” (Яльчик – 2009); XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва – 2009); V, VII Всероссийские Каргинские конференции (Москва – 2010, 2017); IX Международный Фрумкинский симпозиум «Кинетика электродных процессов» (Москва – 2010); XXV Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике (пансионат «Юность», Московская обл. – 2007); XVIII, XIX, XXII Менделеевские съезды по общей и прикладной химии (Москва – 2007, Волгоград – 2011, Сочи – 2024); XXII, XXVIII симпозиумы «Современная химическая физика» (Туапсе – 2010, 2016); I, II, VI, X школы-семинары молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново 2008, 2017, 2023, 2025); II международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, Ивановская обл. – 2010); Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (Черноголовка – 2011); IV, XII, XIX Международные конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров (Казань – 2011, Черноголовка – 2017, Суздаль – 2022); VI, VII Международные научно-технические конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2023, 2024» (Минск. Республика Беларусь – 2023, 2024); XVIII, XIX Всероссийские научные конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий» (Сочи – 2023, Москва – 2024).

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 89 работ, из них 4 главы в монографиях, 62 тезиса докладов и 16 статей в высокорейтинговых журналах (категория К1) и 7 статей (категория К2), рекомендуемых ВАК при Минобрнауки РФ для защиты докторских диссертаций и индексируемых в базах данных Web of Science, RSCI и Scopus: Membranes (2), J. Solid State Electrochemistry (1), Inorganics (1), Mendeleev Communications (2), Электрохимия (8), Высокомолек. соед. Сер. А. (2), Изв. АН Сер.хим. (3), High Energy Chemistry (2), Вестник БашГУ – 1, Электрохимическая энергетика – 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ПТНИ ФИЦ ПХФ и МХ РАН № АААА-А19-119071190044-3 и № 124013000743-3); гранта фонда «Глобальная энергия» по молодежным исследовательским проектам

«Энергия молодости» № МГ-2011/04/3; Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-32520, 13-03-00698-а, 15-03-02328-а) и проекта Министерства науки и высшего образования РФ «Разработка перспективных систем генерации и хранения энергии для применения в космосе» (Соглашение № 075-15-2024-532).

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 360 наименований. Материал изложен на 324 страницах и содержит 43 таблицы и 150 рисунков.

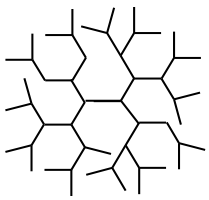
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и основные задачи, приведены научная новизна, практическая и теоретическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит критический обзор литературных данных, посвященных проблематике диссертационной работы. Проанализированы основные тенденции в разработке новых полимерных гель-электролитных систем разного состава, классифицируемых на три основные группы: с органическим растворителем, ионной жидкостью и нанокомпозитные. Наряду с этим рассмотрено влияние добавок нанопорошков к электролитам, направленное на улучшение ионной проводимости и обратимости электрохимических реакций на электродах в литиевых системах.

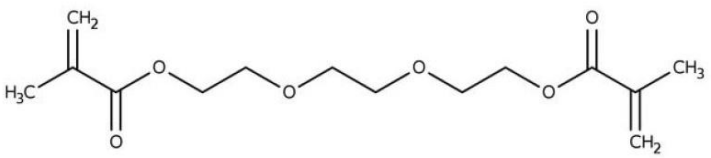
Глава 2 включает экспериментальную часть работы, где описаны основные характеристики использованных веществ, приведены методики синтеза полимерных электролитов на основе полимерных матриц из сверхразветвленного полимера (СРПМ), полиэфирдиакрилата (ПЭДА) и диакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГДА), структуры которых приведены ниже:

Структура сверхразветвленного полимера,

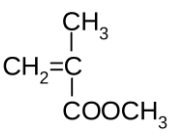


состоящего из:

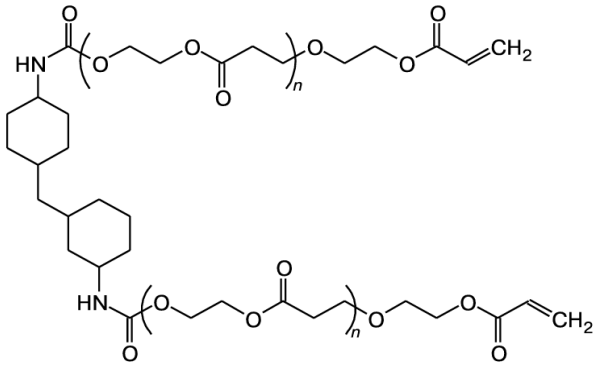
1) диметакрилата триэтиленгликоля (олигоэфирдиакрилат ТГМ-3):



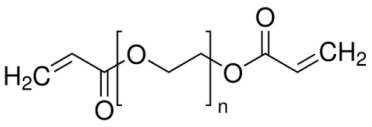
2) метилметакрилата:



ПЭДА на основе олигогидроксиэтилдиакрилата и 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата:

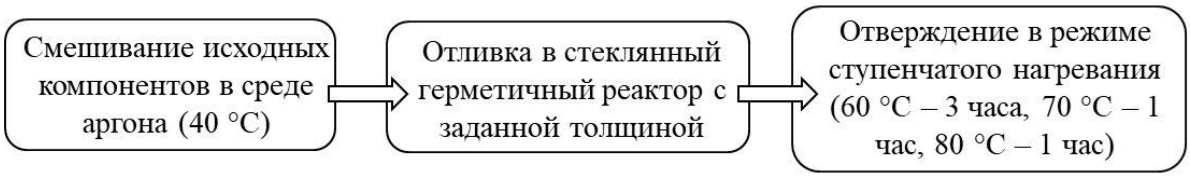


ПЭГДА – полиэфир на основе диакрилата полиэтиленгликоля:



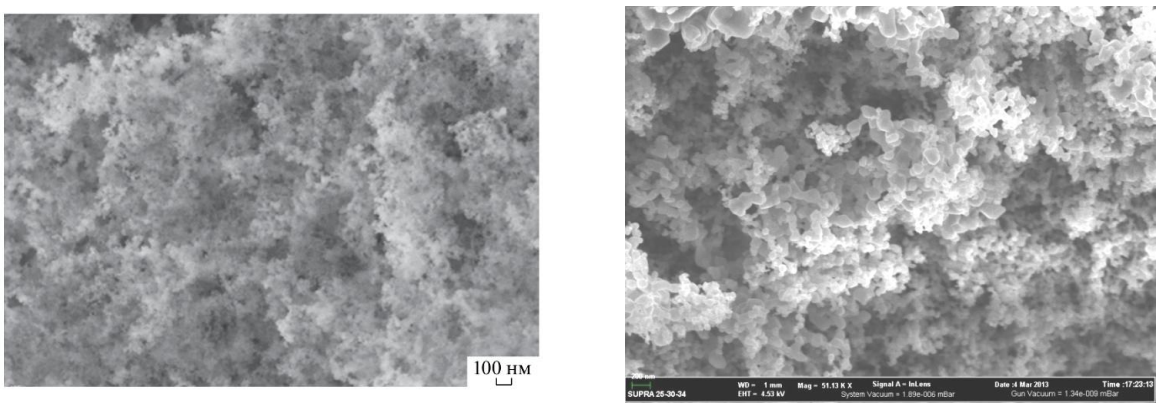
Кинетические исследования показали, что образцы в присутствии перекиси бензоила полимеризуются при 60 °С, но для ускорения процесса сшивки конечных С=С связей необходимо проводить полимеризацию в ступенчатом режиме (60, 70 и 80°С) в присутствии инициатора перекиси бензоила (ПБ). Это связано с тем, что повышение температуры на 10 °С приводит к увеличению скорости полимеризации в несколько раз. Следовательно, время постполимеризации сокращается, что позволяет получать образцы с максимальной конверсией полимерной матрицы.

Схема синтеза полимерных электролитов:

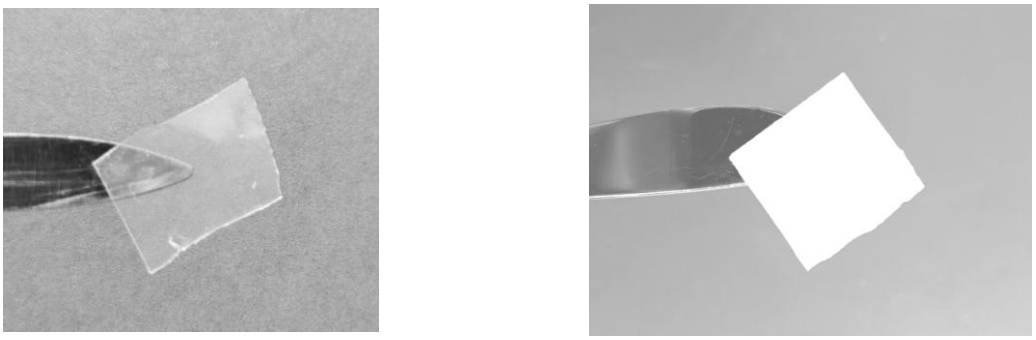


В качестве наночастиц были выбраны аэрогели SiO_2 и TiO_2 производства Evonik Industries AG (Германия): оксид кремния марки Aerosil 380, площадь поверхности по BET 380 $м^2/г$, средний размер пористых глобул 7 нм (рис.1а); диоксид титана марки Aeroxide P25, площадь поверхности BET до 65 $м^2/г$, средний размер сферических частиц 21 нм (рис.1б).

Пленки электролитов с введением нанопорошков TiO_2 и SiO_2 были синтезированы аналогично. Отверждение данной смеси проводили также по ступенчатому механизму: при 60 °С – 3 ч, 70 °С – 1 ч, 80 °С – 1 ч. После термоотверждения получались прозрачные пленки в случае SiO_2 и белые – в случае TiO_2 (рис. 1в-г).



(а) (б)



(в) (г)

Рис. 1. Микрофотографии нанопорошка SiO_2 (а) и TiO_2 (б), вид готовых пленок НПЭ с добавкой SiO_2 (в) и с TiO_2 (г)

В качестве ионной жидкости была выбрана $EMIBF_4$ (тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия), которая не имеет температуры кипения и начинает разлагаться при 320°C. $T_{пл}$ = –15 °C, T_g = –103 °C. Проводимость $EMIBF_4$ составляет 14 мСм/см, окно электрохимической стабильности 4.0 В отн. Li/Li^+.

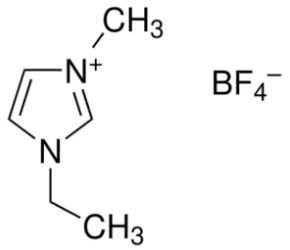


Рис. 2. Структура $EMIBF_4$ (тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия)

Во второй главе описаны методы исследования: хромато-масс спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), масс-спектроскопия, ИК-спектроскопия, ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрия (ТГА), метод термомеханики, спектроскопия электрохимического импеданса, вольтамперометрия, гальваностатическое циклирование, жидкостная хроматография, газохроматографический анализ, а также квантово-химическое моделирование методом функционала плотности. Также приведены методы получения электродных

материалов и методики сборки электрохимических ячеек для различных испытаний.

Глава 3 посвящена разработке полимерной сетчатой матрицы для полимерных электролитов, способной удерживать большое количество жидкой фазы и наночастиц неорганических оксидов. Всего было исследовано 3 разных полимерных матрицы, исходные компоненты для двух из них были синтезированы в ФИЦ ПХФ и МХ РАН, а олигомер диакрилат полиэтиленгликоля ПЭГДА являлся коммерчески доступным олигомером.

Первой исследуемой матрицей был сверхразветвленный полимер на основе диметакрилата триэтиленгликоля и метилметакрилата с добавлением до 80% раствора 1M $LiClO_4$ в пропиленкарбонате.

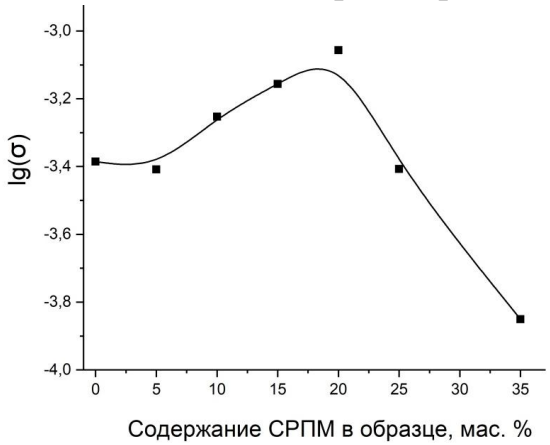


Рис. 3. Логарифмическая зависимость проводимости ПГЭ от содержания СРПМ при 20 °C

Показано, что оптимальное содержание полимерной матрицы на основе СРПМ составляет 20%, однако проводимость такой системы при 20 °C (рис. 3) оказалась недостаточной — всего 8.8×10^{-4} См/см, несмотря на низкую энергию активации $E_a^{эф}$ = 18.4 кДж/моль.

Второй исследуемой матрицей являлся сетчатый полимер на основе олигогидроксиэтилакрилата и 4,4' дициклогексилметан диизоцианата (ПЭДА). На начальном этапе в качестве пластификатора в состав ПЭДА вводили этиленкарбонат в концентрации от 4 до 12 мас.% и выяснили, что при введении 4 мас.% ЭК проводимость становится меньше, чем в исходном сетчатом твердом электролите. Это вызвано тем, что при неполной сольватной оболочки катиона лития, он сильнее координируется к этиленоксидным группам полимерной цепи. Когда количество ЭК становится достаточным (18.4 мас.%) для сольватирования всех катионов лития, механизм проводимости меняется, и удельная проводимость начинает расти. Вместе с тем установлено, что ПЭДА при его сшивке в среде этиленкарбоната удерживает до 45.5% растворителя, не теряя его при нагреве до 100 °C. Проводимость данного электролита (состав полимеризующейся композиции: ПЭДА – 45.6 мас.%, этиленкарбонат – 45.5 мас.%, $LiClO_4$ – 7.5 мас.%, перекись бензоила – 1.4 мас.%) достигает 0.2 мСм/см при 20 °C.

Исследования концентрационной зависимости проводимости электролитов лучшего состава: ПЭДА/ЭК (1:1 по массе) от содержания соли $LiClO_4$ (рис. 4) показали, что максимум проводимости у состава с 7.5 мас.% соли $LiClO_4$ и составляет 2×10^{-4} См/см при комнатной температуре. Исходя из этих данных для дальнейших исследований, нами была выбрана данная концентрация соли в ПГЭ, которая соответствует 1 М раствору $LiClO_4$ в ЭК.

