

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант
доктор химических наук
Ярмоленко Ольга Викторовна

Черноголовка – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Список сокращений и условных обозначений	5
Перечень основных объектов исследования	8
ВВЕДЕНИЕ	9
ГЛАВА 1. Литературный обзор	20
1.1. История создания полимерных электролитов для литиевых и литий-ионных источников тока	24
1.2. Состав полимерных матриц электролитов	28
1.3. Виды полимерных электролитов	33
1.3.1. Полимерные гель-электролиты с органическими растворителями	34
1.3.2. Нанокompозитные полимерные гель-электролиты	51
1.3.3. Полимерные гель-электролиты с ионными жидкостями	57
1.3.4. ПГЭ на основе ионных жидкостей и неорганических наночастиц	66
1.4. Виды катодных материалов	80
1.5. Выводы	86
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть	88
2.1. Компоненты полимерных электролитов и электродов	88
2.2. Методы исследования	97
2.3. Методики синтеза полимерных электролитов	101
2.3.1. Синтез полимерного гель-электролита на основе акрилатов	101
2.3.2. Синтез сетчатых полимерных электролитов на основе полиэфирдиакрилатов (ПЭДА)	102
2.3.3. Синтез сетчатых полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГДА)	104
2.4. Методики приготовления катодных материалов	107
2.5. Методика сборки электрохимических ячеек	108
ГЛАВА 3. Образование ПГЭ на основе акрилатов и диакрилатов	112
3.1. ПГЭ на основе акрилатов	112
3.2. Сетчатые полимерные электролиты на основе ПЭДА	123

3.2.1. Сетчатые ТПЭ на основе ПЭДА	124
3.2.2. Сетчатые ПГЭ на основе ПЭДА	126
3.2.3. Сетчатые ПГЭ на основе ПЭДА в качестве связующих катодов	128
3.3. Влияние наночастиц TiO_2 на свойства сетчатых полимерных электролитов	131
3.3.1. Влияние наночастиц TiO_2 на свойства ТПЭ на основе ПЭДА-ПЭГДА	131
3.3.2. Влияние наночастиц TiO_2 на свойства ПГЭ на основе ПЭДА	134
3.3.3. Влияние наночастиц TiO_2 на структуру ПГЭ на основе ПЭДА	137
3.4. Сравнение влияния наночастиц SiO_2 на свойства ПГЭ на основе ПВДФ-ГФП и ПЭГДА	149
3.4.1. Влияние наночастиц SiO_2 на свойства ПГЭ на основе ПВДФ-ГФП	149
3.4.2. Влияние наночастиц SiO_2 на свойства ПГЭ на основе ПЭГДА	157
3.5. Выводы	162
ГЛАВА 4. Полимерные электролиты на основе ПЭГДА, ионной жидкости EMIBF_4	163
4.1. Особенности синтеза сетчатых ПГЭ в среде ионной жидкости	163
4.2. Полимерные электролиты на основе ПЭГДА, ионной жидкости EMIBF_4 с введением ЭК и SiO_2	171
4.2.1. Физико-химические свойства полимерных электролитов	171
4.2.2. Электрохимические свойства полимерных электролитов	180
4.3. Ресурсные испытания НПЭ с введением SiO_2 в литиевых ячейках с органическим катодом n-типа	186
4.4. Выводы	196
ГЛАВА 5. Полимерные электролиты на основе ПЭГДА, ионной жидкости EMIBF_4 и наночастиц TiO_2	197
5.1. Физико-химические свойства НПЭ	197
5.2. Электрохимические свойства НПЭ	206
5.3. Исследование совместимости НПЭ с литиевым анодом	217

5.4. Выводы	222
ГЛАВА 6. ПГЭ на основе ПЭГДА, ионной жидкости EMIBF₄ с введением различных органических растворителей и TiO₂	223
6.1. Влияние различных растворителей на свойства ПГЭ	223
6.1.2. Исследование совместимости ПГЭ с литиевым анодом	231
6.1.3. Влияние диглима и тетраглима на электрохимические свойства ПГЭ	239
6.2. НПЭ на основе ПЭГДА, EMIBF ₄ , диглима и тетраглима с TiO ₂	243
6.2.1. Физико-химические свойства НПЭ	243
6.2.2. Электрохимические свойства НПЭ	247
6.3. Ресурсные испытания ПГЭ и НПЭ с введением диглима и тетраглима	251
6.4. Ресурсные испытания НПЭ с введением этиленкарбоната и TiO ₂	252
6.4.1. Ресурсные испытания в литиевых ячейках с неорганическим катодом	252
6.4.2. Ресурсные испытания в литиевых ячейках с органическим катодом р-типа	259
6.5. Выводы	264
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	266
Список литературы	268
Список публикаций соискателя, содержащих основные научные результаты диссертации	309

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АИБН	азоизобисбутиронитрил
АН	акрилонитрил
АС	ацетиленовая сажа
ГБЛ	гамма-бутиролактон
ГП	гомополимер
ГЭА	гидроксиэтилакрилат
ДМА-ПЭГ	диметакрилат полиэтиленгликоля
ДМАПМА	Диметиламинопропил метакрилат
ДМК	диметилкарбонат
ДМЭ	1,2-диметоксиэтан
ДМЭГ	диметакрилат этиленгликоля
ДОЛ	1,3-диоксолан
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТГ	дифференциальная термогравиметрия
ДТПТА	тетраакрилатди(триметилолпропана)
ДЭК	диэтилкарбонат
ИЖ	ионная жидкость
КПЭ	композитный полимерный электролит
ЛИА	литий-ионный аккумулятор
ЛИТ	литиевый источник тока
МАК	метакриловая кислота
ММА	метилметакрилат
НМП	N-метилпирролидон
НПЭ	нанокompозитный полимерный гель-электролит
НС	нержавеющая сталь
НЧ	наночастицы
ОГЭА	олигогидроксиэтилакрилат
ПАН	полиакрилонитрил

ПБ	перекись бензоила
ПВДФ	поливинилидендифторид
ПВДФ-ГФП	сополимер ПВДФ с гексафторпропиленом
ПВХ	поливинилдифторид
ПГЭ	полимерный гель-электролит
ПДМС	полидиметилсилоксан
ПК	пропиленкарбонат
ПММА	полиметилметакрилат
ПО	пропиленоксид
<i>np-ПЭГ</i>	продукт конденсации полиэтиленгликоля с фенилизоцианатом
ПП	полипропилен
ППО	полипропиленоксид
ПЭ	полимерный электролит
ПЭГ	полиэтиленгликоль
ПЭГДА	диакрилат на основе полиэтиленгликоля
ПЭГДМЭ	диметиловый эфир полиэтиленгликоля
ПЭГМЭА	метилэтилакрилат полиэтиленгликоля
ПЭДА	полиэфирдиакрилат на основе олигогидроксиэтилакрилата
ПЭО	полиэтиленоксид
РТФ	распределение по типам функциональности
СРП	сверхразветвленный полимер
СРПМ	макромономер, представляющий собой СРП на основе метилметакрилата и метакриловой кислоты
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
ТГМ-3	диметакрилат триэтиленгликоля
ТГФ	тетрагидрофуран
ТПЭ	твердый полимерный электролит
ТЭГДМЭ	диметиловый эфир тетраэтиленгликоля

УФ	ультрафиолет
ХИТ	химический источник тока
ЭК	этиленкарбонат
ЭМК	этилметилкарбонат
ЭТМПА	этоксилированный триметилпропантриакрилат
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ЯМР с ВМУ	ЯМР с вращением под магическим углом
ЯМР с ИГМП	ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля
G2	диглим
G4	тетраглим
EMIBF ₄	тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия
LiTFSI	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
LFP	LiFePO ₄
ПФФ	поли(фенилфеназин)

ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основными объектами данного исследования являются полимерные электролиты различного состава, включающие соль электролита и полимерную матрицу. Как добавки к основному составу полимерных электролитов использовали органические апротонные растворители, ионные жидкости и неорганические наночастицы.

В качестве солей электролита использовали LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

В качестве исходных компонентов полимерной матрицы использовали: диакрилат полиэтиленгликоля (ПЭГДА), сополимер поливинилидендифторида и гексафторпропилена (ПВДФ-ГФП), и полиэфирдиакрилат (ПЭДА) на основе 2-гидроксиэтилакрилата (продукты анионной полимеризации).

Для создания полимерных гель-электролитов использовали органические апротонные растворители – этиленкарбонат, пропиленкарбонат, гамма-бутиролактон, диметоксиэтан, 1,3-диоксолан, диглим, тетраглим.

В качестве пластификатора использовали ионную жидкость: тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия.

Наноккомпозитные полимерные электролиты получали с введением наночастиц TiO_2 (~60 и 21 нм) и SiO_2 (~7 нм).

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

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 литиевых и литий-ионных аккумуляторов используются жидкие электролиты, представляющие собой растворы солей лития в апротонных органических растворителях. В этих системах существует фундаментальная проблема повышения обратимости электродных реакций, которые сопровождаются побочными процессами разложения электролита при высоких положительных и отрицательных потенциалах. Эти процессы приводят к снижению числа заряд-разрядных циклов, ухудшению электрических характеристик источников тока, опасного газообразования, которое может привести к разгерметизации 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 нерешенной до сих пор.

Для ее решения весьма активно ведутся работы и 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 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 гель- полимерные электролиты 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 очень перспективным 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 которой 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 идея синергии: ионная жидкость тетрафторбората 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 создают одну сольватную оболочку катиона лития, что обеспечивает его транспорт. Разработанные поэтапные подходы к созданию 5-ти компонентных систем из разных классов соединений позволило 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 и основные задачи работы

Цель работы заключалась в решении научной проблемы создания нанокompозитных 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:

1. Комплексное изучение влияния нанопорошков SiO_2 и TiO_2 на ионную проводимость, термическую и электрохимическую стабильность нанокompозитных полимерных гель-электролитов с введением ионной жидкости;
2. 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;
3. Электрохимические испытания прототипов литиевых аккумуляторов с нанокompозитными 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 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$).

Разработан состав сетчатого нанокompозитного 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 нанокompозитного 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 лучшая максимальная проводимость у НПЭ с введением монодентантных органических растворителей (этиленкарбонат, ЭК), а би- и полидентантные (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 тетразапентацена и поли(фенилфеназин), которые принадлежат к разным п- и р- типам редокс-материалов, соответственно).

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы обусловлена предложенным в работе 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 нанокompозитных 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 оптимальные составы по сочетанию физико-химических свойств и проводимости – нанокомпозитные электролиты состава ПЭГДА–LiBF₄–EMIBF₄–ЭК (1:1:6:3) с введением 2 мас.% SiO₂ (Si-НПЭ2) и ПЭГДА–LiBF₄–EMIBF₄–ЭК (1:1:6:4) с введением 2 мас.% TiO₂ (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 LiFePO₄ и органическим катодом на основе поли(фенилфеназина). Прототип Li//LiFePO₄ аккумулятора показал емкость 120 мАч/г в течение 100 циклов, а литий-органический аккумулятор 150 мАч/г в течение 100 циклов. Это позволяет считать полученные термостабильные нанокомпозитные электролиты перспективными для получения безопасных литий-полимерных аккумуляторов нового поколения.

Методология и методы исследования

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

Для характеристики 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 нанокompозитных полимерных электролитах, проводили методом функционала плотности с использованием неэмпирического обменно-корреляционного функционала PBE.

Положения, выносимые на защиту

1) Новый тип сетчатых нанокompозитных 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 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$), с высокой термостабильностью до 320°C за счет содержания до 50 мас.% ионной жидкости и до 10 мас.% наночастиц $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

2) Методики синтеза сетчатых нанокompозитных полимерных гель-электролитов на основе диакрилатаполиэтиленгликоля, 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 нанокompозитном 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 нанокompозитного электролита, приводящий к высокой обратимости электрохимической реакции на межфазной границе электрод/электролит.

5) Разработанные нанокompозитные 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 запасаания электрической энергии».

Личный вклад автора

Представленные в диссертации все результаты исследований выполнены самим автором, а также в сотрудничестве. Личный вклад автора диссертации состоит в обосновании направления исследования, постановке его цели и задач, осуществлении выбора путей и методов их решения.

Разработка экспериментальных методик получения всех полимерных электролитов методом радикальной полимеризации и изучение их физико-химических свойств, комплексная обработка экспериментальных данных, непосредственное выполнение большинства экспериментов (подготовка, синтез и исследование электрохимических свойств электролитов), качественный и количественный анализ, интерпретация и концептуализация полученных результатов выполнены автором работы лично при консультировании с научным консультантом.

При выполнении диссертационной работы принимали участие сотрудники ФИЦ ПХФ и МХ РАН: д.х.н. О.В. Ярмоленко, д.х.н. А.Ф. Шестаков, к.б.н. Л.М.

Богданова, к.х.н. Г.Р. Баймуратова, к.х.н. Г.З. Тулибаева, к. ф.-м.н. Юдина А.В., к.х.н. Слесаренко Н.А., к.х.н. Слесаренко А.А.

Степень достоверности 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.

Основные результаты диссертационной работы неоднократно обсуждались на российских и международных симпозиумах, конференциях и семинарах: X, XI, XII 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 Elecnano4 – 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); Всероссийская Конференция с элементами научной школы для молодых ученых «Структура и динамика молекулярных систем» (Казань – 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 (п/т “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 K1) и 7 статей (категория K2), 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. соедин. 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

Общее количество страниц диссертационной работы составляет 324 страницы машинописного текста, включая введение, шесть глав с результатами исследований, список литературы из 360 наименований, а также 43 таблицы и 150 рисунков.

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

При разработке литиевых источников тока (ЛИТ) существует фундаментальная проблема обратимости электродных реакций $\text{Li}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Li}$ на границе электролит/литий, связанная с высокой химической активностью металлического лития, которая приводит к образованию первичных и вторичных слоев пассивирующей пленки на границе раздела (рис. 1.1) [1]. Эти пленки нарушают прямой контакт между электролитом и металлическим литием, затрудняя обратимый процесс и снижая эффективность источника тока [2-3]. Высокоэнергетические перезаряжаемые литий-металлические аккумуляторы сталкиваются с проблемой роста дендритов из-за использования жидкого электролита [4].

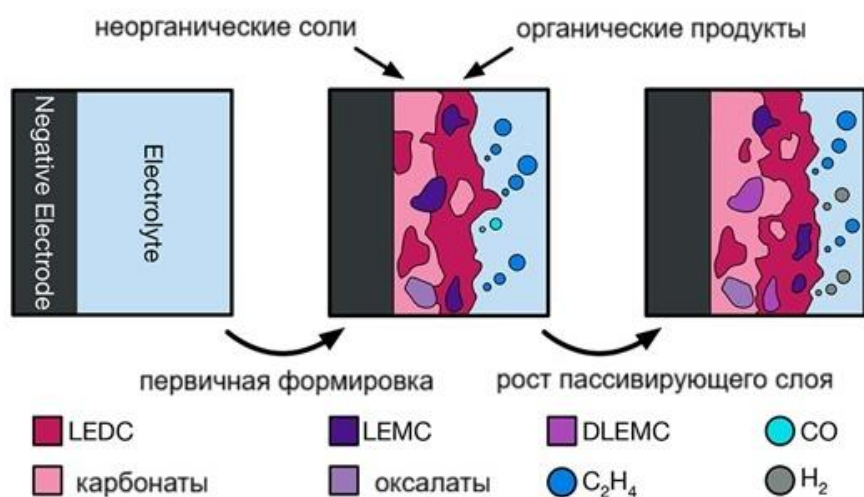


Рис. 1.1. Строение границы электрод/электролит с изображением твердых и газообразных продуктов побочных реакций, где LEDC – этилендикарбонат лития, LEMC – этиленмонокрбонат лития, DLEMC – этилендикарбонат дилития – продукты восстановления ЭК, входящего в состав коммерческих жидких электролитов

В связи с этим, электролит в аккумуляторах с анодом из металлического лития является одним из важнейших компонентов, определяющих

работоспособность всей электрохимической системы [5-6]. Кроме этого, в первую очередь от него зависит безопасность аккумулятора в целом.

Несмотря на замену реакционного лития впоследствии на углерод, способный интеркалировать и деинтеркалировать литий [7], полностью решить проблемы на границе электрод/электролит не удалось. Тем не менее, в последние годы отмечается отчетливая тенденция к возобновлению интенсивных исследований в области применения металлического лития в качестве материала отрицательного электрода [8-9].

При разработке традиционных литий-ионных аккумуляторов используется жидкий электролит на основе 1 М раствора соли лития (LiPF_6 и др.) в смеси апротонных органических растворителей (рис. 1.2а), но при повышенных температурах (выше 70°C) происходит термическое разложение соли LiPF_6 и испарение одного из растворителей (диметилкарбоната).

Кроме того, особую опасность представляют побочные реакции разложения компонентов жидкого органического электролита во время интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития в анодный и катодный материалы (рис. 1.1), происходящие даже при комнатных температурах. Данный процесс сопровождается пассивацией поверхности электродов, более того, выделением газообразных продуктов, что может вызвать проблему разгерметизации корпуса источника тока, что может привести к его возгоранию и даже взрыву. С другой стороны, образование пассивирующих пленок служит дополнительным барьером для перемещения ионов лития, что увеличивает внутреннее сопротивление элемента, а также снижает активную поверхность электрода и замедляет процесс зарядно-разрядных циклов источника тока.

Жидкие электролиты имеют высокую ионную проводимость и хороший контакт электрод/электролит, как было сказано выше, но они электрохимически не стабильны и имеют такие проблемы, как реакционная способность по отношению к литию, утечка, летучесть, быстрый рост дендритов Li и т.д. Поэтому для безопасного использования лития в аккумуляторах требуется альтернативный электролит. Кроме того, современные литий-ионные

аккумуляторы (ЛИА) на основе жидких электролитов достигли своего предела по плотности энергии и постоянно растет спрос на аккумуляторы с еще более высокой удельной мощностью [10-11].

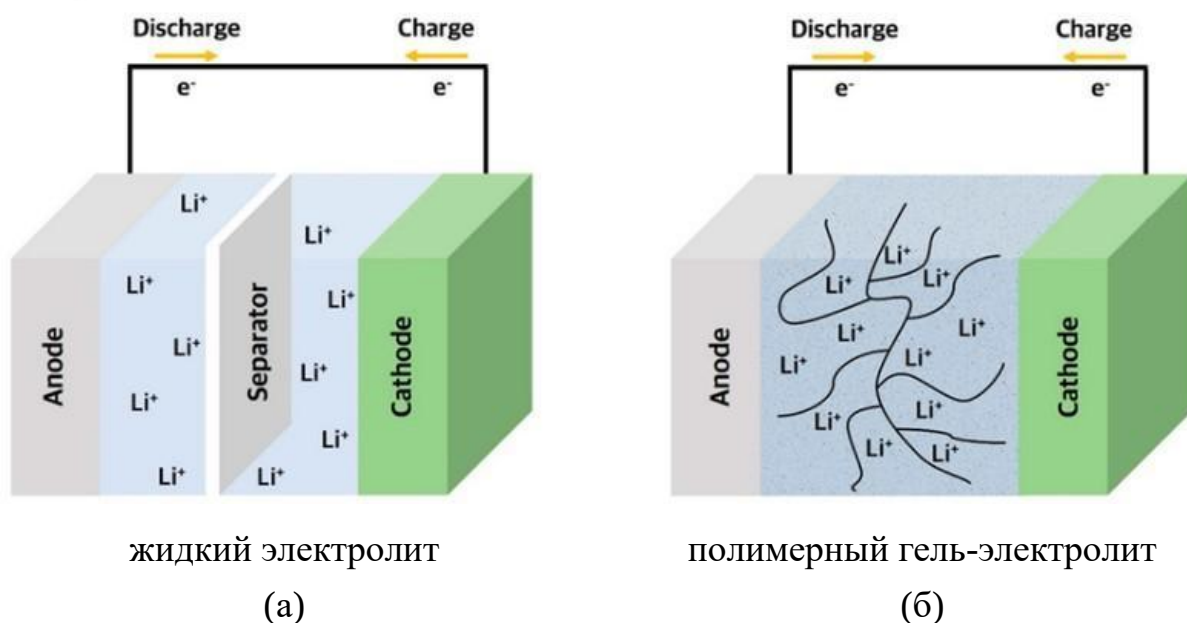


Рис. 1.2. Схема работы классического литиевого и литий-ионного аккумулятора с жидким электролитом (а) и полимерным гель-электролитом (б) [12]

Более 40 лет назад в научных работах [13 - 14] было предложено заменить жидкий электролит на полимерный с целью повышения пожаробезопасности литиевых аккумуляторов. При такой замене, исключается жидкая фаза (которая и является причиной побочных процессов), и можно решить проблемы обратимости электродных реакций, безопасности, срока службы и плотности энергии [15]. С другой стороны, существует еще один способ решения данной задачи: введение особых добавок в электролит, участвующих в переносе заряда [16-17]. У каждого вида электролитов есть свои преимущества и недостатки.