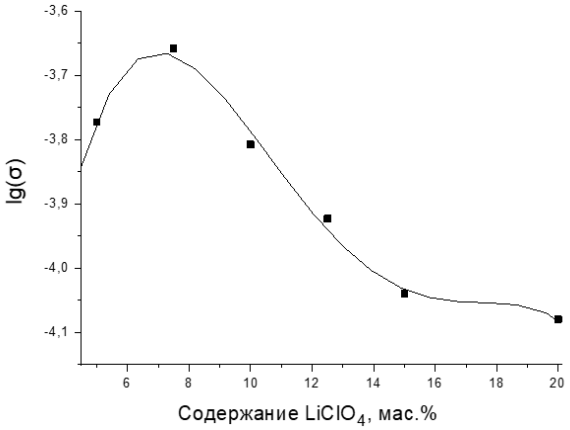


Рис. 4. Логарифмическая зависимость удельной проводимости ПГЭ от содержания $LiClO_4$ для состава ПЭДА/ЭК (1:1) при $T_{ком}$

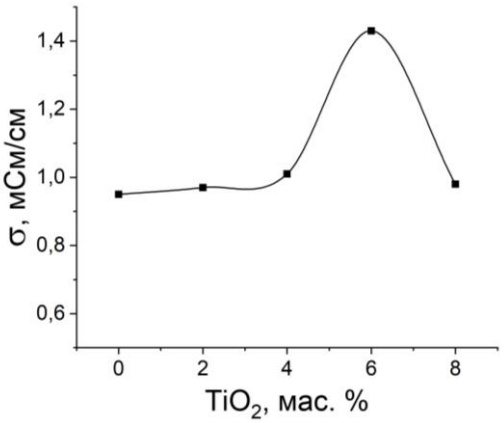


Рис. 5. Зависимость проводимости НПЭ на основе ПЭГДА от содержания наночастиц TiO_2

Далее была изучена зависимость проводимости нанокомпозитного электролита НПЭ, содержащего ПЭГДА, $LiBF_4$ и ЭК, от количества наночастиц TiO_2 (0, 2, 4, 6 и 8 мас.%) без $EMIBF_4$, где соотношение $LiBF_4$:ЭК было 1:3 по моль. Переход от соли $LiClO_4$ к $LiBF_4$ был обусловлен использованием аниона соли аналогично ионной жидкости $EMIBF_4$.

На рис. 5 приведены результаты исследования зависимости проводимости НПЭ на основе ПЭГДА от количества TiO_2. Установлено, что состав с 6 мас.% TiO_2 обладает самой высокой проводимостью. Твердые полимерные электролиты обычно демонстрируют максимум ионной проводимости в зависимости от количества введенного нанопорошка, что обусловлено образованием проводящих путей катиона лития через поверхностные слои наночастиц TiO_2. Таким образом, в данной электролитной системе достигается порог ионной перколяции при введении 6 мас.% TiO_2.

Дальнейшее увеличение содержания наночастиц вызывает блокирующий эффект ионного транспорта катиона Li^+ вдоль поверхности TiO_2. Фиксируемая экстремальная зависимость ионной проводимости (рис. 5) принципиально отличается от достижения порога перколяции при

критической концентрации наночастиц в матрице для электронной проводимости. Если для электронной проводимости преодоление перколяционного порога сопровождается выходом на плато, то для ионного переноса наблюдается резкий спад из-за эффектов блокировки проводящих каналов.

Следующим этапом работы было сравнительное изучение влияния SiO_2 на электрохимические свойства НПЭ на основе модельной матрицы ПВДФ-ГФП и сетчатого полимера ПЭГДА. Ионную проводимость образцов НПЭ с различным содержанием SiO_2 изучали при комнатной температуре. Пленки на основе ПВДФ-ГФП, приготовленные методом полива из раствора, дополнительно выдерживали в большом количестве жидкого электролита 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ в течение 1 ч, и далее исследовали их электрохимические свойства. На рис. 6 видно, что при введении 1.25 мас.% SiO_2 проводимость увеличивается от 2.5 до 3.7 мСм/см при 20 °С, а дальнейшее добавление SiO_2 ведет к понижению проводимости до 1.7 мСм/см при 10 мас.% нанонаполнителя.

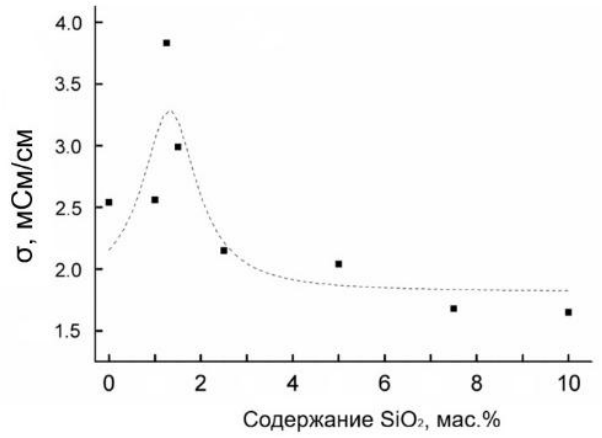


Рис. 6. Зависимость проводимости σ НПЭ от содержания SiO_2 при 20 °С

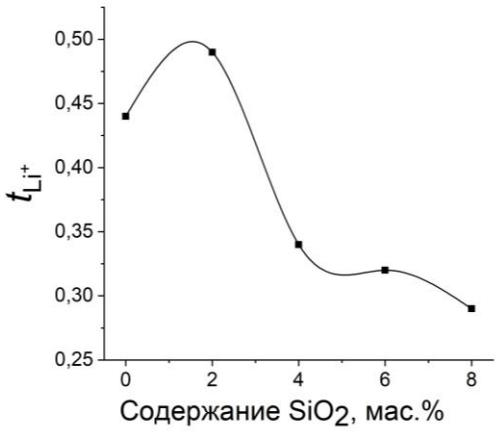


Рис.7. Зависимость числа переноса катиона Li^+ (t_{Li}+) от содержания SiO_2

Для сетчатой матрицы ПЭГДА наблюдалось 2 пика при 2 и 6 мас.% SiO_2. Появление второго пика при добавлении SiO_2 в количестве 6 мас.% аналогично системе, представленной на рис. 5. В то время, как пик при 2 мас.% SiO_2, может быть связан с увеличением количества свободных ионов лития за счет диссоциации соли $LiBF_4$ на поверхности наночастиц, что вызывает максимум на зависимости транспортного числа катиона Li^+, полученных из данных самодиффузии на ядрах ^7Li методом ЯМР с ИГМП.

Глава 4 посвящена синтезу и изучению свойств новых сетчатых полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля, ионной жидкости $EMIBF_4$ с введением наночастиц SiO_2 в количестве 0, 2, 6 мас.%.

Физико-химические свойства полимерных электролитов

На первом этапе необходимо было оптимизировать состав электролита при введении нового компонента – ионной жидкости. Были синтезированы и исследованы 6 составов НПЭ, содержание компонентов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы нанокомпозитных полимерных электролитов*

Состав	Содержание	ПЭГДА	$LiBF_4$	$EMIBF_4$	ЭК	SiO_2
НПЭ0	моль	1	1	6	3	-
	мас.%	31	4.0	52	12	0
Si-НПЭ1	моль	1	1	0	3	-
	мас.%	64.2	8.6	0	24.2	2
Si-НПЭ2	моль	1	1	2	3	-
	мас.%	46.7	6.3	26.4	17.6	2
Si-НПЭ3	моль	1	1	4	3	-
	мас.%	37.6	5	40.2	14.2	2
Si-НПЭ4	моль	1	1	6	3	-
	мас.%	30.2	4.1	51.3	11.4	2
Si-НПЭ5	моль	1	1	6	3	-
	мас.%	29.0	4.0	49.0	11.0	6

*в каждый состав входил 1 мас.% перекиси бензоила (инициатор полимеризации)

Все составы НПЭ и исходной ионной жидкости $EMIBF_4$ были изучены методом ДСК (рис. 8) и ТГА (рис. 9), где номера у кривых – составы электролитов из табл.1.

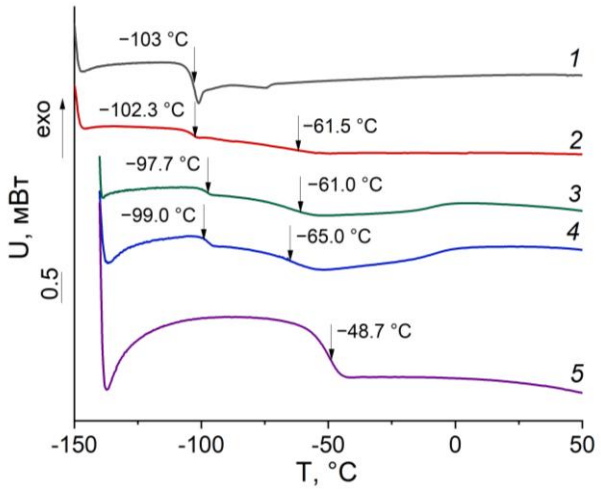


Рис. 8. ДСК-диаграммы исходной $EMIBF_4$ (1), НПЭ0 без SiO_2 (2), Si-НПЭ5 (3) Si-НПЭ4 (4) и Si-НПЭ1 (5)

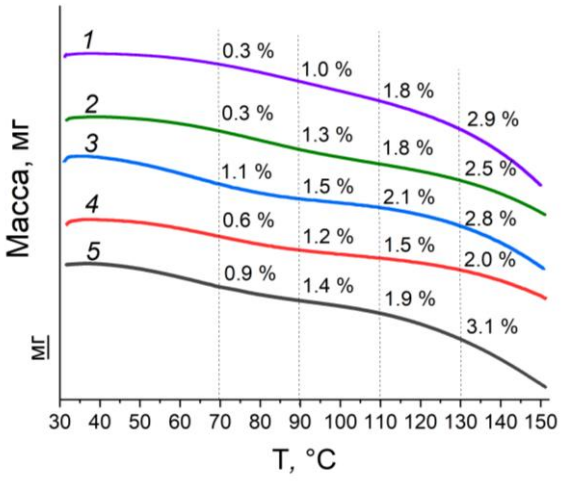
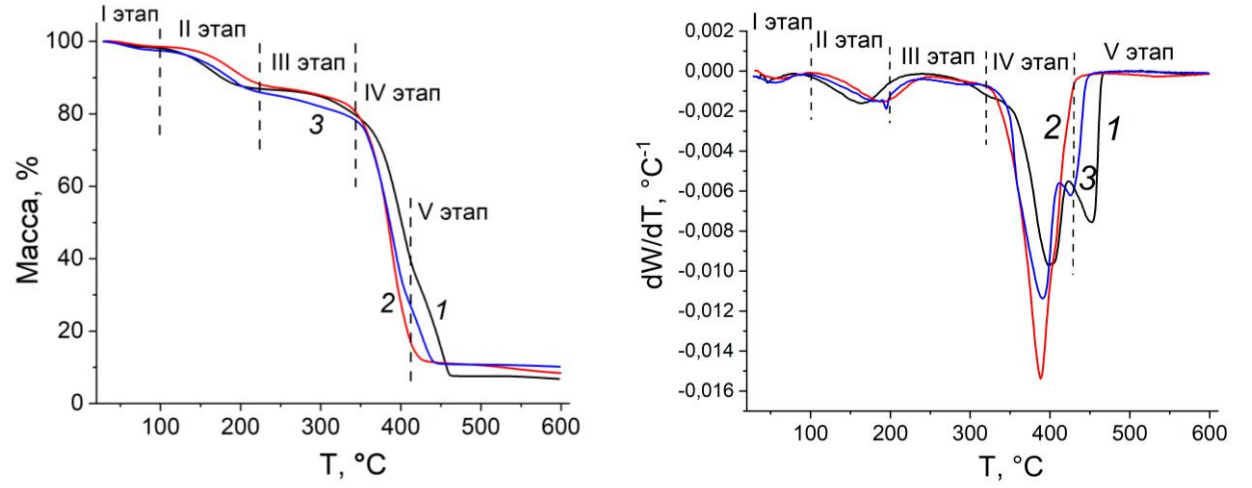


Рис. 9. ТГА-диаграммы составов Si-НПЭ1–5 в диапазоне температур от $T_{ком}$ до 150 °C (скорость нагрева 5 °C /мин в атмосфере N_2)

На ДСК-диаграммах (рис. 8) видны только фазовые переходы второго рода, отсутствие пиков плавления и кристаллизации растворителя говорит о том, что он не выделяется в отдельную фазу. Ионная жидкость имела только один фазовый переход с температурой стеклования $T_g = -103$ °C. Все образцы НПЭ имели два значения T_g, характерные для $EMIBF_4$ и ПЭГДА. Следует отметить, что при введении наночастиц температура стеклования НПЭ снижается по сравнению с составом без SiO_2. Это связано с увеличением гибкости полимерной сетки и подвижности надмолекулярных структур.

Из рис. 9 видно, что полимерные электролиты стабильны до 100 °C. Незначительная потеря массы на первом этапе разложения во всех образцах составляет примерно 1–3% при температуре ниже 100 °C, которая отвечает влаге, поглощенной во время подготовки образцов для измерения на приборе методом ТГА.

На рис. 10 показаны диаграммы ТГА и ДТГ до 600 °C только для составов Si-НПЭ4 и Si-НПЭ5. Для сравнения также приведен график для НПЭ0.



(а) (б)

Рис. 10. Кривые ТГА (а) и ДТГ (б) составов НПЭ0 (*1*), Si-НПЭ4 (*2*) и Si-НПЭ5 (*3*) вплоть до 600 °C (скорость нагрева 5 °C/мин, N_2)

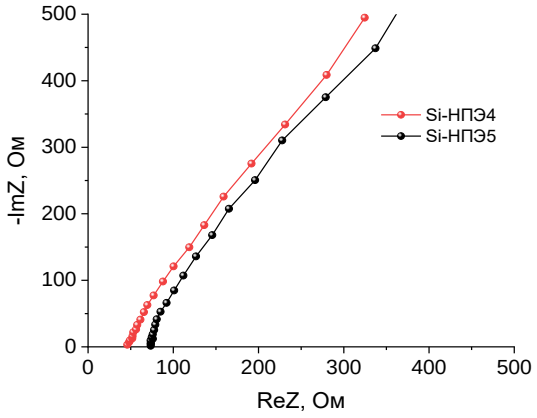
Представленные на рис.10а данные свидетельствуют о ступенчатом характере потери веса образцов, что соответствует потере каждого компонента. Сначала происходит потеря этиленкарбоната ($T_{кип}$ = 248 °C), наблюдаемая в диапазоне от 100 до 230 °C, при этом значимых изменений в структуре композитов не происходит, что подтверждается ИК-спектрами образцов Si-НПЭ4, Si-НПЭ5, подвергнутых температурной выдержке (150 °C). Следует отметить, что потеря этиленкарбоната происходит быстрее в образце НПЭ0 без нанопорошка, а добавление наночастиц SiO_2

смещает максимальную скорость испарения. Термостабильность полученных НПЭ практически не меняется с увеличением содержания наночастиц SiO_2.

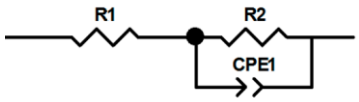
Ионная жидкость при 320 °C начинает разлагаться. По-видимому, одновременно с ионной жидкостью при ~320 °C разлагается и полимерная матрица. Диоксид кремния остается в остатке. Остаточная масса (углерод и SiO_2) при 600 °C составляет 7÷13 мас.%.

Электрохимические свойства полимерных электролитов

Проводимость полученных образцов НПЭ измеряли методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках с электродами из нержавеющей стали (НС). Типичные годографы импеданса ячеек НС/НПЭ/НС, измеренного в диапазоне температур от −40 °C до 100 °C, показаны на рис. 11.



(а)



(б)

R1 – сопротивление электролита,
R2 – сопротивление на границе раздела SiO_2/электролит;
CPE1 – емкость двойного электрического слоя

Рис. 11. Годографы ячеек НС/НПЭ/НС при $T_{ком}$ (а) и эквивалентная схема (б)

Зависимость проводимости в координатах уравнения Аррениуса (рис. 12) имела излом в температурном диапазоне от 15 до 25 °C, кроме состава 1, поэтому, эффективная энергия активации проводимости была рассчитана в двух диапазонах (табл. 2).

Сравнивая энергии активации проводимости, можно сказать, что эффективная E_a проводимости с увеличением содержания ионной жидкости уменьшается.

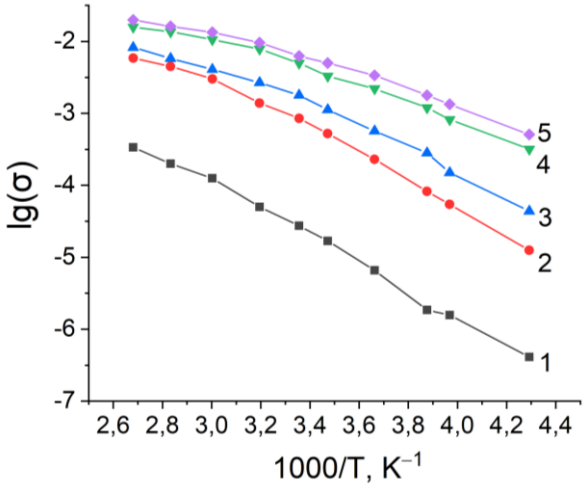


Рис. 12. Аррениусовская зависимость логарифма проводимости Si-НПЭ1–5 (табл. 1)

Таблица 2. Проводимость НПЭ и ее эффективная энергия активации; коэффициенты самодиффузии (D_s) частиц, полученные методом ЯМР с ИГМП на ядрах ^{7}Li

Состав	σ, мСм/см (25 °С)	E_a, кДж/моль		D_s (^{7}Li), м^2/с
		−40 ÷ 15°С	25 ÷ 100°С	
Si-НПЭ1	0.03	34.5 ±2.0		1.15×10^{-13}
Si-НПЭ2	0.8	38.0 ±0.3	24.5 ±2.0	3.19×10^{-13}
Si-НПЭ3	1.8	33.2 ±1.6	18.6 ±0.3	7.26×10^{-13}
Si-НПЭ4	5.0	24.1 ±1.1	14.0 ±1.4	1.47×10^{-12}
Si-НПЭ5	6.2	23.5 ±0.9	13.7 ±1.4	1.90×10^{-12}

Из рис. 12 и таблицы 2 видно, что составы с 6 моль ИЖ (Si-НПЭ4 и Si-НПЭ5) обладают самой высокой проводимостью и оптимальной энергией активации среди всех тонкопленочных электролитов (значение E_a для ПГЭ находится в диапазоне 14.0–30.0 кДж/моль). Однако значение проводимости выше для состава Si-НПЭ5 (с 6 мас.% SiO_2). Это указывает на положительный вклад наночастиц SiO_2.

Коэффициенты самодиффузии на ядрах ^{7}Li так же, как и проводимость (табл. 2) увеличиваются в ряду Si-НПЭ1< Si-НПЭ5.

На рис. 13 наблюдается одно заселение фазы (линейная зависимость диффузионного затухания спинового эха), что свидетельствует о среднем значении коэффициента диффузии из-за быстрого обмена ядер лития. Это говорит о быстрой пересольватации катиона лития. Увеличение содержания нанопорошков SiO_2 от 2 до 6 мас.% (переход от состава 4 к составу 5) приводит к небольшому увеличению D_s для катионов лития, но они максимальны в ряду исследуемых составов. Из таблицы 2 также видно, что значение D_s на ядрах ^{7}Li в электролитах увеличивается на порядок при увеличении наночастиц от 0 до 6% (табл. 2) при одинаковом соотношении основных компонентов ПЭГДА–$LiBF_4$–$EMIBF_4$–ЭК (1:1:6:3) (табл.1).

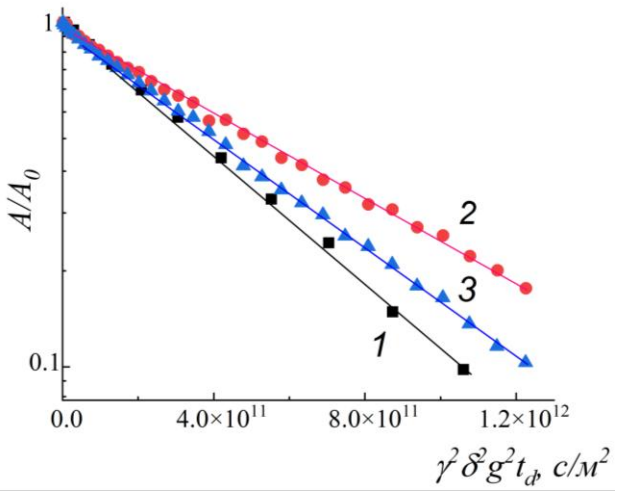


Рис.13. Диффузионные затухания спинового эха на ядрах ^{7}Li в образцах НПЭ0 (*1*), Si-НПЭ4 (*2*) и Si-НПЭ5(*3*)

Испытания НПЭ с введением SiO_2 в Li-ячейках с органическим катодом n-типа

Прототипы аккумуляторов собирали с катодом на основе литиевой соли производного тетраазапентацена LiOTAP. Это органический катодный материал *n*-типа. Электрохимическое восстановление и окисление LiOTAP схематично показано на рис. 14. Каждая молекула LiOTAP может подвергаться восьмиэлектронному окислению, высвобождая также восемь катионов Li^+, что соответствует теоретической удельной емкости 468 мА·ч/г.

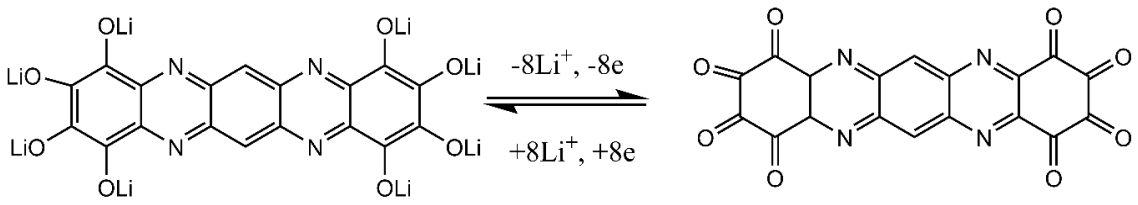
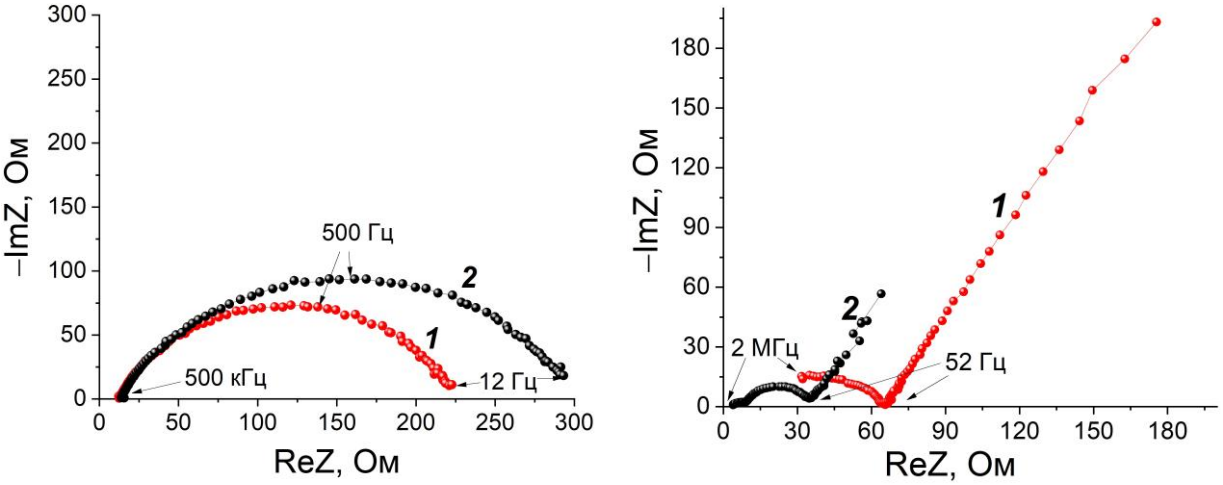


Рис. 14. Электрохимическое восстановление и окисление LiOTAP

Методом электрохимического импеданса была исследована совместимость электролитов Si-НПЭ3–5 с материалами литиевого анода и катодного материала на основе LiOTAP. Был применен метод «жидкофазной терапии» для симметричных ячеек LiOTAP//LiOTAP. При этом использовали 10 мкл жидкого электролита 1M LiTFSI в 1,3-диоксолан/диметоксиэтан (ДОЛ/ДМЭ) (1:1 по об.). Результаты представлены на рис. 15.



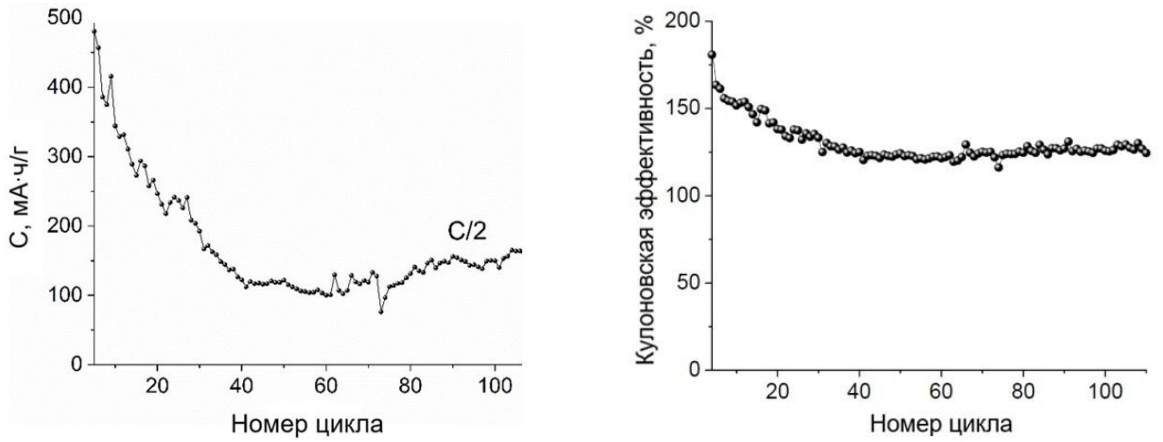
(а) (б)

Рис. 15. Годографы импеданса ячеек (а) Li//Li (*1* – Si-НПЭ4; *2* – Si-НПЭ5) и (б) LiOTAP/ Si-НПЭ4/LiOTAP (*1* – без обработки, *2* – с жидкофазной обработкой поверхности электрода). Состав катода: 45 мас.% LiOTAP, 50 мас.% сажи и 5 мас.% ПВДФ.

Из рис. 15 видно, что оба электродных материала имеют относительно низкие значения сопротивления на границе

электрод/электролит, как для литиевых симметричных ячеек, так и катодов на основе LiOTAP. Обработка поверхности пористого катода LiOTAP жидким электролитом снижает сопротивление на границе раздела фаз. Таким образом, для испытаний были выбраны ячейки Li/Si-НПЭ3/LiOTAP с обработанным катодом. Результаты испытаний показаны на рис. 16.

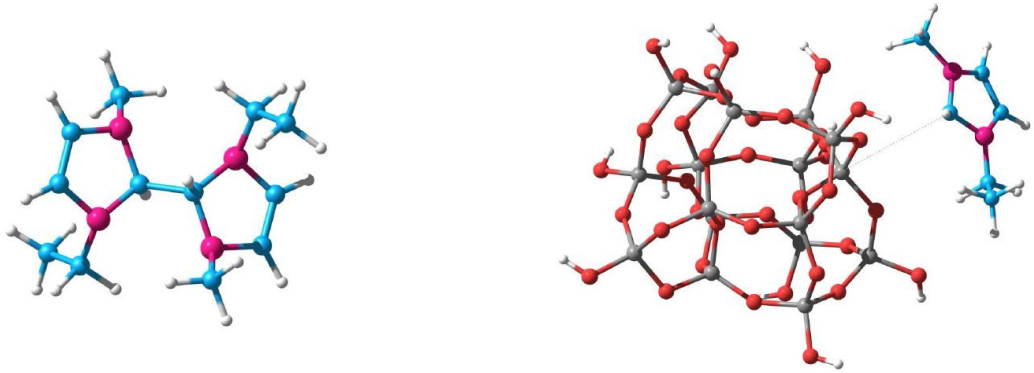
Из рис. 16а видно, что органический катодный материал LiOTAP теряет свою емкость в первых циклах, но затем стабилизируется на уровне 150 мА·ч/г. Это вещество относится к классу «малых молекул» и способно растворяться в процессе заряда-разряда.



(а) (б)

Рис. 16. Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (б) от номера цикла для ячеек Li/Si-НПЭ3/LiOTAP в режиме C/2, в диапазоне напряжений 0.7–3.5 В

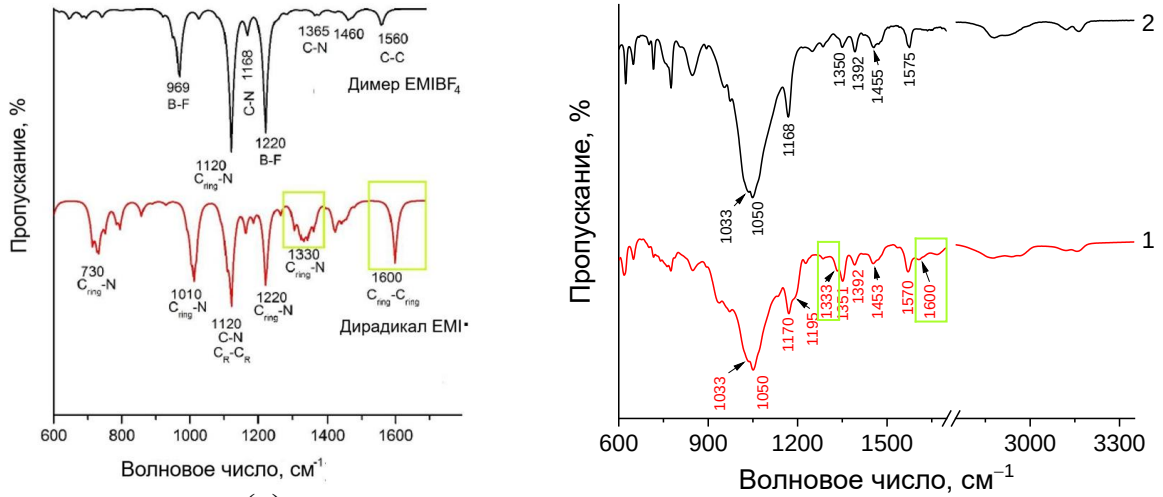
Значительное превышение кулоновской эффективности ($Q_{разр}/Q_{зар}$) выше 100% (рис. 16б) говорит о протекании параллельной электрохимической реакции при катодной поляризации. Было предположено, что превышение кулоновской эффективности выше 100 %, вероятно связано с побочной реакцией восстановления катиона EMI^+ на поверхности наночастиц SiO_2. Квантово-химические расчеты показали значительную энергию связи (49.4 ккал/моль или 2.14 эВ) двух радикалов, образующихся при восстановлении EMI^+ (рис. 17).



(а) (б)

Рис. 17. Модели дирадикала из катиона имидазолия (а) и адсорбция EMI• – радикала на поверхности наночастицы SiO_2 (б)

Исходя из рис. 17 можно предположить, что в течение длительного цикла (24 ч) имеет место следующий процесс: электрон от углеродной токопроводящей добавки переносится к имидазолиевому катиону, и образовавшийся дирадикал (рис. 17а) связывается с поверхностью наночастицы SiO_2 (рис. 17б). Дальнейшее присоединение радикалов идет со значительным увеличением энергии. Этот механизм был подтвержден наличием изменений в ИК-спектрах полимерного электролита до и после циклирования (рис. 18).