В этом контексте полимерные электролиты (ПЭ) привлекают большое внимание в литиевых аккумуляторах из-за их выдающихся свойств, таких как механическая, термическая и электрохимическая стабильность, безопасность и гибкость [18-21]. Они используются в разных электрохимических устройствах

[22]. Одним из перспективных направлений их использования являются литиевые и литий-ионные аккумуляторы (рис. 1.2б) [10].

Полимер в электролите действует как матрица-хозяин для движения ионов, в которой ионы могут перемещаться в свободном пространстве, предоставляемом полимерной матрицей [23]. Выбор полимерной матрицы в основном зависит от наличия полярной группы, чтобы она могла легко координироваться с катионами, а в случае геля – электролитов могла удерживать большое количество пластифицирующей жидкой фазы.

Классический полимерный электролит – это композиция, включающая соль лития и полимер с уникальными свойствами. Подбору полимерной основы для таких электролитов посвящены многочисленные исследования, обобщенные в книгах и обзорах [24-30].

Полимеры, подходящие для применения в полимерных электролитах, должны соответствовать строгим критериям:

- Полимер и остальные составляющие электролита обязаны быть полностью совместимы, что способствует его устойчивости.
- В основной или боковой цепи полимера необходимо присутствие гетероатомов с высокой электронной плотностью, способных сольватировать ионы Li^+ и облегчить диссоциацию соли.
- Гетероатомы в цепи полимера должны располагаться с такой частотой, чтобы обеспечивать эффективный перенос ионов лития.
- Для обеспечения свободного перемещения ионов Li^+ полимер не должен быть кристаллическим, и его температура стеклования должна быть ниже температуры работы источника тока.
- Полимер должен обладать химической и электрохимической стабильностью по отношению к материалам электродов, а также формировать механически прочные пленки для реализации процессов сборки Li-ионных батарей.

1.1. История создания полимерных электролитов для литиевых и литий-ионных источников тока

История создания полимерных электролитов для литиевых и литий-ионных аккумуляторов началась с конца 1970-х годов.

На рис. 1.3 представлен хронологический обзор развития ПЭ для применения в ЛИА [31]. Этот обзор развития полимерных электролитов в применении к литий-ионным аккумуляторам охватывает несколько ключевых этапов, связанных с улучшением безопасности, проводимости и практичности этих материалов.

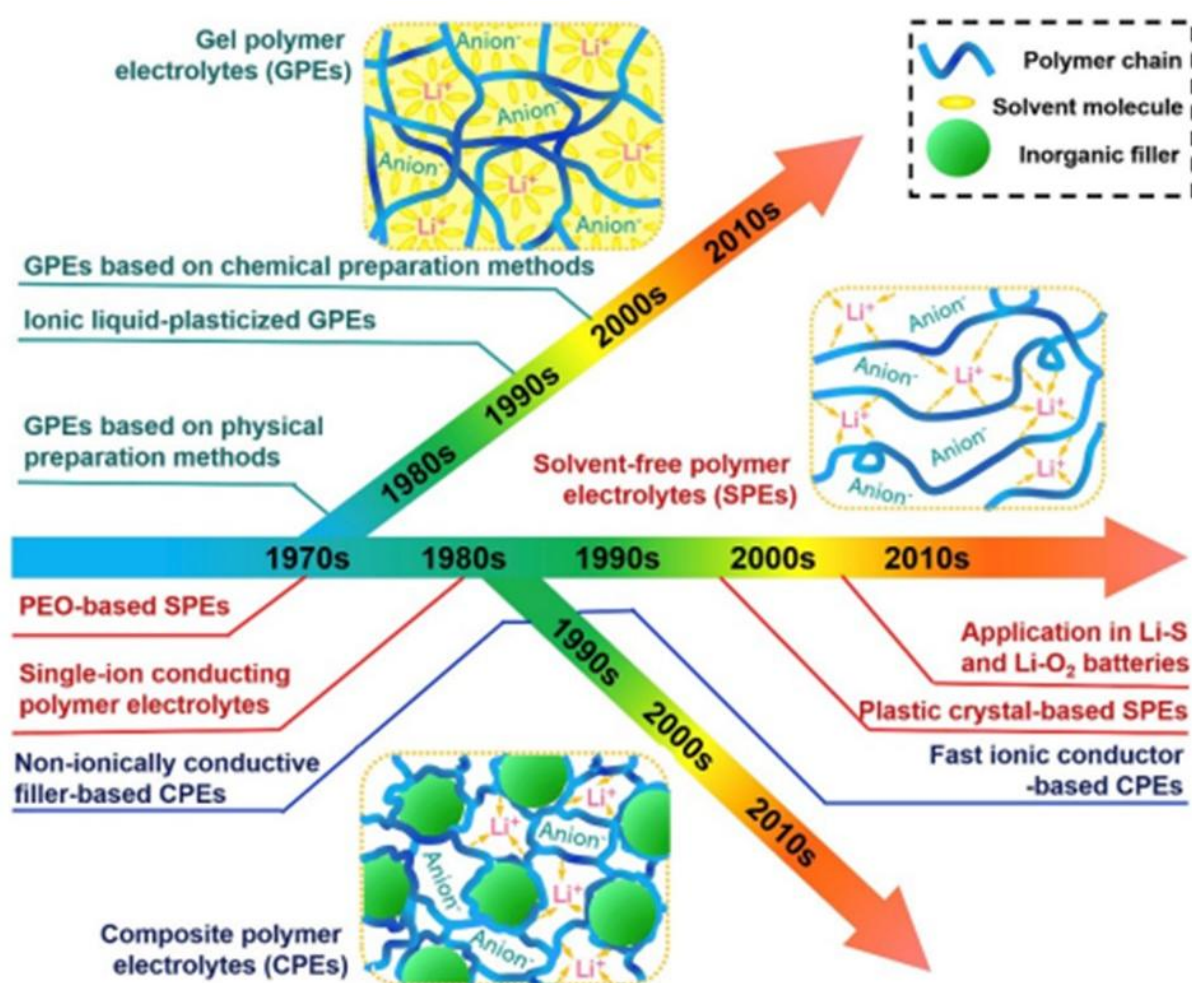


Рис.1.3. Хронологический обзор развития полимерных электролитов в применении в литий-ионных аккумуляторах

1970-е годы: первые исследования

Первые научные работы, связанные с разработкой полимерных электролитов, появились еще в конце 1970х годов [32 - 35]. Так в 1973 г. было исследовано комплексообразование катиона лития в ПЭО [36], а в 1978 г. [13] М. Арман предложил использовать комплекс соли лития и ПЭО в качестве твердого полимерного электролита. Но у ТПЭ есть критическая проблема, связанная с их низкой ионной проводимостью порядка $10^{-6} \div 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре, поэтому они были непригодны для практического применения.

1980-е годы: развитие концепции твёрдых полимерных электролитов

История твёрдых полимерных электролитов в литиевых элементах восходит к началу 1980-х годов, то есть задолго до появления ЛИА. Наиболее изученные полимерные основы для твёрдых электролитов включали ПЭО, полиакрилонитрил (ПАН), поливинилendifторид (ПВДФ) и его сополимеры, полиметилметакрилат (ПММА), поливинилхлорид (ПВХ).

Ранние твёрдые полимерные электролиты имели удельную ионную проводимость при комнатной температуре порядка 10^{-6} См/см, что было недостаточно для практического применения в источниках тока. Для повышения проводимости пытались увеличивать степень аморфизации полимера (формировать разветвлённую структуру, синтезировать линейные блок-сополимеры, легировать неорганическими частицами) и повышать концентрацию солей. Несмотря на это, числа переноса катионов оставались низкими.

1990-е годы: пластификация и развитие гель-полимерных электролитов

Эффективным способом повышения ионной проводимости и числа переноса катионов оказалась пластификация твёрдых полимерных электролитов жидкими низкомолекулярными растворителями (пластификаторами). Это позволило объединить механические свойства полимеров и способность обеспечивать быструю диффузию катионов, присущую жидкостям. Введение

низкомолекулярного пластификатора в ПГЭ позволило сместить температурный диапазон в сторону отрицательных температур за счёт увеличения подвижности ионов.

В 1996 году компания Bellcore представила ранний прототип литий-полимерного (Li-Pol) аккумулятора. Новая технология позволила отказаться от жёсткого металлического корпуса и использовать гибкие материалы, что было востребовано в сфере портативной электроники.

Первое масштабное коммерческое применение полимерных электролитов в литий-ионных аккумуляторах произошло в начале 2000-х годов. Корпорация Sony Corporation представила эти батареи в своей продукции бытовой электроники, что стало важной вехой в аккумуляторной индустрии. Выпуск Sony Corporation первых литиевых и литий-ионных аккумуляторов на основе полимерного электролита означал отход от традиционных батарей на основе жидкого электролита [37-31].

2000-е и 2010-е годы: композитные и наноструктурированные электролиты

Исследователи начали разрабатывать нанокомпозитные полимерные электролиты (НПЭ), включающие неорганические наполнители, такие как керамика. Это улучшило механические свойства материала и стабильность на границе электролит/электрод. Например, использовались наночастицы оксидов алюминия или титана, что повысило проводимость, жёсткость и устойчивость к росту дендритов.

Таким образом, полимерные электролиты можно разделить на три ключевые категории:

1. Твердые полимерные электролиты (ТПЭ), включающие сочетание полимера и соли.
2. Полимерные гель-электролиты (ПГЭ), где в базовую композицию вводится растворитель-пластификатор.
3. Нанокомпозитные полимерные электролиты (НПЭ), в которых к первому или второму типу ПЭ добавляется неорганический наполнитель.

В настоящее время идет поиск составов полимерных электролитов для аккумуляторов для электротранспорта, потребность в которых увеличивается экспоненциально (рис.1.4).

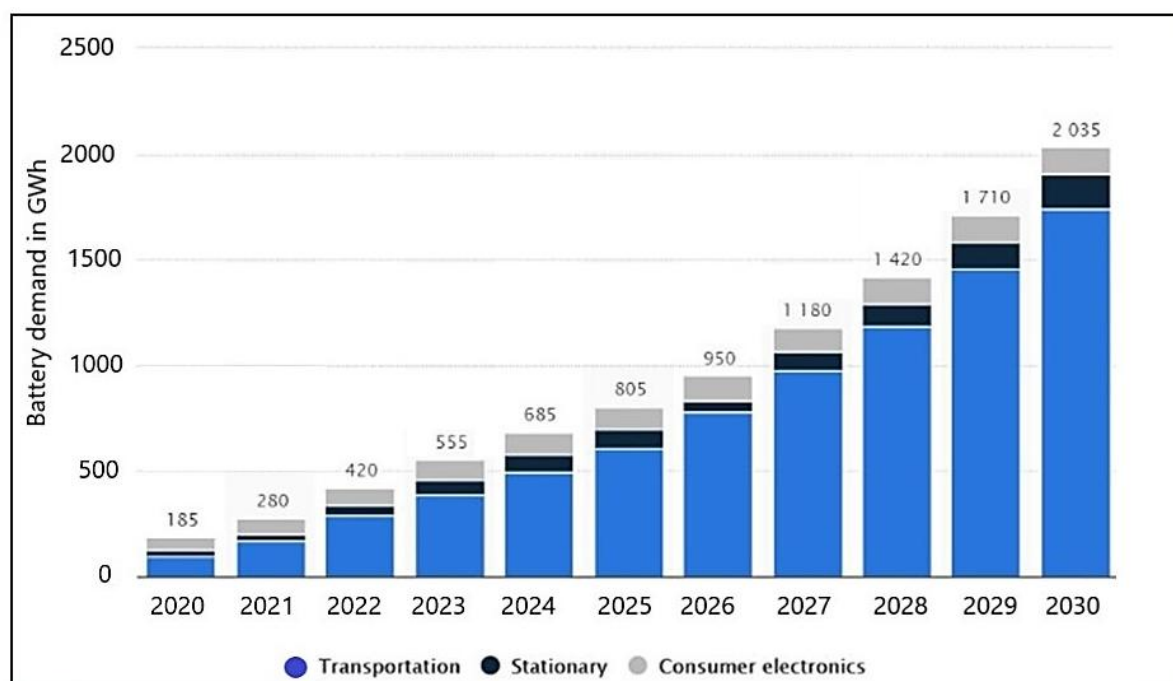


Рис.1.4. Хронологический рост годовых продаж Li-ионных аккумуляторов по сегментам. Данные из электронных информационных источников
<https://rosatom-rei.ru>

Литий-полимерные аккумуляторы с катодом на основе LiFePO_4 и электролитом с матрицей на основе полиэтиленоксида, применяемые для компактных электромобилей, представлены на рынке с 2011 года [38]. Такие аккумуляторы обладают средней мощностью, значительной плотностью энергии (180 Вт·ч/кг, что обеспечивает запас хода электротранспорта до 250 км), достаточным сроком службы (≥ 3000 циклов) и высокой безопасностью. На сегодняшний день они применяются в электромобилях и электробусах в некоторых странах. Однако, очевидно, что для массового внедрения тяговых аккумуляторов на коммерческий рынок основным фактором является дальность хода > 500 км, наряду с рентабельностью, высокой безопасностью, длительным сроком эксплуатации и скоростью разряда, а также другие ключевые параметры,

которые пока не удовлетворяются одновременно [39], но исследования по достижению таких характеристик продолжаются.

Прогресс в индустриализации полностью твердотельных литиевых батарей продолжается благодаря своей технологичности и хорошей совместимости с электродами [40-45].

Но в настоящее время, данные разработки мало публикуются в открытой печати, а на них оформляются патенты. Основными патентодержателями в области твердотельных батарей являются крупные корпорации по производству электротехники и автоконцерны, которые выпускают электромобили. На первом месте ToyotaMotor (Япония) – более 1400 патентов, затем идут Panasonic Holdings Corporation (Япония) – более 400, Samsung Group (Южная Корея) – более 100, BYD Electronic (Китай) – около 100, причем компания BYD Electronic, специализирующаяся на выпуске аккумуляторов и электроники, производит их для компании BYD Auto, с которой они образуют агломерат. Информация о количестве патентов взята с сайта производителей.

1.2. Состав полимерных матриц электролитов

В данном пункте приведен систематический анализ полимерных матриц, используемых в качестве основы для разработки полимерных электролитов.

В таблице 1.1 показаны примеры и свойства полимерных основ, применяемых в сетчатых полимерных электролитах.

В состав сетчатой матрицы полимерных гель-электролитов входят различные полимеры, такие как сополимер поливинилиденфторида с гексафторпропиленом (ПВДФ-ГФП). Эти полимеры формируют трехмерную сетчатую структуру, которая связывает жидкий электролит, делая материал механически стабильным, но при этом, позволяя ему сохранять гибкость и, соответственно, лучшие проводящие свойства.

На сегодняшний день разработано множество полимерных матриц для ПЭ и проведено много работ по этой теме [46 - 48]. Приведенные в таблице 1.1.

структуры считаются классическими и послужили фундаментом для создания новых матриц для всех типов ПЭ.

Таблица 1.1

Характеристики некоторых полимеров, которые входят в состав сетчатой матрицы полимерных гель-электролитов [24]

Полимер	Звено полимера	Температура стеклования, T_g [°C]	Температура плавления, $T_{пл}$ [°C]
Полиэтиленоксид, ПЭО (ММ $>10^3$) Полиэтиленгликоль, ПЭГ (ММ $<10^3$)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	-64	65
Диакрилаты полиэфиров, ПЭГДА, ПЭДА	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2$, где $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-73	.*
Акрилаты полиэфиров	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}-\text{OCH}_3$, где $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	6-7 (ПЭГМЭА)
Полипропиленоксид, ППО	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$	-60	.*
Полиакрилонитрил, ПАН	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})-$	125	317
Полиметилмета-крилат, ПММА	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	105	.*
Поливинилиден-фторид, ПВДФ (линейный)	$-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-40	171
Поливинилиденфторид-гексафторпропилен, ПВДФ-ГФП	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_x-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3))_y-$	-42	133
Полидиметилсилоксан, ПДМС	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$	-127	-40

* – аморфный полимер

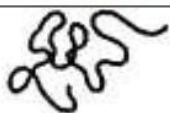
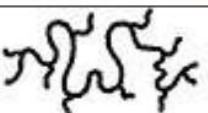
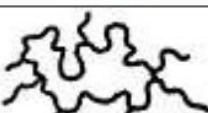
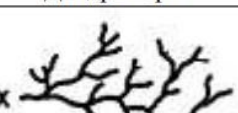
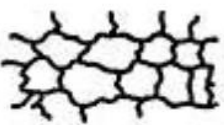
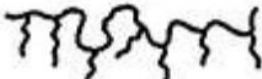
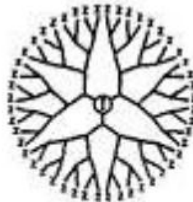
Как следует из табл. 1.1, все эти структуры включают гетероатомы азота, галогенов, кислорода и других элементов, которые обладают частичным отрицательным зарядом и способны координировать ионы лития.

При работе с полимерными электролитами матрица играет ключевую роль в определении характеристик полученных электролитов: электрохимических и механических свойства, стабильности, совместимости с электродами и эффективности работы электрохимических устройств, а также их применения и возможностей модификации.

В таблице 1.2 дана краткая характеристика архитектуры макромолекул, а также представлены основные типы топологической структуры матриц.

Таблица 1.2

Архитектура макромолекул полимерных матриц [49]

Линейные	Разветвленные	Сшитые	Дендримеры
			
			
			
			

Из таблицы 1.2 видно, что между топологией редко- и густосшитых полимеров разницы нет. По-видимому, с точки зрения топологической архитектуры полимеры могут быть подразделены на следующие типы: топологически связанные макромолекулы, линейные, разветвленные, циклические, сетчатые [50].

Пространственная структура сетчатых полимеров имеет сложный характер, обусловленный физико-химическими свойствами и функциональностью мономеров в сочетании с кинетикой процесса отверждения

[51-60]. При этом определяющее влияние оказывают характеристики молекулярно-массового и функционального распределения исходных компонентов. Данные параметры предопределяют длину межузловых фрагментов, плотность сшивки и разветвленность химических узлов, которые выступают ключевыми факторами, определяющими основные свойства пространственно-сшитых полимеров.

В работах Сивергина и др. [61-63] был смоделирован процесс формирования фрагмента сетчатой структуры при трехмерной полимеризации. Показано, что топологическая структура характеризуется наличием большого числа циклов и «хвостов». При этом тело трехмерного полимера включает множество слабосвязанных между собой таких фрагментов.

На рис. 1.5 представлена схема формирования сетчатого полимера путем радикальной полимеризации, полученная путем компьютерного моделирования [64], где светло-серыми точками обозначен полимер, а черными – радикалы. Участки на рисунке, выделенные темно-серым, включают так называемые «уловленные» радикалы (radical trapping). Мономер, оставшийся непрореагировавшим, находится в пустом месте.

Конечная полимерная матрица состоит из единой аморфной сетчатой макромолекулы. Она создаёт пространственную сетку, которая может удерживать жидкие электролиты и способствуют переносу ионов через полимерную матрицу, обеспечивая пути для движения ионов. Известно, что использование трехмерной сшитой полимерной сетки в электролите приводит к уменьшению роста дендритов работающего аккумулятора [65- 67], а использование одновременно двух солей (LiTFSI-LiPF_6) в гель-электролите улучшает процесс создания стабильных слоев на межфазной границе или как их принято называть solid state electrolyte (SEI) [68].