(а) (б)

Рис. 18. Теоретические ИК-спектры димера $EMIBF_4$ и дирадикала EMI (а), экспериментальные спектры образца Si-НПЭ3 до (2) и после (1) циклирования ячейки (б)

Глава 5 посвящена разработке новой нанокомпозитной полимерной электролитной системы на основе ПЭГДА, соли $LiBF_4$, ионной жидкости $EMIBF_4$ с добавками этиленкарбоната и введением наночастиц TiO_2 в количестве 2 и 6 мас.%.

Физико-химические свойства электролитов

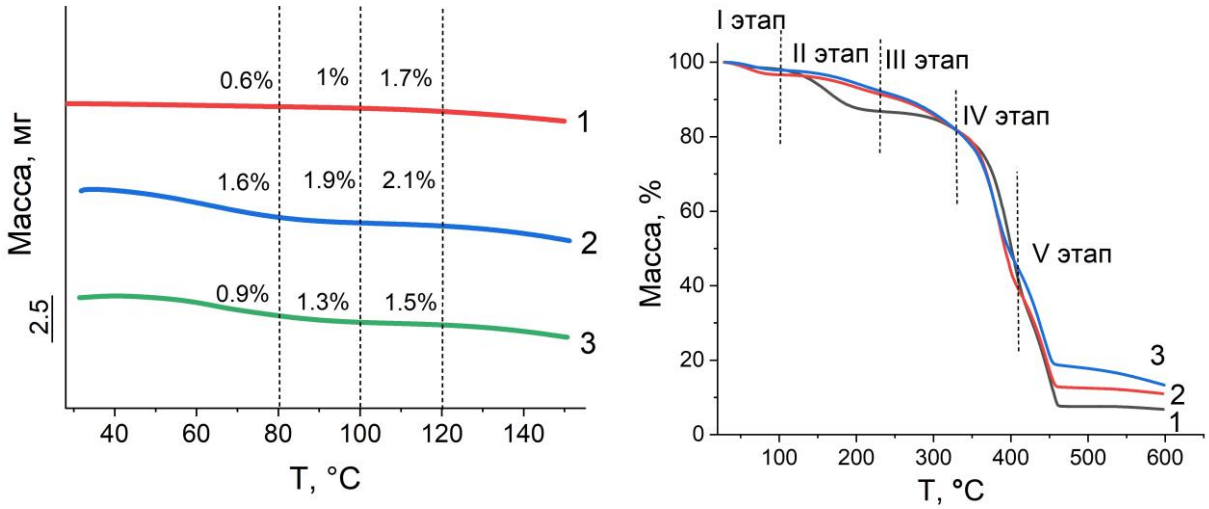
Составы НПЭ, синтезированные и исследованные на данном этапе работы с добавлением 2 и 6 мас.% нанопорошка TiO_2, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Составы нанокомпозитных полимерных гель-электролитов*

№	Электролит	Состав	ПЭГДА	$LiBF_4$	$EMIBF_4$	ЭК	TiO_2
1	НПЭ0	моль	1	1	6	3	
		мас.%	27	4	55	12	0
2	Ti-НПЭ2	моль	1	1	6	3	
		мас.%	30	4	51	12	2
3	Ti-НПЭ6	моль	1	1	6	3	
		мас.%	29	4	49	11	6

*в каждый состав входил 1 мас.% перекиси бензоила (инициатор полимеризации)

На рис. 19 показаны зависимости ТГА для трех составов НПЭ. Видно, что полимерные электролиты стабильны до 100 °С (рис. 19а). Инструментальная погрешность составляет 1% потери массы.



(а) (б)

Рис. 19. Кривые ТГА для всех составов (табл. 3) в диапазоне температур от комнатной до 150 °С (а); вплоть до 600 °С (б), где 1-я стадия – потеря влаги, 2-я стадия – потеря этиленкарбоната, 3-я стадия – разложение соли $LiBF_4$, 4-я стадия – потеря ионной жидкости, 5-я стадия – разложение полимера

Как видно из рис. 19б, кривые термического разложения ненаполненного НПЭ0 и нанокомпозитных полимерных электролитов Ti-НПЭ2 и Ti-НПЭ6 имеют схожий характер разложения с постепенной потерей основных компонентов аналогично системе с наночастицами SiO_2 (рис.10). Остаточная масса при 600 °С составляет 7÷13 мас.%.

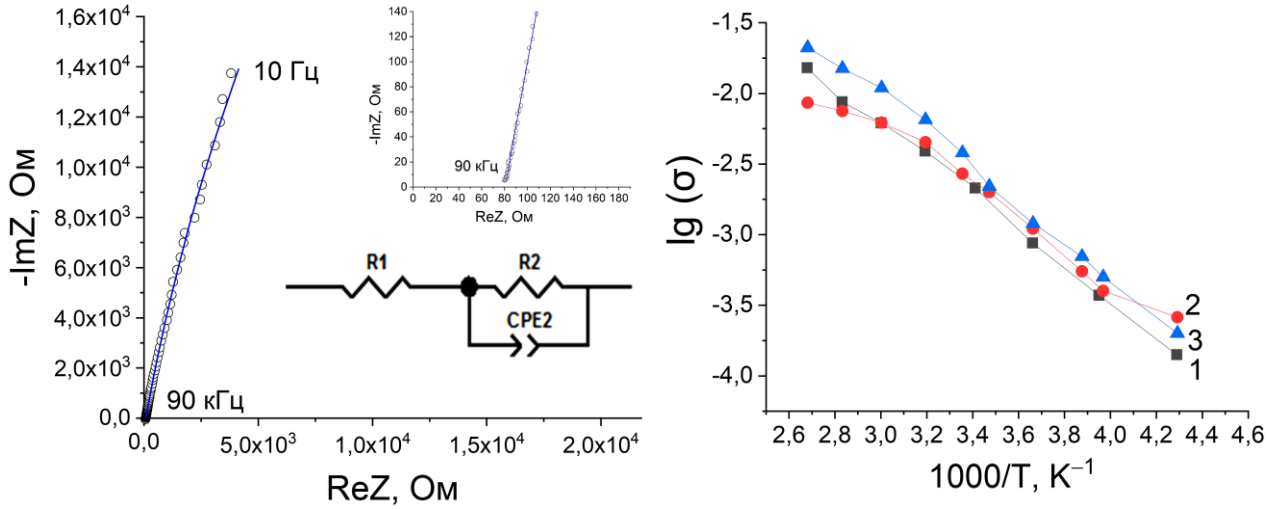
При исследовании образцов Ti-НПЭ2; Ti-НПЭ6 до и после ТГА при температуре до 150 °С методом ИК-спектроскопии выяснилось, что

основные пики всех компонентов не изменились до и после нагрева до 150 °C.

Электрохимические свойства полимерных электролитов

Проводимость полученных образцов НПЭ измеряли методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках НС/НПЭ/НС в диапазоне температур от −40 °C до 100 °C. Типичные годографы импеданса ячеек показаны на рис. 20а.

Зависимость проводимости от обратной температуры в координатах уравнения Аррениуса для всех составов, кроме первого (рис. 20б), имела излом в температурном диапазоне от 15 до 25 °C, поэтому эффективная энергия активации проводимости была рассчитана в двух диапазонах (табл. 4).



(а) (б)

Рис. 20. Годографы импеданса ячеек НС/НПЭ/НС при $T_{ком}$ для Ti-НПЭ2 и эквивалентная схема годографов ячеек, где R1 – сопротивление электролита, R2 – сопротивление на границе раздела TiO_2/электролит; CPE1 – емкость двойного электрического слоя (а); Аррениусовская зависимость логарифма проводимости составов: НПЭ0 (1), Ti-НПЭ2 (2), Ti-НПЭ6 (3), где σ выражена в См/см (б)

Таблица 4. Составы НПЭ с введением TiO_2 и коэффициенты самодиффузии ^7Li, где p – заселенность фазы

Состав	σ, мСм/см (25 °C)	E_a, кДж/моль		$D_s \times 10^{-12}$ (^{7}Li), м^2/с	
		–40 до +15°C	25 до 100°C		
НПЭ0	2.1±0.2	23.3±1.3		4.09 (p = 1)	
Ti-НПЭ2	3.4±0.3	25.5±1.3	19.4±1.2	5.47 (p = 0.7)	1.19 (p = 0.3)
Ti-НПЭ6	3.8±0.4	24.1±0.5	20.7±1.3	6.56 (p = 0.7)	1.31 (p = 0.3)

Измерение коэффициентов самодиффузии лития методом ЯМР с ИГМП показали два коэффициента самодиффузии D_s. На рис. 21 приведены диффузионные затухания спинового эха на ядрах ^{7}Li для образцов НПЭ без наночастиц TiO_2, Ti-НПЭ2 и Ti-НПЭ6.

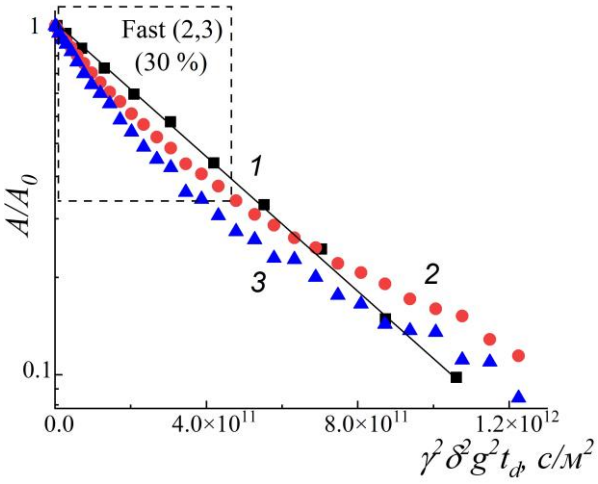


Рис. 21. Диффузионные затухания спинового эха на ядрах ^{7}Li для образцов НПЭ0 (*1*), Ti-НПЭ2 (*2*) и Ti-НПЭ6 (*3*)

В предыдущей главе 4 для аналогичной электролитной системы, но с введением наночастиц SiO_2, наблюдался только один коэффициент подвижности для всех компонентов системы.

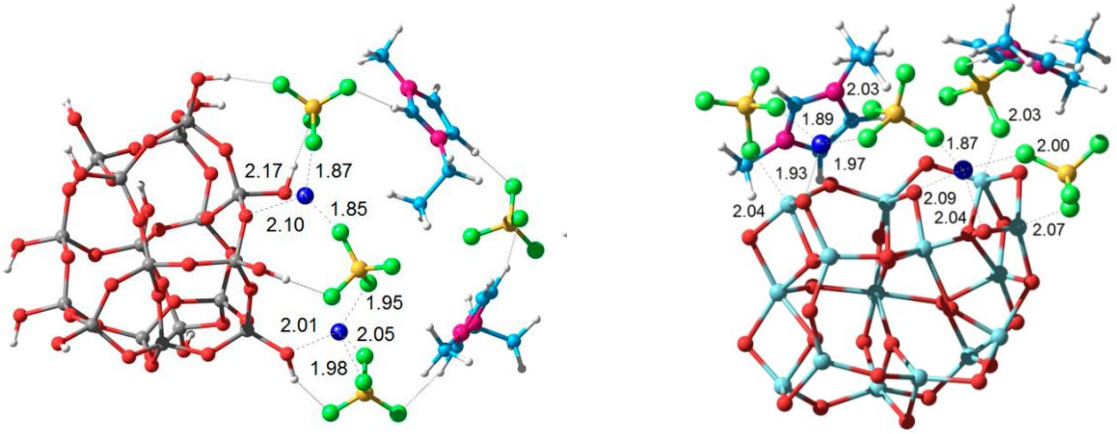
Кроме того, было показано, что электролит на основе SiO_2 с тем же составом всех остальных компонентов (ионная жидкость, соль, полимер и ЭК) обладал проводимостью по отношению к ионам лития, достаточной для его использования в литий-органических аккумуляторах. Однако такая проводимость не была достигнута для систем с TiO_2. Для дальнейшей модификации электролитной системы необходимо понять различия в механизмах проводимости, включающих разные типы наночастиц.

Теоретический анализ

С целью выявить причины наличия двух типов молекулярной подвижности в системах с наночастицами TiO_2, в отличие от системы с SiO_2, были проведены квантово-химические расчеты с использованием метода теории функционала плотности.

В главе 4 система с введением наночастиц SiO_2 была смоделирована кластером $Si_{17}O_{28}(OH)_{12}$. При изучении его взаимодействия с компонентами электролита было обнаружено, что образование адсорбционного комплекса $\{Si_{17}O_{28}(OH)_{12}(Li\ BF_4)_2\ (EMI\ BF_4)_2\}$ снижает энергию системы на 1.47 эВ (рис. 22а). Этот комплекс содержит 5 водородных связей поверхностных –OH групп с атомами F аниона BF_4^- в диапазоне 1.98–2.17 Å. Расчеты показали, что наиболее энергоэффективным процессом является смешанная адсорбция, при

которой на частицах SiO_2 образуется отрицательно заряженный поверхностный слой из ионов Li^+ BF_4^-, а затем из ионов EMI^+ BF_4^-.



(а) (б)

Рис. 22. Модель адсорбции ионного комплекса на поверхности наночастиц SiO_2: $Si_{17}O_{28}(OH)_{12}(LiBF_4)_2(EMIBF_4)_2$ (а); расчетная структура поверхностного комплекса $\{Ti_{15}O_{30}\ (LiBF_4)_2\ (EMIBF_4)_2\}$ (б)

В этой главе наночастицы TiO_2 были смоделированы кластером $Ti_{15}O_{30}$ (рис. 22б), который, согласно данным ИК-спектроскопии, не имеет поверхностных –ОН групп (рис. 23). В кристаллической структуре TiO_2 атомы Ti имеют координационное число 6. В модельном кластере таких атомов немного, и большинство атомов Ti имеют координационное число 5 или 4, поскольку они расположены в поверхностном слое с разорванными связями Ti–O.

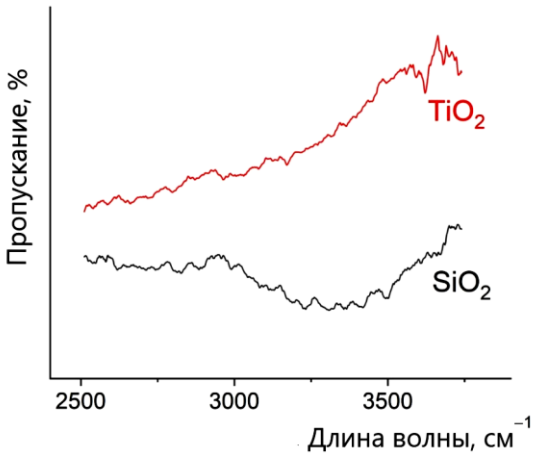


Рис. 23. ИК-спектры наночастиц TiO_2 и SiO_2

Заметное увеличение энергии образования поверхностного комплекса $\{Ti_{15}O_{30}(Li\ BF_4)_2\ (EMI\ BF_4)_2\}$ до 3.24 эВ по сравнению с аналогичным комплексом с SiO_2 происходит за счет образования трех коротких координационных связей Ti–F с анионами BF_4^- в диапазоне 2.03–2.07 Å. Фактически это означает наличие эффекта сильной хемосорбции анионов из раствора, которые, в свою очередь, будут удерживать вокруг себя противоионы за счет кулоновских и координационных взаимодействий. Таким образом, в ионном транспорте появляется промежуточная стадия, когда катионы лития некоторое время удерживаются в приповерхностном слое наночастиц. Эта задержка непосредственно проявляется в исследовании образцов с наночастицами

TiO_2 методом ЯМР с ИГМП, которое показало наличие двух типов молекулярной подвижности с очень разными коэффициентами самодиффузии.