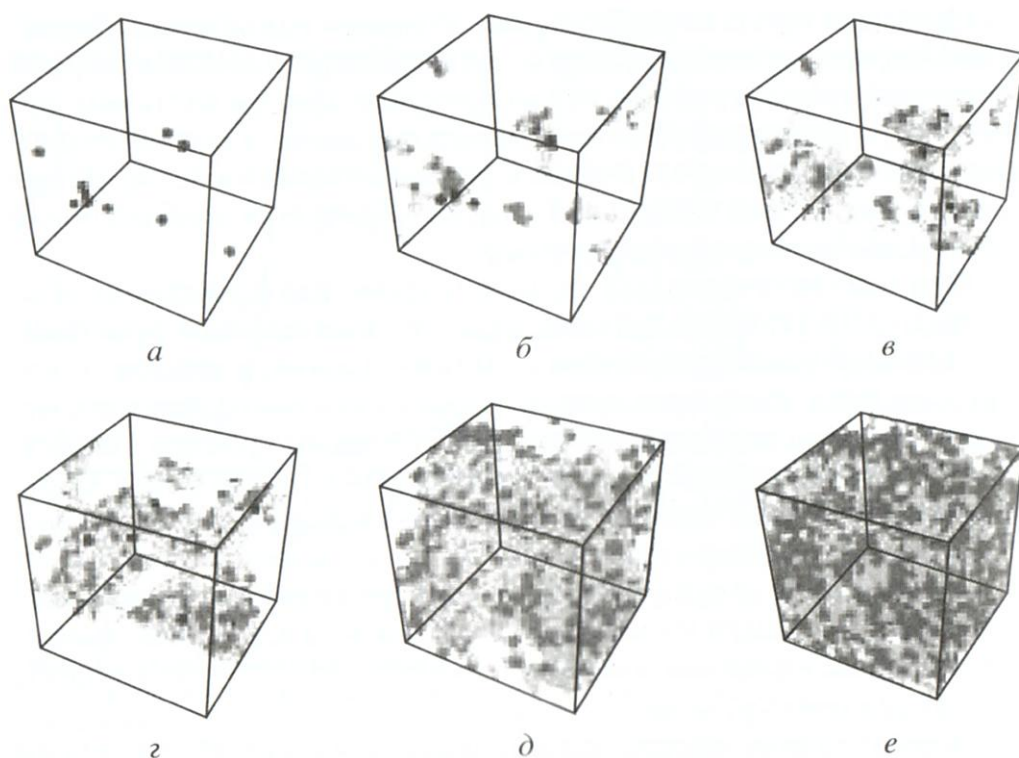


Рис. 1.5. Схематичное изображение процесса формирования сетчатой полимерной матрицы путем полимеризации радикальным методом, где исходное состояние (а); формирование частиц микрогеля (б) и начало их смешивания (в); образование структурно неоднородного макрогеля (г, д, е) [67]

На рис. 1.6. приведена диаграмма общего количества публикаций по ПЭ на основе сетчатых полимеров по данным поисковой системы Google Академия на сентябрь 2025 года. Поиск проводился по запросу “Li-ion polymer network electrolytes”.

Из рис. 1.6 видно, что интерес к сетчатым полимерным электролитам растет с годами экспоненциально (>9500 публикаций за последний год), что говорит об актуальности вопроса разработки полимерных электролитов на основе сетчатых полимеров для литий и литий-ионных источников тока.

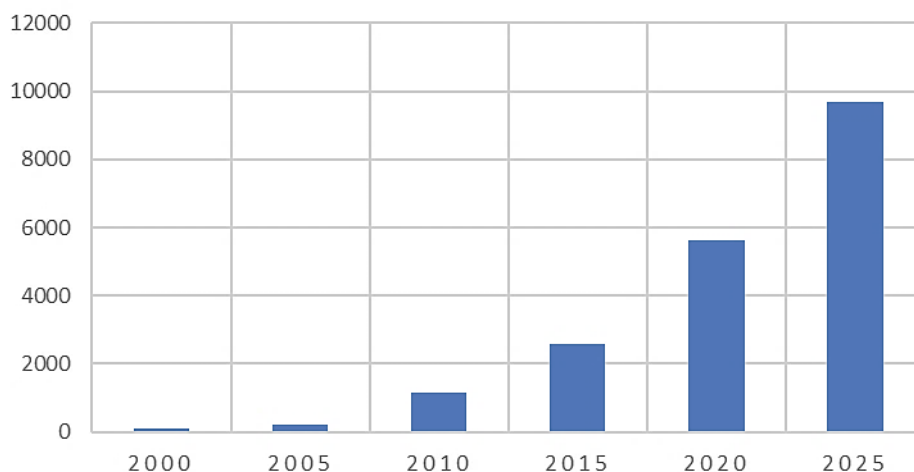


Рис. 1.6. Диаграмма количества публикаций по ПЭ на основе различных сетчатых полимеров за последние 25 лет. Сентябрь 2025 г

С другой стороны, большое внимание уделяется к подбору самой полимерной матрицы [69]. Наиболее исследованной матрицей являются полимеры со звеньями $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, а именно ПЭО и ПЭГ, различающиеся лишь молекулярной массой (см. табл. 1.1). В первую очередь это вызвано тем, что данная матрица была первой из предложенных для ПЭ и до сих пор является одним из компонентов полимерного каркаса ПЭ различных классов [70-73]. С другой стороны, среди различных полимерных матриц ПЭ на основе ПЭО, в основном, изучаются из-за его высокой гибкости цепи и способности растворять различные органические/неорганические материалы [74]. А для гелевых электролитов перспективной матрицей является сетчатый полимер, образованный при сшивке диакрилата полиэтиленгликоля [75].

1.3. Виды полимерных электролитов

Теперь рассмотрим некоторые виды полимерных электролитов, а именно различные геле- и нанокомпозитные ПЭ. Классификация по видам полимерной матрицы не является целесообразной, т.к. каждый вид полимерных электролитов имеет свой механизм ионной проводимости, и с электрохимической точки зрения такое разделение ПЭ является более правильным.

1.3.1. Полимерные гель-электролиты с органическими растворителями

Полимерные электролиты содержат как кристаллические, так и аморфные области. Хорошо известно, что транспорт ионов лития происходит в основном в аморфной области, а не в кристаллической, но полимеры, используемые в качестве носителей в полимерах, часто являются полукристаллическими [76].

Низкая проводимость электролита первого поколения на основе ПЭО и соли LiClO_4 объясняется высокой степенью кристалличности полимерной матрицы, равной 80% для ПЭО с молекулярной массой 5×10^6 г/моль. Следует отметить, что в качестве соли лития в ЛИА было предложено использовать не только LiClO_4 , но и LiBF_4 , LiCF_3SO_3 (LiTFSI) [77 - 79].

Один из способов увеличения проводимости ТПЭ – это уменьшение кристалличности полимера путем изменения его структуры. Так как регулярность полимерной цепи способствует кристаллизации, то, чтобы получить аморфную полимерную матрицу, в структуру мономера вводят заместители, которые затрудняют кристаллизацию и, кроме того, снижают температуру стеклования.

Одним из таких подходов является замена линейных полимеров на блок-сополимеры (привитые сополимеры), поскольку эти полимерные структуры подавляют кристаллизацию ПЭО и улучшают его механические свойства. Как правило, один из сополимеров представляет собой линейный ПЭО, который действует как ионный проводник, а другой — либо блок, обеспечивающий механическую прочность, либо низкомолекулярный полимер, привитый к основной цепи для увеличения ионной подвижности. Буше и его коллеги [80] систематически проанализировали физико-химические и электрохимические свойства электролитов на основе блок-сополимеров полистирола-ПЭО. Один блок представляет собой полимер на основе ПЭО с растворенными солями лития для обеспечения ионной проводимости, а блок ПС обеспечивает мембранную поддержку для электролитной системы. Эта система работает при температуре 40 °С, которая ниже температуры плавления ПЭО, при которой домены ПЭО

кристаллизуются частично, а также демонстрирует длительную цикличность при высоких скоростях разряда и хорошую устойчивость к росту дендритов.

Несмотря на большое число проведенных исследований для решения проблемы с низкой ионной проводимостью у ТПЭ, например, путем модификации структуры, выявлением механизма переноса лития с использованием наполнителей и т.д. [81, 82], многие ТПЭ все еще обладают относительно низкой ионной проводимостью порядка 10^{-4} См/см при комнатной температуре, что недостаточно для практического применения их в реальных ЛИА.

Для улучшения характеристик, в первую очередь, ионной проводимости, в полимерные электролиты вводят пластификатор – органический апротонный растворитель с высокой диэлектрической постоянной и высокой температурой кипения. Так, появился новый класс электролитов – полимерные гель-электролиты (ПГЭ) (рис. 1.7), которые сочетают в себе привлекательные свойства как жидкости (высокая проводимость), так и твердого тела (механическая стабильность) [16].

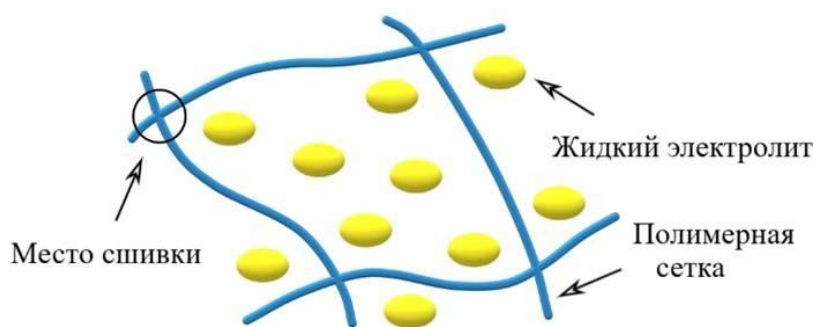
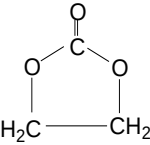
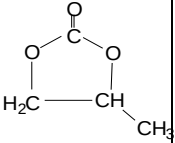
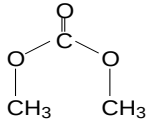
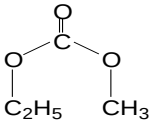
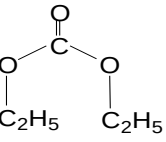
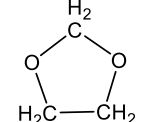
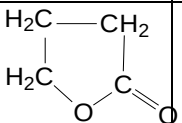
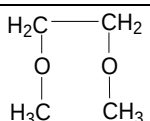


Рис. 1.7. Схематическая структура полимерного
гель-электролита

Апротонные органические растворители, применяемые в качестве пластификатора олигомеров для полимерных электролитов, представлены в таблице 1.3 [83]. Такие же растворители используются при приготовлении жидких электролитов для Li-ионных аккумуляторов.

Таблица 1.3

Органические апротонные растворители, применяемые для пластификации
полимерных электролитов [-85]

Растворитель	Структура	М, г/моль	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	ε (25 °C)	η, 10 ⁻³ Па·с
Этиленкарбонат, ЭК		88	36	248	89.8	1.86
Пропиленкарбонат, ПК		102	-50	242	64.9	2.5
Диметилкарбонат, ДМК		90	4	90	3.1	0.6
Этилметилкарбонат, ЭМК		104	-53	109	3.0	0.7
Диэтилкарбонат, ДЭК		118	-74	126	2.8	0.8
1,3-диоксолан, ДОЛ		74	-95	75	-	1.4
Гамма- бутиролактон, ГБЛ		86	-43.5	204	39	1.75
1,2-диметоксиэтан, ДМЭ		90	-71	85	7.2	1.38

Использование пластификаторов позволяет увеличить аморфную область полимерного электролита, что приводит к улучшению транспорта ионов лития, впоследствии к улучшению проводимости электролита [86- 87].

За последние десятилетия исследования в области полимерных гель-электролитов для литиевых источников тока достигли значительного прогресса [12-89].

При создании гель-электролитов основной задачей является получение хорошо впитывающей полимерной мембраны, которая достигается в первую очередь модификацией структуры полимера, путем подбора растворителя - пластификатора, а также отработкой методик синтеза полимерных мембран [90].

В качестве исходной полимерной матрицы первоначально рассматривался ПВДФ (см. табл. 1.1). Сильные электроноакцепторные функциональные группы C–F наделяют поливинилиденфторид относительно высокой поляризацией и диэлектрической постоянной ($\epsilon = 8,4$), что облегчает растворение солей лития [91], в результате чего достигается транспортировка ионов лития в комплексах ПВДФ/соль лития. Кроме того, ПВДФ обладает хорошей термической стабильностью и электрохимической стабильностью с высоким напряжением до 5 В относительно Li/Li^+ .

С другой стороны, полимерные электролиты на основе ПВДФ обладают свойствами, предотвращающими дендритообразование в литиевых аккумуляторах типа $\text{LiCoO}_2\|\text{Li}$, работающих в течение 200 циклов в режиме 0.15 мА/см² при 25 °С [92].

Однако, линейная структура ПВДФ не позволяет получить подходящую матрицу для ПГЭ, которая бы удерживала достаточное количество жидкого растворителя, поэтому для практических задач ПВДФ оказался непригоден.

Для первого промышленного способа производства полимерных гель-электролитов для литий-полимерных источников тока первого поколения является ПГЭ на основе матрицы сополимера ПВДФ с гексафторпропиленом (ГФП) с промышленным названием Kynar (см. табл. 1.1) [93 -98]. Сополимер ПВДФ-ГФП играет роль сепарационного материала, способного впитывать и удерживать апротонный органический жидкий электролит.

Авторы статьи [99] получили ПГЭ на основе ПВДФ-ГФП с добавлением пластификаторов ЭК/ПК (1:1, по объему). Ионная проводимость такого состава

составляет $0.5 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ при $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, с числом переноса по катиону 0.9 (что действительно отражает одноионную проводимость) и коэффициентом самодиффузии на ^7Li порядка $4.6 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{с}^{-1}$ при $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. В этой работе смесь ЭК:ПК (1:1, об) была выбрана из-за ее высокой термической стабильности по сравнению с другими смесями растворителей, используемыми в ЛИА, содержащими линейные карбонаты (ДЭК, ДМК или ЭМК).

Хотя ПВДФ-ГФП - мембрана впитывает жидкий электролит лучше, чем традиционный пористый полиэтилен или полипропилен, он не может препятствовать улетучиванию растворителя. Ниже приводится ряд работ, в которых авторы использовали дополнительные пути закрепления органического электролита в пористом ПГЭ на основе ПВДФ-ГФП [100].

Авторы статьи [101] изготовили ПГЭ путем сополимеризации малеинового ангидрида (МА) и 4-стиролсульфонил(фенилсульфонил)имида лития с последующим смешиванием с ПВДФ-ГФП методом литья из раствора. При этом использовали пластификаторы ЭК/ПК (1:1). ПГЭ такого состава демонстрирует как высокую ионную проводимость 2.7 мСм/см , так и высокое число переноса ($t_{\text{Li}^+} = 0.98$), широкое окно электрохимической стабильности 5.3 В и высокую прочность на разрыв 18.9 МПа. Макет источника тока с приготовленным ПГЭ с катодом на основе LiFePO_4 и анодом $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ показывает хорошую циклическую стабильность и стабильные характеристики заряда-разряда. Температурная зависимость ионной проводимости соответствует линейной зависимости по уравнению Аррениуса, указывая на то, что транспорт ионов лития в основном осуществляется по жидкой фазе.

Хани и его коллеги [102] в качестве гибкой трехмерной полимерной матрицы используют макропористую мембрану из ПВДФ-ГФП, куда были вшиты *in situ* микропористые полимеры полипиррол и полифуран. В качестве электролита использовали 1М LiPF_6 в ЭК:ДМК (1:1 мас.). Введение микропористых полимеров создает сшитую полимерную сетку, способную удерживать растворитель и создавать «жидкостный канал» в мембране. По сравнению с современными сепараторами, используемыми в системах с

жидкими электролитами, эти квазитвердые полимерные электролиты обеспечивают безопасность и гибкость, сохраняя при этом приемлемую ионную проводимость. Испытания ПГЭ в симметричных ячейках Li//Li показали высокую стабильность напряжения, работая более 500 часов, в то время как коммерческий сепаратор на основе чистого ПВДФ-ГФП продемонстрировал внутреннее короткое замыкание через 233 часа.

Поиск полимерных матриц не остановился на ПВДФ-ГФП, т.к. при простом процессе производства у данного ПГЭ есть свои недостатки. Рассмотрим другую полимерную матрицу для ПГЭ – полиакрилонитрил (ПАН). ПАН со структурой звена $\text{—CH}_2\text{CH(—CN)—}$ наравне с полиэтиленоксидом (ПЭО) со звеном $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—}$ является также одним из первых предложенных полимеров в качестве матрицы для полимерных электролитов в литиевых аккумуляторах.

Литий-полимерный аккумулятор, состоящий из катода на основе оксида $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (LNCO), с ПГЭ на основе ПАН показал стабильность напряжения порядка 4.2 В при повышенных температурах до 170 °С [103]. Состав ПГЭ был следующим: ПАН/ЭК/ПК/ГБЛ/ LiPF_6 = 12/44/22/15/7 (% по моль).

Альтернативная стратегия использования ПАН в качестве компонента ПГЭ предполагает снижение его молекулярной массы до олигомерного диапазона, обычно от 1000 до 2000 г/моль. Это позволяет использовать растворители с низкой точкой кипения, такие как ацетонитрил или диоксолан, что приводит к снижению температуры стеклования T_g с 70 °С для чистого олигомера до 14 °С и, следовательно, к повышению ионной проводимости [104].

Замена традиционной полимерной матрицы на основе ПВДФ-ГФП на поперечно-сшитую на основе ПММА была предложена в работе [105]. В рамках данного исследования были изучены особенности сольватационных процессов и ионного транспорта лития в сетчатом ПГЭ на основе полиметилметакрилата. Интересен тот факт, что полимерная матрица, взаимодействуя с катионом лития, не только способствует диссоциации соли, но и одновременно снижает миграцию анионов, сохраняя при этом высокие транспортные свойства целевого

катиона. Благодаря улучшенному эффективному числу переноса лития, рассчитанному по данным ЯМР-спектроскопии, наблюдалось увеличение проводимости Li^+ на 15% по сравнению с жидким электролитом (т.е. 1.33 мСм/см против 1.13 мСм/см при 20 °C).

Полимеры с меньшей степенью кристалличности лучше набухают и удерживают растворитель, равномерно распределенный в их матрице. С уменьшением степени кристалличности и увеличением сродства полимера к растворителю улучшается их способность удерживать растворитель в следующем порядке: ПВДФ $\leq$ ПВДФ-ГФП $\leq$ ПАН $\leq$ ПММА [106-85]. Кроме этого, проводимость ПГЭ зависит от содержания растворителя, его вязкости и диэлектрической константы [107 - 110].

Исходя из вышеприведенных работ, можно сказать, что ПГЭ имеют высокую ионную проводимость при комнатной температуре, как у жидких аналогов. Однако при практическом использовании ПГЭ необходимо учитывать ряд других физико-химических свойств: механическую прочность, способность удерживать растворитель, проводимость в широком интервале температур и окно электрохимической стабильности. В частности, для многокомпонентных ПГЭ основной проблемой является потеря растворителя в результате утечки и испарения, вследствие чего происходит рост сопротивления ячейки и нарушение контакта между электролитом и электродами.

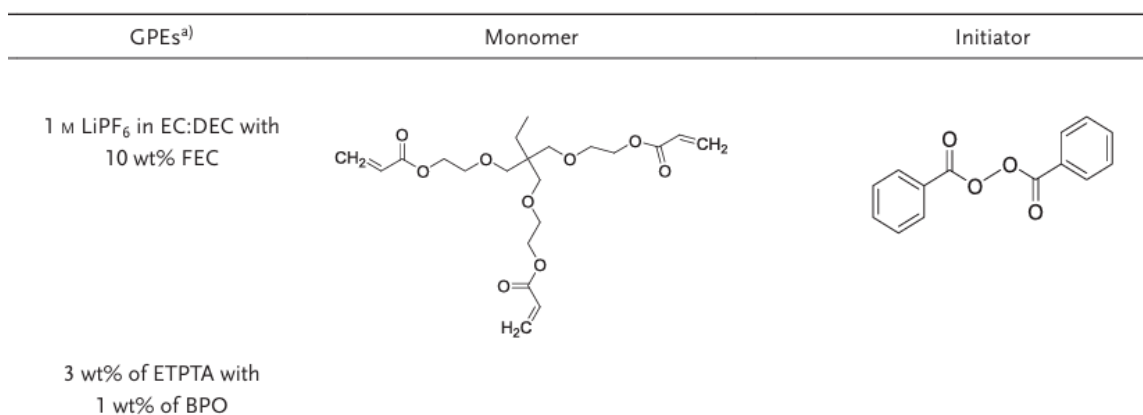
С целью улучшения способности лучше удерживать жидкий растворитель в составе полимерной матрицы электролита, что может привести к улучшению безопасности устройств с ПГЭ, было решено использовать другие полимерные матрицы на основе трехмерной сетчатой структуры. К примеру, полиакрилатные основы с разветвленными боковыми цепями ПЭО были исследованы в полимерных электролитах авторами Фу и Кю [111]. Путем сополимеризации метилового эфира акрилата полиэтиленгликоля (ПЭГМЭА) и диакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГДА) была синтезирована сетчатая матрица с боковыми группами ПЭГ. При использовании большего количества ПЭГМЭА снижается

температура стеклования полимера, и повышается ионная проводимость электролита (1.5 мСм/см при комнатной температуре).