Эти молекулярные модели соответствуют стехиометрическому молярному соотношению $LiBF_4$:ЭК = 1:3. Очевидно, что при увеличении относительного содержания ЭК до соотношения 1:4 дополнительная молекула ЭК не будет входить в хемосорбированный комплекс. Следовательно, содержание ЭК в электролите увеличится, что будет способствовать лучшей подвижности ионов Li^+.

Таким образом, были получены новые образцы тонкопленочных НПЭ с молярным содержанием компонентов ПЭГДА/$LiBF_4$/$EMIBF_4$/ЭК = 1:1:6:4 с содержанием TiO_2 0, 2 и 6 мас.%. Ионная проводимость полученных пленок без TiO_2 составляла 4.8±0.4 мСм/см, тогда как для образцов с 2 и 6 мас.% TiO_2 равнялась 4.4±0.3 мСм/см.

На рис. 24 приведена зависимость коэффициентов самодиффузии на ядрах ^7Li для образцов состава ПЭГДА/$LiBF_4$/$EMIBF_4$/ЭК (1:1:6:3) и (1:1:6:4), из которой видно, что в случае Ti-НПЭ2 с мольным соотношением $LiBF_4$:ЭК = 1:4 подвижность по одному из путей лития увеличивается.

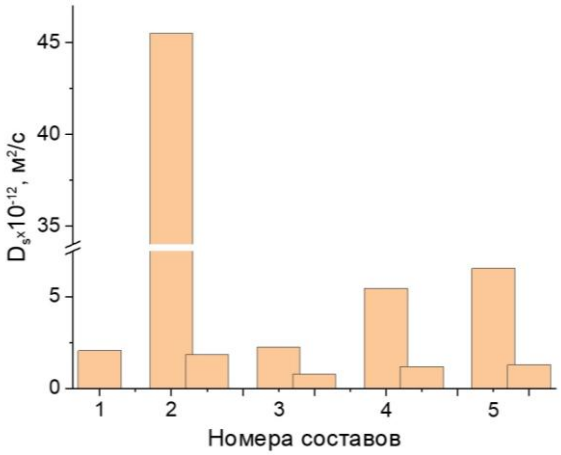


Рис. 24. Зависимость коэффициентов самодиффузии на ядрах ^7Li для образцов с мольным соотношением $LiBF_4$:ЭК = 1:4 – (1) НПЭ0 (p=1), (2) Ti-НПЭ2 (p_1=0.1, p_2=0.9), (3) Ti-НПЭ6 (p_1=0.7, p_2=0.3) и с мольным соотношением $LiBF_4$:ЭК = 1:3 – (4) Ti-НПЭ2 (p_1=0.7, p_2=0.3), (5) Ti-НПЭ6 (p_1=0.7, p_2=0.3).

<u>Глава 6</u> посвящена результатам исследования влияния различных растворителей на свойства ПГЭ с введением $EMIBF_4$ для создания электролитных систем с высокой подвижностью по катионам Li^+ и с широким окном рабочих температур. Для этой цели использовали такие растворители, как 1,3-диоксолан (ДОЛ), диглим (G2), тетраглим (G4) и этиленкарбонат (ЭК). Сравнивали общую ионную проводимость в широком температурном интервале, термическую стабильность, подвижность целевых катионов лития и совместимость границы ПГЭ/литий.

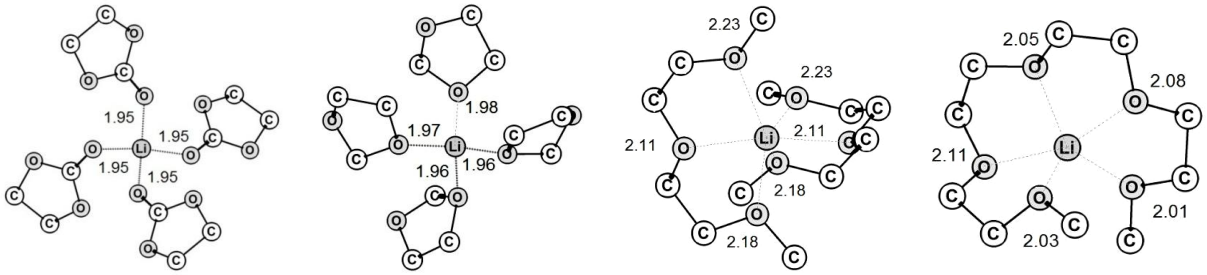
На основе базового состава ПЭГДА/$LiBF_4$/$EMIBF_4$/ЭК (1:1:6:4 моль) синтезированы четыре состава полимерных гель-электролитов (табл. 5).

Таблица 5. Составы полимерных электролитов*

№	Содержание	ПЭГДА	$LiBF_4$	$EMIBF_4$	ДОЛ	G2	G4	ЭК
ПГЭ1	моль	1	1	6	4	-	-	-
	мас.%	31	4	52	13	-	-	-
ПГЭ2	моль	1	1	6	-	2	-	-
	мас.%	32	4	52	-	12	-	-
ПГЭ3	моль	1	1	6	-	-	1	-
	мас.%	32	4	54	-	-	10	-
ПГЭ4	моль	1	1	6	-	-	-	4
	мас.%	31	4	50	-	-	-	15

*в каждый состав входил 1 мас.% перекиси бензоила (инициатор полимеризации)

Количество молей растворителей (ЭК, ДОЛ, G2, G4) брали в соответствии с квантово-химическим расчетом сольватной оболочки катиона Li^+с ЭК, ДОЛ, G2, G4. Главная отличительная особенность этих растворителей заключалась в том, что ДОЛ и ЭК образуют монодентатные комплексы (по 1 связи катион лития – растворитель), а диглим и тетраглим – мультидентатные, т.е. катион лития связан сразу несколькими связями (более 2-х) с молекулой растворителя (рис. 25).



а) $Li^+(ЭК)_4$ [96.6] б) $Li^+(ДОЛ)_4$ [–74.8] в) $Li^+(G2)_2$ [–99] г) $Li^+(G4)$ [–100]

Рис. 25. Модель сольватных комплексов катиона Li^+ с растворителями ЭК (а), ДОЛ (б), G2 (в) и G4 (г), где числа в скобках показывают значения свободных энергий образования этих комплексов в жидкой фазе в ккал/моль

Влияние сольватного окружения катиона Li^+ на физико-химические свойства ПГЭ

Все составы ПГЭ были изучены методом ДСК. Все образцы ПГЭ имели два значения T_g, которые характеризовали температуру релаксационного перехода сшитой полимерной матрицы ПЭГДА (T_{g1}) и температуру стеклования ионной жидкости $EMIBF_4$ (T_{g2}). Результаты представлены в таблице 6.

Так как образцы ПГЭ не имеют фазовых переходов 1 рода (кристаллизации и плавления) в интервале температур от –100 до 100 °С, данный диапазон можно считать областью их рабочих температур.

Таблица 6. Температуры стеклования ПГЭ, ПЭГДА и ИЖ по данным ДСК

№ ПГЭ	Состав (моль)	T_{g1}, ºС	T_{g2}, ºС
1	ПЭГДА-$LiBF_4$- $EMIBF_4$- ДОЛ (1:1:6:4)	–57.3	–100.8
2	ПЭГДА-$LiBF_4$- $EMIBF_4$ –G2 (1:1:6:2)	–57.0	–98.1
3	ПЭГДА-$LiBF_4$- $EMIBF_4$-G4 (1:1:6:1)	–45.8	–99.1
4	ПЭГДА- $LiBF_4$- $EMIBF_4$-ЭК (1:1:6:4)	–57.3	–97.8
-	ПЭГДА	–31.6	-
-	$EMIBF_4$	-	–103.0

Температура стеклования полимерной матрицы для составов ПГЭ1-2 и 4 одинакова (–57 °С), а для ПГЭ3 повышается до –45.8 °С. Это можно объяснить тем, что структура тетраглима аналогична структуре ПЭГДА и состоит из удвоенного количества звеньев –(CH_2CH_2O)–. При полимеризации, вероятно, тетраглим встраивается в полимерную матрицу, тем самым увеличивая ее температуру стеклования. Ионная жидкость в ПГЭ имеет собственную температуру стеклования. Это особенность систем, где ИЖ находится в отдельной фазе.

Из таблицы 6 видно, что для ПГЭ1 температура стеклования (–100.8 °С) наиболее близка к показателю T_g чистой ионной жидкости (–103 °С), а для ПГЭ2 и 4 она составляет –98 °С. То есть в данных ПГЭ ИЖ наиболее сшита и менее подвижна, о чем свидетельствует сдвиг T_{g2} на 5 °С.

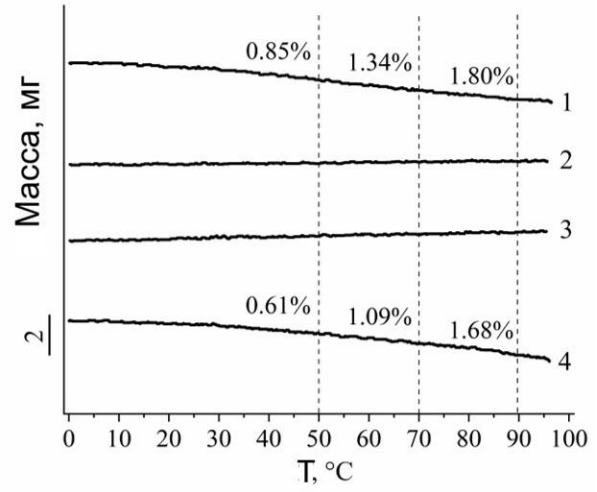


Рис. 26. ТГА-кривые ПГЭ. Потеря массы образцов ПГЭ1 и ПГЭ4 при 50, 70 и 90 °С

Данные ТГА (рис. 26) образцов ПГЭ1-4 показывают, что для составов с диглимом и тетраглимом не происходит потеря массы вплоть до 100 °С, а для составов ПГЭ с ДОЛ и ЭК, потеря массы при температуре близкой к 100 °С составляет менее 2 %.

Электрохимические свойства полимерных электролитов

Проводимость полученных образцов ПГЭ измеряли методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках НС//НС в диапазоне температур от −24 °С до 100 °С. Температурная зависимость проводимости приведена на рис.27.

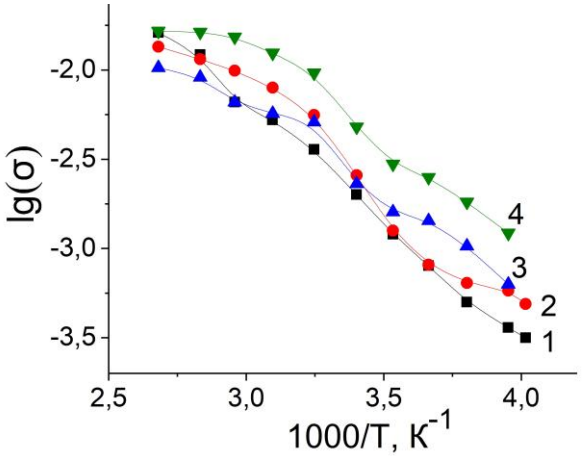


Рис. 27. Логарифмическая зависимость проводимости ПГЭ от обратной температуры, где σ выражена в См/см. Цифры у кривых – номера составов ПГЭ

Из рис. 27 видно, что более линейная зависимость проводимости в координатах уравнения Аррениуса наблюдается только у состава ПГЭ1 с ДОЛ. Поведение остальных систем подчиняется эмпирическому уравнению Фогеля-Таммана-Фульчера и сильно зависит от температуры стеклования полимерной матрицы. Но для качественной оценки эффективной энергии активации расчет вели по уравнению Аррениуса в двух диапазонах температур, так как в районе 21…35 °С наблюдался излом, кроме ПГЭ1 (таблица 7).

Таблица 7. Проводимость ПГЭ и ее эффективная энергия активации (E_a)

Состав	σ, мСм/см			E_a, кДж/моль	
	–20 °С	21 °С	100 °С	–24÷21 °С	35÷100 °С
ПГЭ1	0.36	1.76	16.2	23.0±1.5	
ПГЭ2	0.59	2.55	13.5	20.2±3.4	12.7±1.3
ПГЭ3	0.63	1.76	10.3	15.2±2.8	11.1±1.4
ПГЭ4	1.22	4.10	16.5	17.7±1.0	8.0±1.8

Из таблицы 7 видно, что минимальная энергия активации проводимости у состава с ЭК, как и максимальная проводимость.

Все составы ПГЭ были исследованы методом ЯМР с ИГМП. Найдено, что подвижность при комнатной температуре ионов EMI^+, BF_4^-, для составов ПЭ с ДОЛ, G2 и ЭК практически одинакова и составляет $1.7\div1.9\times10^{-11}$ м^2/с для EMI^+, $1.3\div1.4\times10^{-11}$ м^2/с для BF_4^-. Для состава ПГЭ3 подвижность ионов EMI^+, BF_4^- заметно ниже. Возможно, из-за длинной

цепи тетраглим образует дополнительную сшивку в ПГЭ, что приводит к уменьшению подвижности ионов EMI^+, BF_4^-. Это также подтверждает метод ДСК, где наблюдается сдвиг Tg_1 полимерной матрицы. Иная ситуация наблюдается для подвижности катионов лития. Для сравнения коэффициенты самодиффузии катионов лития по данным ЯМР с ИГМП на ядрах ^7Li при 21 °С представлены на рис. 28 вместе с удельной проводимостью всех составов ПГЭ.

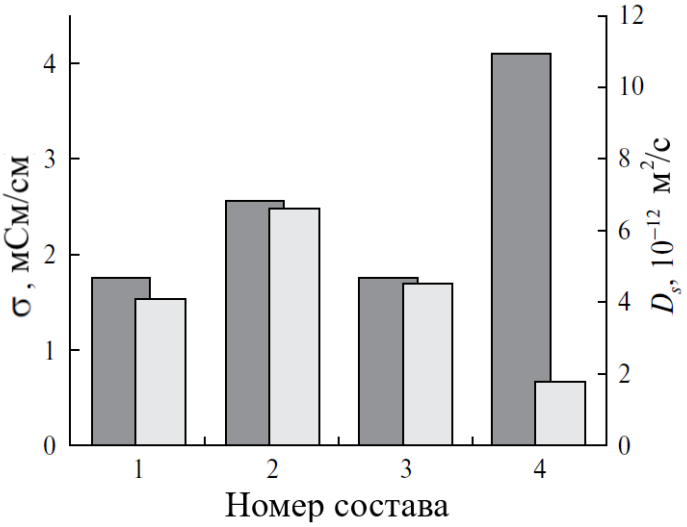


Рис. 28. Сравнение проводимости (темная колонка) и коэффициентов самодиффузии D_s на ядрах ^7Li (светлая колонка), где цифрами 1–4 показаны номера составов ПГЭ

Из рис. 28 видно, что в ПГЭ с сольватом $Li^+(ЭК)_4$, общая проводимость выше, но подвижность катиона лития минимальная. Далее подвижность ^7Li при 21 °С увеличивается в ряду $Li^+(ЭК)_4$ <Li^+(тетраглим) <$Li^+(ДОЛ)_4$ <$Li^+(диглим)_2$. Значения проводимости ПГЭ хорошо коррелируют с данными по коэффициентам диффузии катиона лития для всех составов, кроме ПГЭ4 с этиленкарбонатом. Показано, что в среде ионной жидкости молекулы ЭК образуют очень большую сольватную оболочку катиона лития, которая и является причиной самой низкой подвижности целевого иона Li^+. При этом общая проводимость, измеренная методом электрохимического импеданса в ячейках с блокирующими электродами из нержавеющей стали для сольвата с ЭК, имеет самые высокие значения.

НПЭ на основе ПЭГДА, $EMIBF_4$, диглима и тетраглима с TiO_2

В данной главе проводилось исследование влияния наночастиц TiO_2 на термостабильность и электрохимические свойства НПЭ на основе ПЭГДА, $EMIBF_4$ с введением хелатных комплексов катиона лития с растворителями диглим и тетраглим, а также подвижность катионов лития. Найдено, что коэффициенты диффузии лития независимо от присутствия наночастиц имеют 2 вида заселенности с разным по величине коэффициентом диффузии – быстрым (10^{-11} м^2/с) и медленным (10^{-12} м^2/с).

Это говорит о том, что определяющим фактором в проводимости и подвижности катиона лития является его сольватная оболочка из мультидентатных лигандов, а не присутствие наночастиц TiO_2, как было показано для системы с монодентатным лигандом – этиленкарбонатом.

Также методом ЯМР с ИГМП было показано, что в глимовых составах ПГЭ в среде большого количества ИЖ существует 2 типа движения катионов лития (рис. 29).

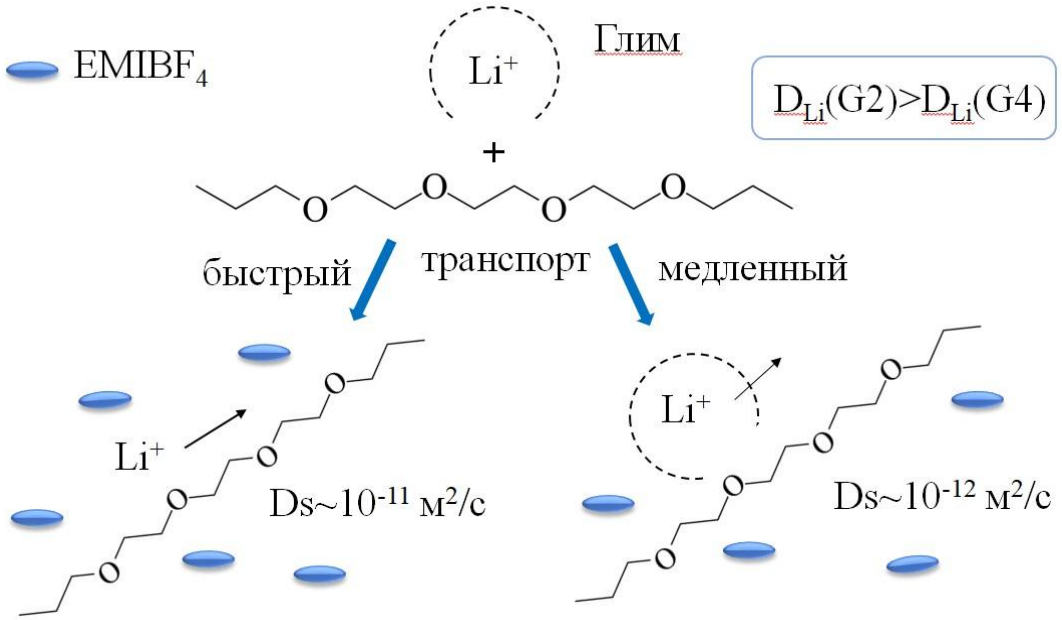


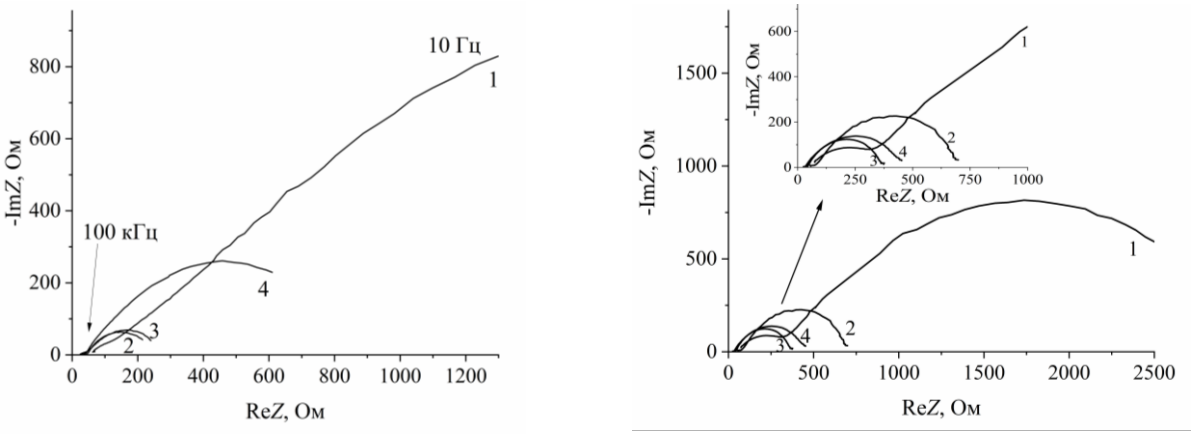
Рис. 29. Схема быстрого и медленного транспорта ионов Li^+ в среде глимовых растворителей в присутствии ионной жидкости $EMIBF_4$

Из рис. 29 видно, что медленный транспорт катиона лития осуществляется вдоль полимерной цепи в составе сольватной оболочки из тетраглима или 2-х молекул диглима, а быстрый транспорт – миграция свободных ионов вдоль макромолекулярных цепей вне сольватных комплексов с пластификатором.

Исследование совместимости ПГЭ с литиевым анодом

Следующим этапом работы явилось исследование границы ПГЭ/литий методом спектроскопии электрохимического импеданса в дисковых элементах типоразмера CR2032 при 20 °C. Результаты приведены на рис. 30.

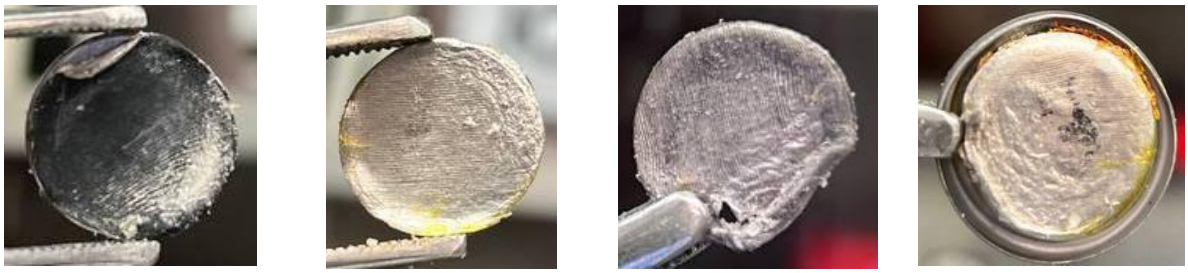
Из рис. 30 видно, что для ПГЭ1 с ДОЛ наблюдаются высокие значения сопротивления импеданса ячейки, что может говорить о нежелательных побочных реакциях на границе ПГЭ1/Li. Так значение R3 для ПГЭ1 с ДОЛ равно 2100 и 2320 Ом для начального этапа и после недели хранения ячейки Li//Li. Для остальных ячеек эти значения на порядок или несколько порядков меньше.



(а) (б)

Рис. 30. Годографы ячеек Li/ПГЭ/Li при 20 °С сразу после сборки (а) и после недели хранения (б) (цифры у кривых – номера составов ПГЭ)

Ячейки Li//Li типоразмера CR2032 со всеми электролитами после этапов контролируемого хранения и электрохимического тестирования вскрывали для последующего анализа состояния поверхности электродов. Данную операцию выполняли в герметичном перчаточном боксе, заполненном аргоном. Оптические фото поверхности литиевых электродов после вскрытия элементов приведены на рис. 31.



(а) (б) (в) (г)

Рис. 31. Оптическое фото поверхности литиевых электродов после вскрытия элементов CR2032 с ПГЭ, содержащих а) ДОЛ, б) G2, в) G4, г) ЭК

Из рис. 31 видно, что поверхность лития после контакта с ПГЭ1 с ДОЛ почернела, в то время как литий в остальных ячейках остался блестящим.

Причину деградации поверхности лития можно связать с возможным превращением 1,3-диоксолана в его более реакционный изомер этилформиат (этиловый эфир муравьиной кислоты) в условиях радикальной полимеризации.

Схема побочных реакций приведена на рис. 32.

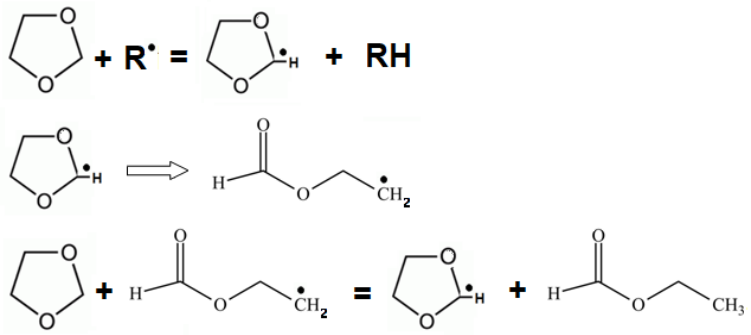


Рис. 32. Схема энергетически выгодного каталитического превращения 1,3-диоксолана в этилформиат, R• – один из радикалов, присутствующих в системе. Раскрытие цикла в промежуточном радикале и отрыв Н-атома от 1,3-диоксалана характеризуются небольшими активационными барьерами

Для ПГЭ2 с диглимом со временем значение R3 ухудшается в 3 раза, хотя на начальном этапе у данной ячейки был один из самых низких показателей сопротивления R3≈200 Ом. Ухудшение данного параметра может быть связано с трудностями в десольватации катиона лития на границе с металлическим литием.

Для состава ПГЭ3 с G4 наблюдается стабильность всех показателей сопротивления, причем они являются минимальными среди остальных составов ячеек и R3≈200 Ом (при сборке и через неделю). Вероятно, это связано с тем, что при сольватации тетраглим координируется вокруг катиона лития, аналогично 15-краун-5 (рис. 25г), что намного облегчает процесс сольватации/десольватации лития и возрастает обратимость электродной реакции: $Li^+ + \bar{e} \leftrightarrow Li^0$.

Далее было изучено влияние наночастиц TiO_2 на сопротивление межфазной границы между нанокомпозитным полимерным электролитом и анодом из лития, а также эффекта применения жидкофазной терапии с помощью обработки поверхности металлического лития 10 мкл 1M LiTFSI в смеси диоксолан/диметоксиэтан (2:1). Аналогичным образом использовалась концепция «жидкостной терапии» для сборки ячеек в главе 4, где для смачивания поверхности LiOTAP-катода использовался 1 М раствор LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (10 мкл).

Для сборки ячеек использовали пленки НПЭ состава ПЭГДА/$LiBF_4$/$EMIBF_4$/ЭК (1:1:6:4 моль) с введением 2 мас.% TiO_2 (Ti-НПЭ2). Для сравнения взяли полимерный электролит без содержания нанопорошков TiO_2. В роли отрицательных электродов выступали литиевые диски с естественной пассивной пленкой темного оттенка, образующейся при длительном нахождении материала в контролируемой атмосфере бокса.

Годографы импеданса ячеек Li//Li без и с обработкой поверхности лития электролитом 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ и соответствующая им эквивалентная схема приведены на рис. 33, где R1 – сопротивление электролита, R2 – сопротивление границы электрод/электролит, CPE1 - элемент постоянного угла сдвига фаз, W1 – закрытый элемент Варбурга.

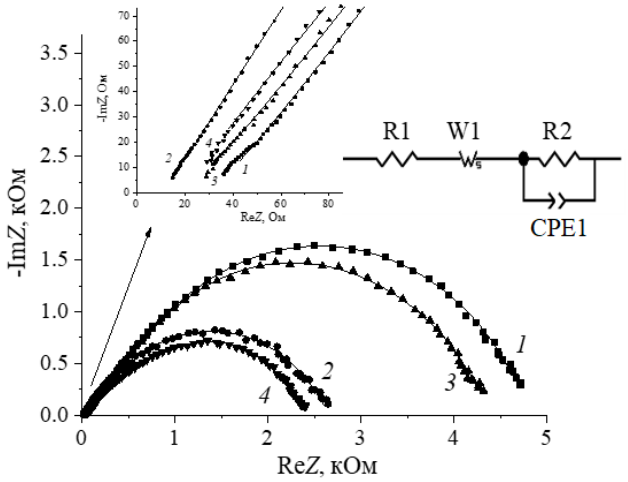


Рис. 33. Годографы импеданса ячеек Li/НПЭ/Li при 20 °С с электролитами НПЭ0 (*1*), НПЭ0* (*2*), Ti-НПЭ2 (*3*) и Ti-НПЭ2* (*4*), где *обработанные 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ, и соответствующая им эквивалентная схема

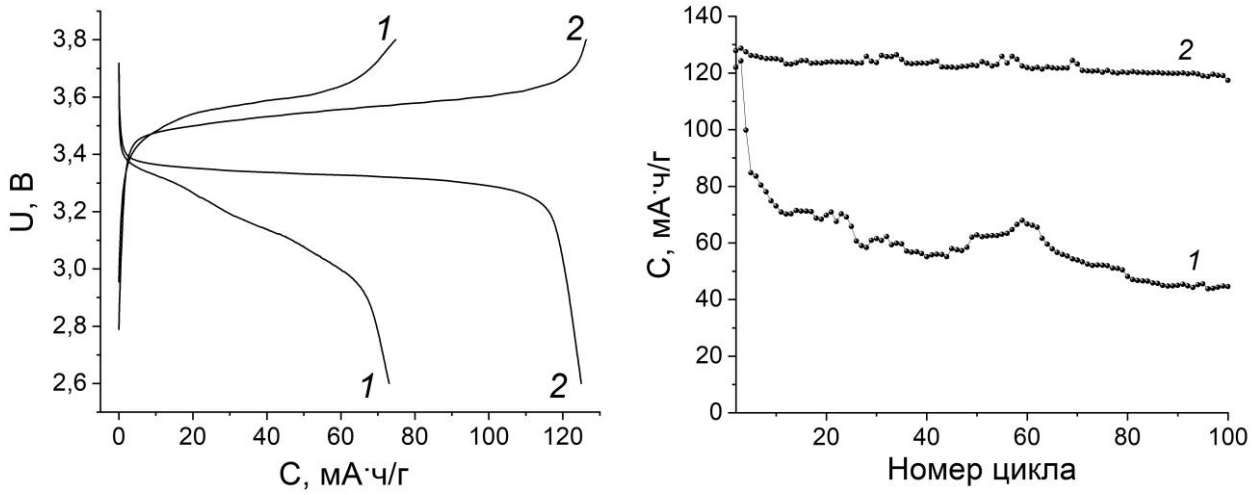
Из рис. 33 видно, что сопротивление после обработки раствором 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ поверхности лития уменьшилось в 2 раза, что свидетельствует о необходимости такой обработки не только пористых катодов, но и поверхности металлического лития в случае присутствия в полимерном электролите большого количества (50 мас. %) ионной жидкости $EMIBF_4$ с конкурентным ионным транспортом. В случае отсутствия ИЖ такая обработка была не нужна, что было показано на составе ПЭГДА-$LiBF_4$-ГБЛ- SiO_2.

Испытания НПЭ в литиевых ячейках с $LiFePO_4$ - катодом

Для сборки ячеек использовали НПЭ состава: ПЭГДА/$LiBF_4$/$EMIBF_4$/ЭК = 1:1:6:4 (по моль) с введением 2 мас.% TiO_2. Для сравнения взяли полимерный электролит без TiO_2. Собраны и исследованы Li//$LiFePO_4$ ячейки с НПЭ0 и Ti-НПЭ2, где была проведена жидкофазная обработка 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (10 мкл), как анода, так и катода. Результаты приведены на рис. 34.