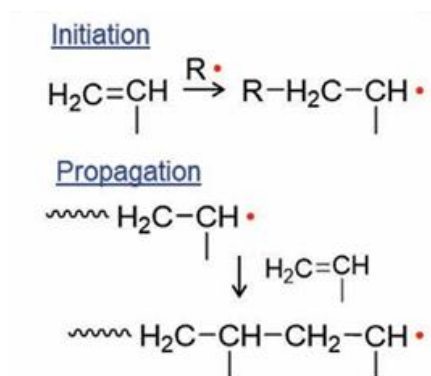
Ли и др. подготовили ПГЭ на основе сополимера ПЭО с полиакрилатной сеткой сшитой *in situ* [112]. Данная система обладает высокой ионной проводимостью 3.3 мСм/см и высоким значением ионного транспорта порядка 0.76. По сравнению с чистым ПЭО и коммерчески доступными сепараторами, термическая стабильность значительно улучшена до 200 °С, что говорит о высокой способности удерживания пластификатора полимерной структурой. Испытания в ячейке Li/ПГЭ/LiFePO₄ показали начальную разрядную емкость 150 мА·ч г⁻¹ в режиме C/10. Циклирование при C/2 в течение 500 циклов показало сохранение емкости на уровне 81%.

Авторы статьи [113] получали ПГЭ на основе акрилатов: этоксилированного триметилпропан триакрилат (ЕТРТА) в присутствии 1 мас.% пероксида бензоила в качестве инициатора (рис. 1.8).

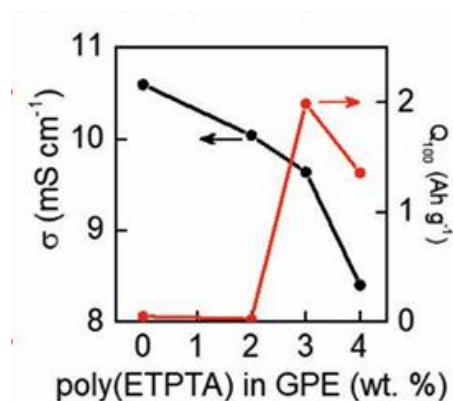
Из рис. 1.8 видно, что относительная емкость литий-ионного аккумулятора, содержащего 3 мас.% поли(ЭТПТА) в ПГЭ составляла 2000 мА·ч·г⁻¹ на 100-м цикле, что составило 92% от начальной емкости. Механическая прочность (высокий модуль упругости) ПГЭ на основе поли(ЕТРТА), обусловленная его поперечно сшитой структурой, которая удерживая жидкую фазу, обеспечивает стабильную работу аккумулятора во время заряда/разряда и, таким образом, улучшает сохранение емкости в течение как минимум 100 циклов. Аналогичные аккумуляторы на основе жидкого электролита теряли свою работоспособность при циклировании подобным образом.



(a)



(б)



(в)

Рис. 1.8. ПГЭ на основе акрилата: (а) состав электролита, химические структуры мономера и инициатора перекиси бензоила; (б) радикальная полимеризация, где свободные радикалы ($\text{R}\cdot$), термически образуемые из молекул инициатора, инициируют полимеризацию; (в) ионная проводимость (σ , мСм/см) ПГЭ и емкость литий-ионного аккумулятора на основе ПГЭ на 100-м цикле (Q_{100}) в зависимости от количества поли(ЕТРТА) в ПГЭ [114]

Встречаются работы [115-116] с электролитами на основе других тетраакрилатов, ди(триметилпропан) тетраакрилата (ДТРТА), которые были исследованы в ячейках ($\text{LiCoO}_2|\text{ПГЭ}|\text{графит}$), где кислородные фрагменты, существующие вдоль полимерных цепей поли(ДТРТА), являются путями для легкого переноса иона лития порядка 6 мСм/см. А электролит на основе пентаритолит тетраакрилат в присутствии ПММА с 1М LiTFSI в смеси ДОЛ:

ДМЭ (1:1 об) показал отличную механическую прочность и высокую ионную проводимость порядка 11 мСм/см [117-118].

Авторы работы [119] синтезировали ПГЭ на основе поли(этиленгликоль-бис-карбамат диметакрилата), LiTFSI и этиленкарбоната в качестве пластификатора. В тестах на воспламеняемость сепаратор загорался только через несколько секунд и гас сам по себе из-за высокой температуры вспышки ЭК, в то время как обычные электролитные смеси (содержащие ДЭК или ДМК) загораются легче. Электролит, содержащий 10% сшитого полимера (45% LiTFSI и 45% ЭК), показал высокую ионную проводимость порядка 0.8 мСм/см. В тестах ячеек тип Li/ПГЭ/LiFePO₄ было достигнуто 80% сохранения емкости после 250 циклов при C/3.

Встречаются работы [120] и по разработке поперечно сшитого ПЭ на основе диглицидилового эфира полиэтиленгликоля ПЭГДЭ, который обладает высокой электрохимической стабильностью до 4.5 В относительно Li/Li⁺ и значительной ионной проводимостью 8.9×10^{-5} См/см при комнатной температуре. Более того, аккумуляторы LiFePO₄/ПГЭ/Li показали стабильные характеристики заряда-разряда и значительную скорость разряда.

В данном исследовании [121] предложен полимерный электролит с взаимопроникающей сеткой полиэфиракрилата (ipn-PEA), полученный путем полимеризации ионопроводящего полиэтиленоксида и разветвленного акрилата. Электролит ipn-PEA сочетает в себе высокую механическую прочность (около 12 ГПа) и приемлемую ионную проводимость при комнатной температуре (0.22 мСм/см). Литий-металлические аккумуляторы, собранные с использованием электролита ipn-PEA и катодов с напряжением 4.5 В (относительно Li/Li⁺), эффективно работают при величине тока 5 С и стабильно циклируются при скорости разряда 1С при комнатной температуре.

В работе [122] получали ПГЭ на основе сшитой полимерной матрицы, образованной диакрилатом полиэтиленгликоля (ПЭГДА) и гексаакрилатом дипентаэритрита (DPHA). Два мономера с акрилатными функциональными группами подвергались химической сшивке, в результате чего образовалась

трехмерная структура (рис. 1.9) способная удерживать жидкий электролит с образованием геля.

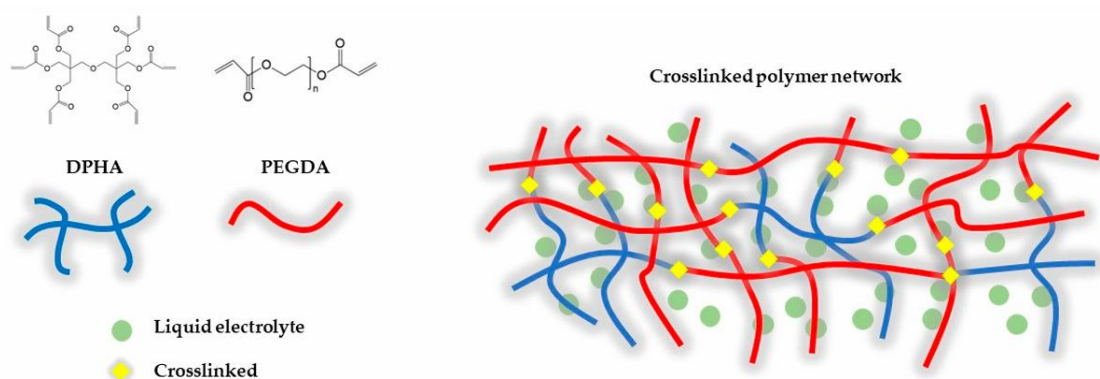


Рис. 1.9. Химическая структура диакрилата полиэтиленгликоля (PEGDA) и гексаакрилата дипентаэритрита (DPNA) со схематическим изображением трехмерной сшитой полимерной матрицы

Состав ПГЭ был разработан путем изменения соотношений между основной полимерной цепью (ПЭГДА) и сшивающим агентом (DPNA) для достижения оптимальной полимерной сетки. Полученный ПГЭ продемонстрировал повышенную термическую стабильность по сравнению с обычными жидкими электролитами и показал высокую ионную проводимость (1.40 мСм/см) с высоким числом переноса лития 0.65. Кроме того, полученный ПГЭ продемонстрировал блестящие циклические характеристики, сохраняя высокие емкостные характеристики (85.2%) по сравнению с ячейками с жидким электролитом (79.3%) после 200 циклов.

В работе [123] разработан ПГЭ с трехмерной сшитой полимерной сеткой на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГДА) и этоксилированного триметилпропантриакрилата (ЭТПТА) с введением сразу двух солей (LiTFSI-LiPF₆) (рис. 1.8). Введение двух солей улучшает ионную проводимость и повышает стабильность SEI.

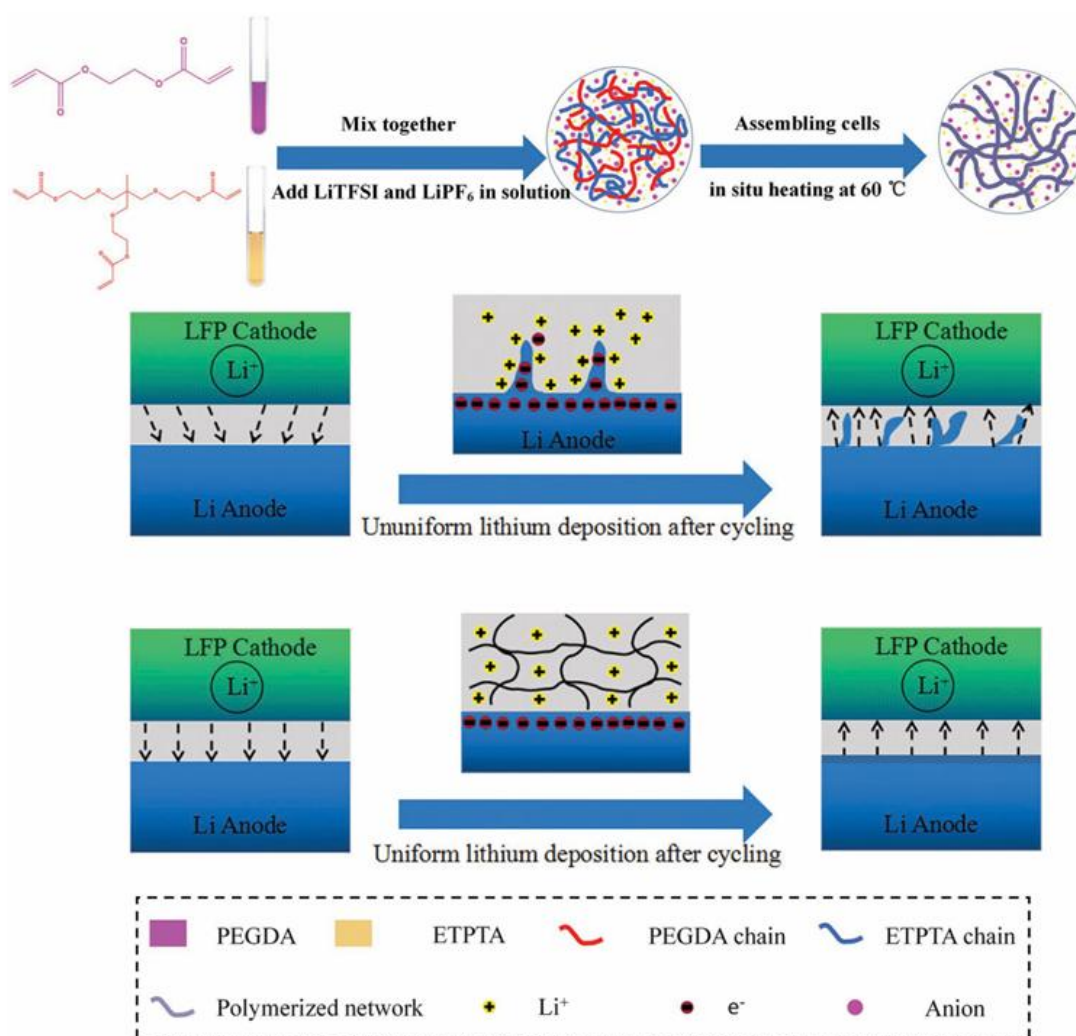


Рис. 1.10. Поэтапный процесс полимеризации ПГЭ на основе ПЭГДА (PEGDA) и этоксилированного триметилпропантриакрилата (ETPTA)