Из рис. 34а видно, что разница между плато разряда и заряда для Ti-НПЭ2* намного меньше, чем для НПЭ0, что говорит о меньшем сопротивлении в случае состава с содержанием 2 мас.% TiO_2. Ресурсные испытания в течение 100 циклов свидетельствует о положительном вкладе наночастиц TiO_2 на стабильность и величину разрядной емкости (120 мАч/г) в ячейке Li//$LiFePO_4$. Это также может быть связано с высоким коэффициентом самодиффузии лития (4.6×10^{-11} $м^2/с$) в нанокомпозитном полимерном электролите состава Ti-НПЭ2 по сравнению с НПЭ0 (2.0×10^{-12}

м^2/с) без содержания нанопорошков оксида титана, что было показано ранее в главе 5 методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля на ядрах ^{7}Li.



(а) (б)

Рис. 34. Характеристики ячеек Li//$LiFePO_4$ с НПЭ0 (*1*) и Ti-НПЭ2 *(2*), где (а) профили заряда – разряда для 5-го цикла, (б) зависимость разрядной емкости Li//$LiFePO_4$ с НПЭ0 (*1*) и Ti-НПЭ2 *(2*) от номера цикла при плотности тока C/10 в области напряжений 2.6–3.8 В

Испытания НПЭ в литиевых ячейках с органическим катодом p-типа

На конечном этапе работы были собраны прототипы литиевых аккумуляторов с катодом на основе органического вещества. В качестве катодного материала *p*-типа был выбран поли(фенилфеназин) (ПФФ) (рис. 35) со звеньями N,N'-замещенные дигидрофеназина, которые подвергаются обратимому двухэлектронному окислению при относительно высоких потенциалах (>3 В относительно Li^+/Li) (рис. 36). Теоретическая емкость 206 мАч/г.

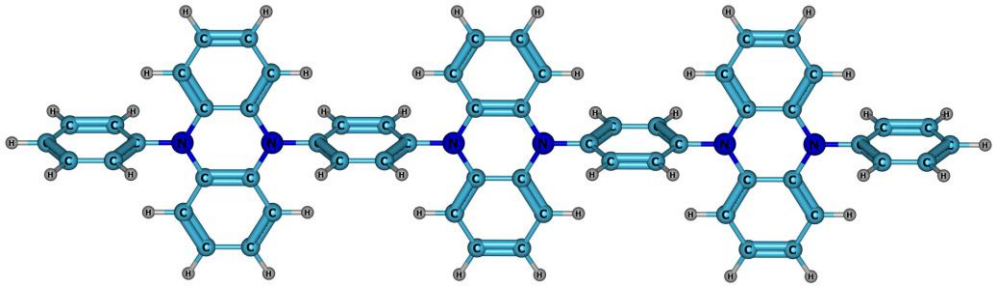


Рис. 35. Квантово-химическая модель структуры ПФФ

По результатам работы, представленной в главе 5, для сборки использовались пленки НПЭ с лучшими свойствами следующего состава: ПЭГДА/$LiBF_4$/$EMIBF_4$/ЭК = 1:1:6:4 (по моль) с введением 2 мас.% TiO_2, с обработкой жидкофазной терапии 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (10 мкл) двух электродов (катода и литиевого анода).

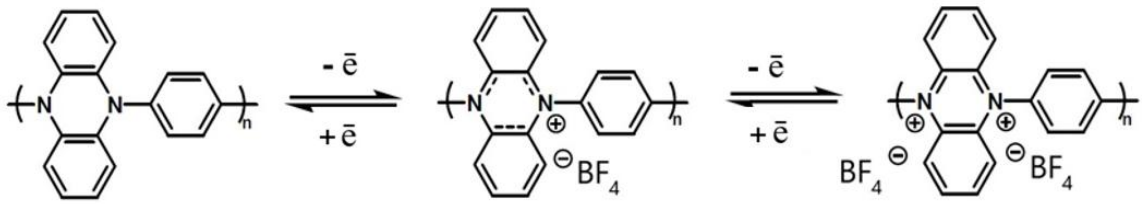


Рис. 36. Редокс реакции поли(фенилфеназина)

Ячейки Li/НПЭ/ПФФ были исследованы при плотности тока C/10 (рис. 37) в течение 20 циклов, а затем ячейки другой сборки были исследованы при плотности тока C/4 в течение 100 циклов. При этом зависимость *dQ*/*dE* от потенциала (*E*) приведена только для медленной скорости C/10, так как при больших скоростях данные не корректны.

Профили заряда-разряда Li/НПЭ/ПФФ ячеек при плотности тока C/10 показаны на рис. 37а. При заряде аккумулятора катод окисляется, при этом внедряется сначала анион $TFSI^-$, на последующих циклах анион BF_4^-, при разряде ПФФ восстанавливается (рис. 36), на литии при этом происходит реакция $Li^+ + \bar{e} \leftrightarrow Li^0$. Осуществляется двухступенчатый редокс-переход, как показано на рис. 36. При медленной скорости C/10 плато разряда/разряда более пологое и разрядная емкость достигает 160 мАч/г.

На рис. 37б приведены зависимости *dQ*/*dE* от *E*. Данная зависимость показывает, как изменяется заряд аккумулятора (*Q*) относительно потенциала (*E*) в процессе заряда-разряда. Для наглядности приведены данные для 1, 5, 10, 15 и 20 циклов.

Из рис. 37б видно, что первый полуцикл от 2.5 до 4.5 В имеет 2 острых пика при 3.5 и 4.2 В. Такой вид графика показывает, что встраивание аниона $TFSI^-$ в «чистый» ПФФ происходит очень быстро и при высоких потенциалах. Затем структура полимерных цепей ПФФ уже не возвращается в исходное положение, и дальнейшие редокс-переходы происходят при –3.1/3.2 В и при –3.85/4.0 В, причем первые пики более острые (быстрые переходы), а второй (широкий пик) свидетельствует о более медленном постепенном внедрении анионов BF_4^-.

Такое поведение присуще всем полимерным редокс материалам, так как в твердой фазе легко внедряется только первый ион (катион или анион), а последующий – труднее, к тому же квантово-химические расчеты показали значительную деформацию структуры ПФФ во время редокс реакции. Из рис. 37б также видно, что от цикла к циклу высота пиков и соответственно площади под ними уменьшаются, таким образом, сокращается количество материала, вовлечённого в электродную реакцию.

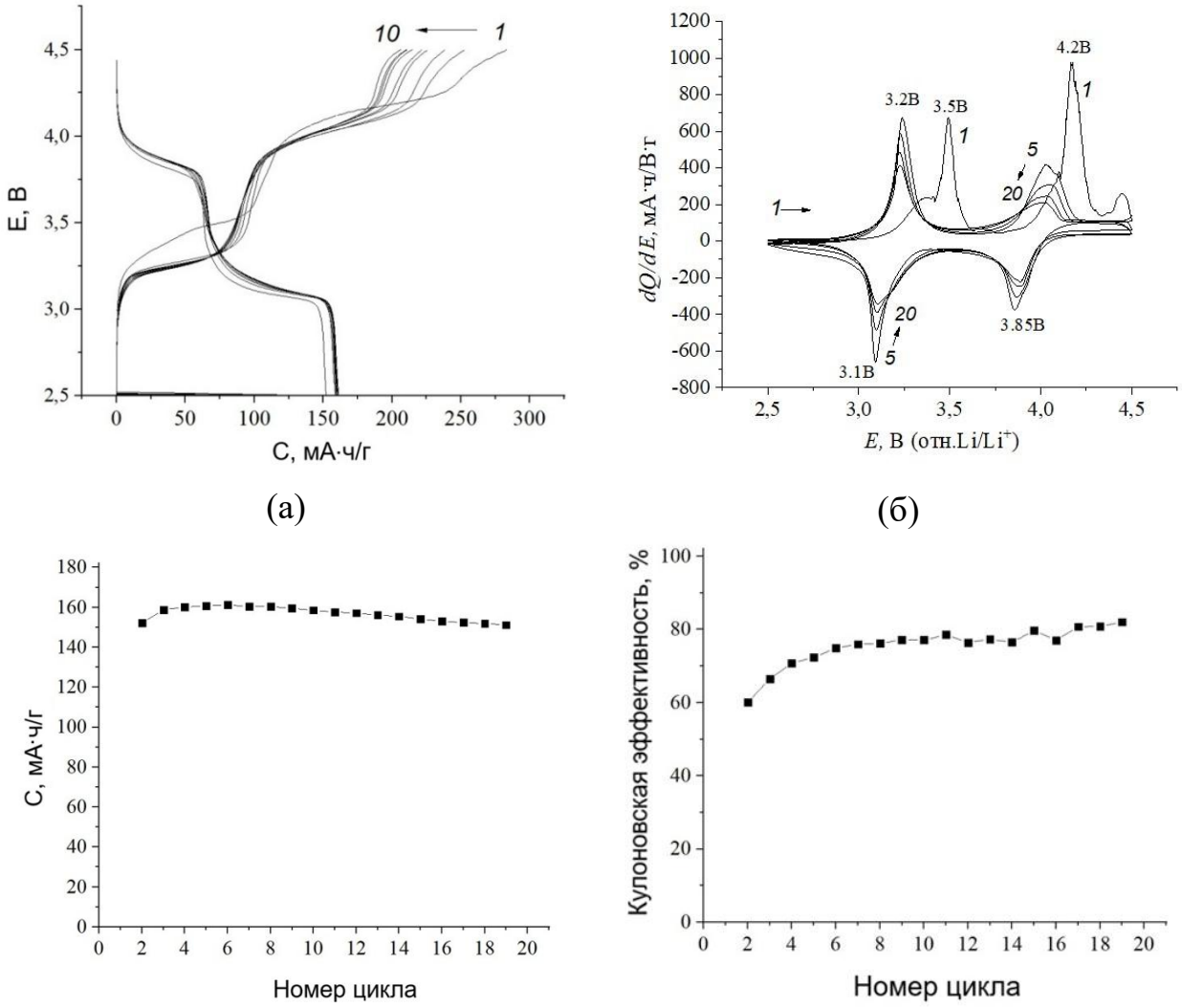


Рис. 37. Характеристики ячеек Li/Ti-НПЭ2/ПФФ, где (а) профили заряда-разряда при плотности тока C/10 (20 мА/г) для первых 10 циклов, (б) зависимость дифференциальной емкости (*dQ*/*dE*) от потенциала, (в) емкость, (г) Кулоновская эффективность для 20 циклов в интервале напряжений 2.5–4.5 В при 25 °C

На рис. 38 приведены характеристики Li/НПЭ/ПФФ ячеек при плотности тока C/4 в течение 100 циклов.

При такой плотности тока система Li/НПЭ/ПФФ на первых 10 циклах показала большую необратимую емкость (рис. 38а), где не приведены 1 и 2 циклы, так как они шли 3–5 суток (заторможенное внедрение объемного аниона $TFSI^-$ на больших скоростях тока). Об этом также свидетельствует низкая Кулоновская эффективность на первых 10 циклах (рис. 38б). После «разработки» материала он выходит на более стабильную работу, причем Кулоновская эффективность достигает 95 %, в то время как для плотности тока C/10 всего 80 %.

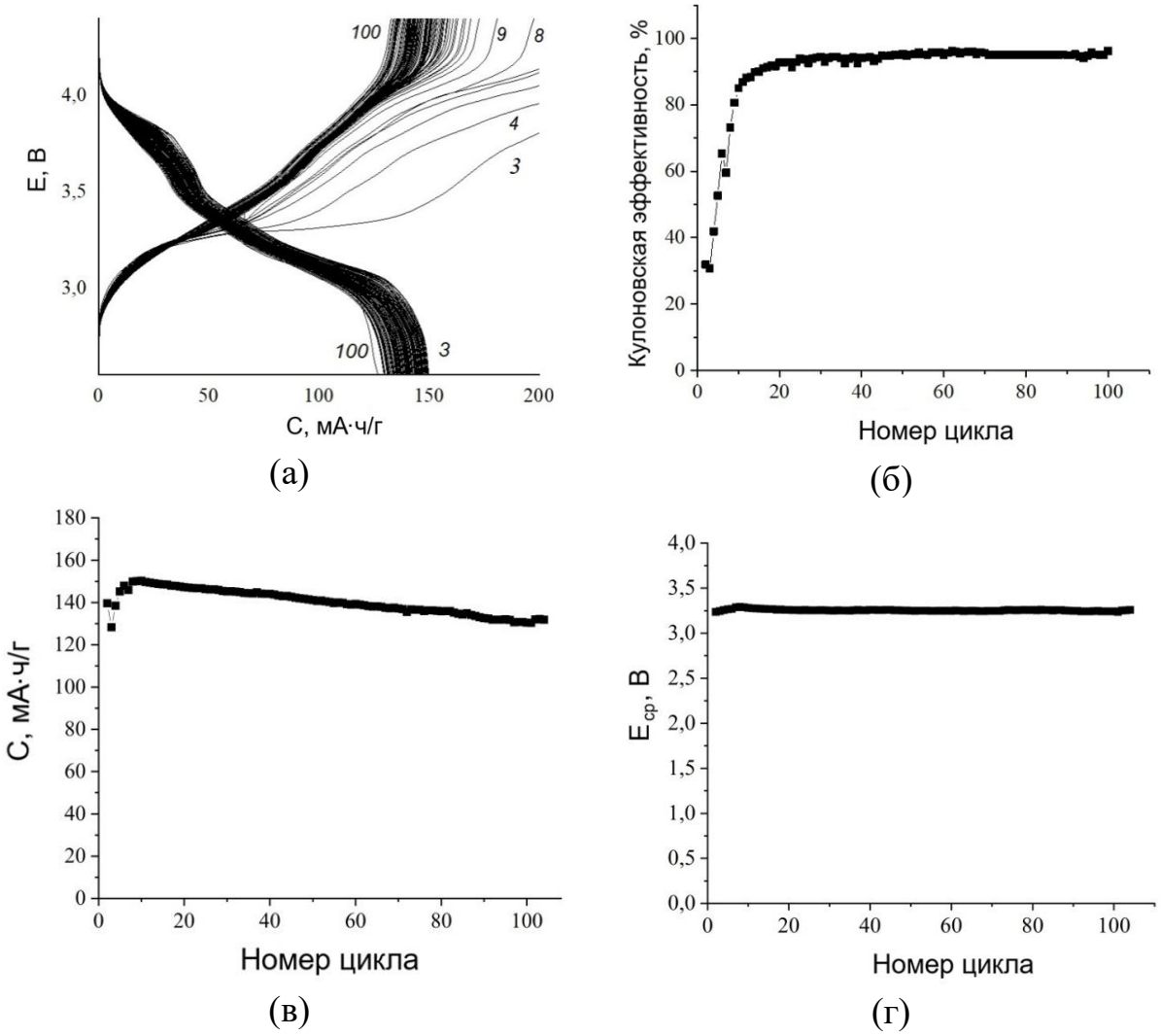


Рис. 38. Характеристики Li/НПЭ/ПФФ ячеек, где (а) профили заряда – разряда, (б) Кулоновская эффективность, (в) зависимость эффективной емкости, (г) среднего напряжения ячейки в течение 100 циклов при плотности тока C/4 (50 мА/г) в интервале напряжений 2.5–4.5 В при 25 °C

При циклировании ячеек при плотности тока C/4 (50 мА/г, на грамм активного вещества) система Li/НПЭ/ПФФ работает хуже, разрядная емкость уменьшается с 150 до 130 мАч/г за 100 циклов (рис. 38в), но при этом среднее напряжение ячейки стабильно и достигает 3.3 В относительно Li/Li^+. Но деградация, в первую очередь определяется структурными изменениями самого поли(фенилфеназина), который скручивается при окислении, и анионы могут стерически задерживаться внутри полимерного катода, как было показано квантово-химическим моделированием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Решена научная проблема создания высокопроводящих нанокомпозитных полимерных гель-электролитов для безопасных Li-полимерных аккумуляторов нового поколения путем оптимизации состава в 2-х и 3-компонентных системах и привлечения квантово-химического моделирования для оптимизации количества апротонного растворителя. На основе этого предложены электролиты 5-компонентного состава, включающего в себя разные классы соединений (олигомеры, соли лития, апротонная ионная жидкость, апротоный органический растворитель, неорганические порошки SiO_2/TiO_2).
2. Предложен новый подход для создания высокопроводящей 5-компонентной системы на основе оптимизации составов Li^+-полимерного электролита с меньшим числом компонентов и максимальной проводимостью: олигомер-соль лития-ионная жидкость, олигомер-соль лития-наночастицы, где количество органического апротоннного растворителя определялось с помощью квантово-химического моделирования одной сольватной оболочки катиона лития.
3. Получен новый вид электролитов на основе 5-компонентного состава, включающий в себя разные классы соединений (олигомеры, соли лития, апротонная ионная жидкость, апротоный органический растворитель, неорганические порошки SiO_2/TiO_2). Создание полимерной сетчатой архитектуры одновременно с ионным и молекулярным дизайном позволило получить состав сетчатого нанокомпозитного полимерного гель-электролита на основе диакрилата полиэтиленгликоля, при содержании которого порядка 30 мас.%, удерживается до 50 мас.% ионной жидкости тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия и до 10 мас.% наночастиц SiO_2 и TiO_2, что обеспечивает наряду с высокой проводимостью выдающуюся термостабильность электролита до 320 °C за счет безопасных компонентов.
4. Показана необходимость предварительной жидкофазной обработки раствором электролита с меньшей энергией сольватации/десольватации катиона Li^+, чем у нанокомпозитного электролита, не только пористых катодов, но и поверхности металлического лития в случае присутствия в полимерном электролите большого количества (50 мас.%) ионной

жидкости, участвующей в конкурентном транспорте электроактивных ионов.

5. Ресурсные испытания разработанных нанокомпозитных полимерных гель-электролитов показали перспективность их использования в твердотельных литий-полимерных аккумуляторах, как с неорганическими, так и с органическими катодами.
6. Перспективы развития тематики: для расширения областей применения разработанных нанокомпозитных полимерных электролитов важна их работоспособность при более низких температурах. С этой целью перспективным представляется развитие результатов данной работы в направлении низкотемпературного электролита для литиевых аккумуляторов, который будет сохранять работоспособность при температурах вплоть до -60 °C.

Основные научные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

Статьи

1. **Khatmullina K.G.**, Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Baymuratova G.R., Yudina A.V., Berezin M.P., Tulibaeva G.Z., Slesarenko A.A., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. New network polymer electrolytes based on ionic liquid and SiO_2 nanoparticles for energy storage systems // Membranes. – 2023. – V. 13(6). – P. 548. DOI: 10.3390/membranes13060548.
2. Slesarenko N.A., Chernyak A.V., **Khatmullina K.G.**, Baymuratova G.R., Yudina A.V., Tulibaeva G.Z., Shestakov A.F., Volkov V.I., Yarmolenko O.V. Nanocomposite polymer gel electrolyte based on TiO_2 nanoparticles for lithium batteries // Membranes. – 2023. – V. 13. – P. 776. DOI: 10.3390/membranes13090776.
3. Yarmolenko O.V., **Khatmullina K.G.**, Tulibaeva G.Z., Bogdanova L.M., Shestakov A.F. Towards the mechanism of Li^+ transfer in the net solid polymer electrolyte based on Poly(ethylene glycol) diacrylate - $LiClO_4$ // J. Solid State Electrochemistry. – 2012. – V.16. – №10. – P.3371-3381.
4. Yarmolenko O.V., Baymuratova G.R., **Khatmullina K.G.**, Tulibayeva G.Z., Yudina A.V., Savinykh T.A., Yakushchenko I.K., Troshin P.A., Shestakov A.F. Influence of the lithium cation desolvation process at the electrolyte/electrode interface on the performance of lithium batteries // Inorganics. – 2022. – V. 10. – Iss. 11. – P. 176. DOI: 10.3390/inorganics10110176.

5. Yarmolenko O.V., **Khatmullina K.G.**, Baimuratova G.R., Tulibaeva G.Z., Bogdanova L.M., Shestakov A.F. On the nature of the double maximum conductivity of nanocomposite polymer electrolytes for lithium power sources // Mendeleev Commun. – 2018. – V.28. – Iss. 1. – P.41-43. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.01.013.
6. Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Volkov V.I., **Khatmullina K.G.**, Yudina A.V., Tulibaeva G.Z., Slesarenko A.A., Baymuratova G.R., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. The role of diglyme and tetraglyme in the formation of ion transport pathways in gel electrolytes based on polyethylene glycol diacrylate // Mendeleev Commun. – 2025. – V. 35. – P. 746-748. DOI: 10.71267/mencom.7792.
7. Маринин А.А., **Хатмуллина К.Г.**, Волков В.И., Ярмоленко О.В. Самодиффузия катионов лития и ионная проводимость в полимерных электролитах на основе полиэфирдиакрилата // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 6. – С. 766-775.
8. Ярмоленко О.В., **Хатмуллина К.Г.**, Курмаз С.В., Батурина А.А., Бубнова М.Л., Шувалова Н.И., Грачев В.П., Ефимов О.Н. Новые литийпроводящие гель-электролиты, содержащие сверхразветвленный полимер // Электрохимия. – 2013. – Т.49. – №3. – С. 281-287.
9. Ярмоленко О.В., **Хатмуллина К.Г.**, Богданова Л.М., Шувалова Н.И., Джавадян Э.А., Маринин А.А., Волков В.И. Влияние добавки наночастиц TiO_2 на проводимость сетчатых полимерных электролитов для литиевых источников тока // Электрохимия. – 2014.– Т.50. – № 4. – С. 377– 386.
10. Шестаков А.Ф., Юдина А.В., Тулибаева Г.З., **Хатмуллина К.Г.**, Дорофеева Т.В., Ярмоленко О.В. Эмпирическая формула для описания концентрационной зависимости проводимости органических электролитов для литиевых источников тока в окрестности максимума // Электрохимия. – 2014. – Т.50. – №11. – С.1143-1151.
11. Ярмоленко О.В., Юдина А.В., **Хатмуллина К.Г.** Нанокомпозитные полимерные электролиты для литиевых источников тока (обзор) // Электрохимия. – 2018. – Т.54. – №4. – С.377-394. DOI: 10.7868/S0424857018040011
12. Баймуратова Г.Р., **Хатмуллина К.Г.**, Юдина А.В., Ярмоленко О.В. Дизайн твердотельного литиевого аккумулятора с $LiFePO_4$-катодом и полимерным гель-электролитом с наночастицами диоксида кремния // Электрохимия. – 2022. – №3. – С.188-199.
13. Баймуратова Г.Р., Юдина А.В., **Хатмуллина К.Г.**, Слесаренко А.А., Ярмоленко О.В. Влияние наночастиц TiO_2 и “жидкофазной терапии” на

сопротивление межфазной границы литий / полимерный электролит с введением ионной жидкости // Электрохимия. – 2024. – Т.60. – №10. – С.442-447. DOI: 10.31857/S0424857024100042.
14. Слесаренко Н.А., Черняк А.В., **Хатмуллина К.Г.**, Юдина А.В., Слесаренко А.А., Черняев Д.А., Ярмоленко О.В. Транспортные свойства ионов в полимерных гель-электролитах с введением ионной жидкости для литиевых электрохимических систем // Электрохимия. – 2025. – Т.61. – №6. – С.273-286. DOI: 10.7868/S3034618525060013.
15. **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В., Богданова Л.М. Сетчатые полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата, этиленкарбоната и $LiClO_4$ // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2010. – Т.52. – №12. – С. 2140-2146.
16. **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_2 // Высокомолек. Соед. Серия А. – 2018. – Т.60. – №2. – С.169-176.
17. Маринин А.А., **Хатмуллина К.Г.**, Волков В.И., Ярмоленко О.В., Забродин В.А. Исследование структуры полимерных электролитов на основе полиэфирдиакрилата методами ЯМР // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – Т. 60. – № 6. – С. 1071-1075.
18. Ярмоленко О.В., **Хатмуллина К.Г.**, Тулибаева Г.З., Богданова Л.М., Шестаков А.Ф. Полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата, этиленкарбоната и $LiClO_4$: взаимосвязь проводимости и структуры полимера по данным ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования // Изв. АН. Сер. хим. – 2012. – Т. 61. – №3. – С.538-546.
19. Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф., Черняк А.В., Волков В.И., **Хатмуллина К.Г.**, Юдина А.В., Игнатова А.А., Ярмоленко О.В. Квантово-химическое моделирование деградации полимерной матрицы и молекул растворителя нанокомпозитных полимерных гель-электролитов для литиевых источников тока // Изв. АН. Сер. хим. – 2016. – Т.65. – №8. – С.1951-1957.
20. Yarmolenko O.V., **Khatmullina K.G.**, Baymuratova G.R., Emelianov N.A., Baimuratova R.K., Yudina A.V. Influence of TiO_2 and SiO_2 nanoparticles on the properties of polymer electrolytes based on ionic liquid and lithium salt // High Energy Chemistry. – 2023. – V. 57. – Suppl. 2. – P. S375–S382. DOI: 10.1134/S0018143923080258.

21. Yudina A.V., **Khatmullina K.G.**, Baymuratova G.R., Slesarenko N.A., Chernyaev D.A., Yarmolenko O.V. Properties of gel polymer electrolytes with added glyme solvents, ionic liquid and TiO_2 nanoparticles // High Energy Chemistry. – 2025. – V. 59. – Suppl. 1. – P. S115–S122. DOI: 10.1134/S0018143925700626.
22. **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В. Модификация макета первичного источника тока Li/CF_X с полимерным гель-электролитом // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – №4. – С.895-898.
23. **Хатмуллина К.Г.**, Юдина А.В., Баймуратова Г.Р., Тулибаева Г.З., Мумятов А.В., Ярмоленко О.В. Нанокомпозитный полимерный гель-электролит для твердотельного литий-органического аккумулятора // Электрохимическая энергетика. – 2026. – Т. 26. – № 3. – С. 158–167.

Главы в коллективных монографиях

1. Ярмоленко О.В., **Хатмуллина К.Г.**, Баймуратова Г.Р. Особенности проводящих свойств нанокомпозитных систем жидкий апротонный электролит – наночастицы SiO_2 в полимерных гелевых структурах // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: коллективная монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т. – 2017. – Гл. 10. – С. 323-340. ISBN 978-5-7807-1226-8.
2. Ярмоленко О.В., **Хатмуллина К.Г.** Металлорганические каркасные полимеры как перспективные электродные материалы для металл-ионных аккумуляторов // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: коллективная монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т. – 2021. – Гл. 2. – С. 88-110. ISBN 978-5-7807-1367-8.
3. Ярмоленко О.В., **Хатмуллина К.Г.** Электролитные системы на основе ионных жидкостей и наночастиц: самоорганизация и перспективы использования // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: коллективная монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т. – 2023. – Гл. 4. – С. 111-140. ISBN 978-5-7807-1317-3.
4. **Хатмуллина К.Г.**, Юдина А.В., Баймуратова Г.Р., Ярмоленко О.В. Разработка полимерных электролитов для литиевых источников тока с учетом сольватного окружения Li^+ // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: коллективная монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т. – 2025. – Гл. 2. – С. 41-65. ISBN 978-5-7807-1506-1.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному консультанту – зав. лабораторией электрохимической динамики и электролитных систем, главному научному сотруднику ФИЦ ПХФ и МХ РАН, д.х.н. Ярмоленко Ольге Викторовне за всестороннюю поддержку, ценные советы на всех этапах выполнения работы, экспертную помощь в обсуждении результатов и подготовке материала к публичной защите.

Автор выражает искреннюю благодарность за содействие в проведении исследований и интерпретации экспериментальных данных сотрудникам отдела кинетики и катализа д.х.н., профессору Шестакову Александру Фёдоровичу – за помощь в теоретическом осмыслении результатов; зав. отделом, к.х.н. Трошину Павлу Анатольевичу – за помощь в организации проведения испытаний прототипов аккумуляторов.

Автор признателен коллегам из отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН за помощь в работе: к.б.н. Л. М. Богдановой (обсуждение результатов полимеризации), к.х.н. М. П. Березину (кинетика полимеризации), к.х.н. Р. К. Баймуратовой (исследование методом ТГА), инженеру Е. Е. Альяновой и н.с. Д. А. Черняеву (исследование методом ДСК).

Автор выражает благодарность всему коллективу лаборатории электрохимической динамики и электролитных систем ФИЦ ПХФ и МХ РАН за помощь и поддержку при выполнении данной работы: к.х.н. Г. З. Тулибаевой (квантово-химические расчеты); к.ф.-м.н. А. В. Юдиной (обработка экспериментальных данных); к.х.н. Г. Р. Баймуратовой (зарядно-разрядные испытания), к.х.н. А. А. Слесаренко (сборка ячеек), а также сотрудникам отдела АЦКП к.х.н. Н. А. Слесаренко и к.х.н. А.В. Черняку за исследование образцов методом ЯМР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта «Разработка перспективных систем генерации энергии для применения в космосе» (Соглашение № 075-15-2024-532).

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГБЛ	гамма-бутиролактон
ДМЭ	1,2-диметоксиэтан
ДОЛ	1,3-диоксолан
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТГ	дифференциальная термогравиметрия
ИЖ	ионная жидкость
ЛИА	литий-ионный аккумулятор
ЛИТ	литиевый источник тока
НПЭ	нанокомпозитный полимерный гель-электролит
НС	нержавеющая сталь
ПБ	перекись бензоила
ПВДФ	поливинилидендифторид
ПВДФ-ГФП	сополимер ПВДФ с гексафторпропиленом
ПГЭ	полимерный гель-электролит
ПЭ	полимерный электролит
ПЭГ	полиэтиленгликоль
ПЭГДА	диакрилат на основе полиэтиленгликоля
ПЭДА	полиэфирдиакрилат на основе олигогидроксиэтилакрилата
ПФФ	поли(фенилфеназин)
СРП	сверхразветвленный полимер
СРПМ	макромономер, представляющий собой СРП на основе метилметакрилата и метакриловой кислоты
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
ТПЭ	твердый полимерный электролит
ЭК	этиленкарбонат
$EMIBF_4$	тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия
G2	диглим
G4	тетраглим
LiOTAP	литиевая соль производного тетраазапентацена
LiTFSI	$LiN(CF_3SO_2)_2$
Si-НПЭ	НПЭ в введением наночастиц SiO_2
Ti-НПЭ	НПЭ с введением наночастиц TiO_2
ЯМР с ИГМП	ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля
D_s	коэффициент самодиффузии
A/A_0	относительная (нормированная) амплитуда сигнала спинового (или стимулированного) эхо
p	заселенность фазы
γ	гиромагнитное отношение исследуемого ядра (константа)
δ	длительность импульса градиента магнитного поля
g	амплитуда (интенсивность) импульса градиента магнитного поля
t_d	время диффузии (интервал времени между градиентными импульсами)