Высокая ионная проводимость (0.56 мСм/см при комнатной температуре) достигается одновременно с образованием прочного и проводящего SEI на поверхности литиевого металлического анода, что обеспечивает сохранение емкости ячейки LiFePO₄/ПГЭ/Li на уровне 87.93% после 300 циклов работы аккумулятора и равномерное осаждение лития на электроде. Кроме того, литиевые дендриты эффективно сдерживаются образовавшейся 3D сшитой структурой матрицы ПГЭ. Молекулярные цепи ПЭГДА способствуют переносу ионов лития, а сшивающий агент ЭТПТА обеспечивает разветвление, и в результате образуется поперечно сшитая сетчатая матрица. Полученный полимерный гель-электролит показал высокие электрохимические

характеристики, предотвращая дендритообразование лития, благодаря образованию трехмерной сшитой полимерной матрицы, что позволяет использовать ПГЭ для последующих исследований в области хранения энергии [124].

Другая работа [125] с использованием ПЭГДА в качестве сшитой полимерной матрицы так же показала хорошие результаты. ПГЭ на основе метакрилата диметиламинопропила (ДМАПМА) и ПЭГДА с введением 1 М LiPF_6 продемонстрировал хорошую термическую стабильность, механическую прочность и высокую ионную проводимость, при этом максимальная ионная проводимость достигла 8.88 мСм/см при 25 °С.

Для характеристики химической структуры была проведена ИК-спектроскопия. На рисунке 1.11 представлены ИК-спектры: мономера ДМАПМА (1); сшивающего агента ПЭГДА (2); полимерного электролита на основе ПЭГДА (3). Для сшивающего агента ПЭГДА и мономера ДМАПМА пики при 1637.3 см^{-1} и 1720.3 см^{-1} соответствуют функциональным группам $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$, соответственно. Сравнивая ИК-спектры ПЭГДА и ДМАПМА, можно заметить, что в ПГЭ на их основе наблюдается пик поглощения при 1720.3 см^{-1} для группы $\text{C}=\text{O}$, в то время как пик поглощения группы $\text{C}=\text{C}$ исчезает.

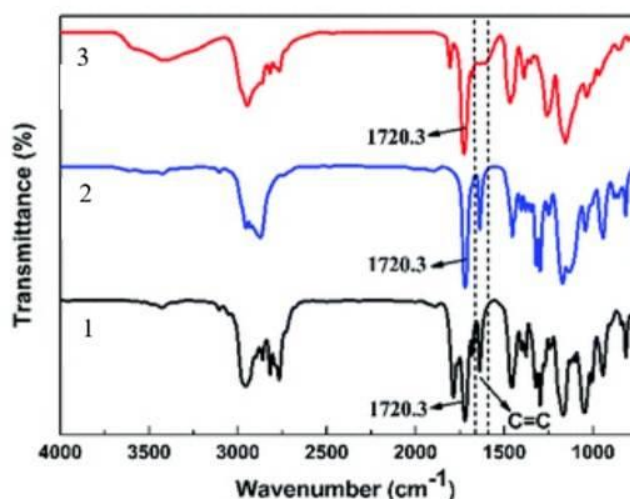


Рис. 1.11. ИК-спектры: мономера ДМАПМА (1); сшивающего агента ПЭГДА (2); полимерного электролита на их основе (3)

Результаты ИК-спектроскопии показывают, что сшитая сетка образуется за счет разрыва двойных связей $C=C$ в мономере и сшивающем агенте, в то время как основные функциональные группы остаются неизменными.

Ячейка типа $LiFePO_4/PPG/$ графит в пакетной сборке показала более 97% кулоновской эффективности, а сохранение емкости составило около 86% после 50 циклов при $C/10$. Благодаря этим выдающимся характеристикам, ожидается, что он станет перспективным кандидатом для применения в полимерных литий-ионных аккумуляторах.

Полимерные электролиты на основе сетчатых трехмерных полимерных структур путем сшивания акрилатных функциональных групп в мономерах [126] особенно на основе ПЭГДА обладают такими положительными качествами [12], как высокая проводимость, хорошие механические свойства и электрохимическая стабильность за счет лучшей способности удерживать жидкий электролит в составе PPG, что обеспечивает их надежные эксплуатационные характеристики.

Кроме того, рост литиевых дендритов во время работы литиевого источника тока (рис. 1.12) может быть отрегулирован путем модификации сшитой полимерной структуры электролита [127].

При разработке полимерных электролитов для ЛИТ важно учитывать число переноса ионов Li^+ (t_+), которое обозначает отношение подвижности катионов лития к сумме подвижностей всех катионов и анионов в растворе электролита, содержащем растворенную соль лития. Высокие числа переноса Li^+ , измеренные в симметричных ячейках с металлическим литием, считаются выше 0.5.

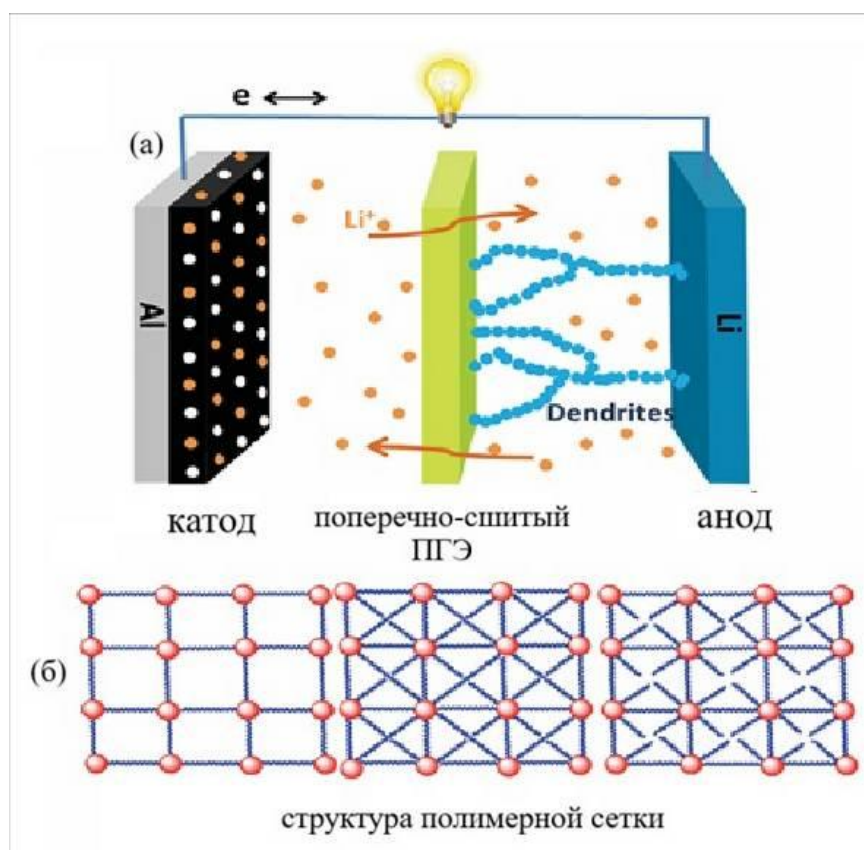


Рис. 1.12. Схематическое изображение литий-ионного аккумулятора с гелевым электролитом с сетчатой полимерной матрицей на основе ПЭГ и сшивающего агента, где ПЭГ выполняет роль сепаратора препятствуя росту литиевых дендритов (а); структуры полимерной сетки, где справа приводится идеальный вид, который можно достичь путем оптимизации соотношения сольватирующего полимера ПЭГ и сшивающего агента (б)

Так, авторами работы [128] отмечалось повышение числа переноса ионов Li^+ с увеличением количества ПЭГДА в электролите, где ПЭГДА использовался, как полимерная матрица, а не сшивающий агент. ПЭГ на основе такой сетчатой матрицы обладает оптимальными электрохимическими характеристиками, такими как высокая ионная проводимость (8.8 мСм/см при 30°C), повышенное значение числа переноса катионов лития ($t_+=0.8$) и электрохимическое окно стабильности порядка 4.56 В . По-видимому, более высокое содержание ПЭГДА указывает на повышенную степень сшивания за счет акрилатных функциональных групп, что приводит к образованию более плотной и

компактной полимерной матрицы. В этих условиях движение анионов может быть ограничено, в то время как катионы могут двигаться свободно. Поэтому предполагается, что более высокое содержание ПЭГДА приводит к повышенному числу переноса катионов Li^+ , что является еще одним преимуществом применения диакрилатов в качестве полимерной матрицы для полимерных электролитов.

В работе [129] был синтезирован ПГЭ методом термической полимеризации *in situ* с использованием ПЭГДА в качестве сшивающего агента. Полученный электролит продемонстрировал безупречную электрохимическую стабильность в широком диапазоне напряжений от 2 до 5.6 В, высокую ионную проводимость порядка 1.2 мСм/см при $-40\text{ }^\circ\text{C}$), значительное число переноса ионов лития ($t_{\text{Li}^+}=0.51$) при комнатной температуре и хорошую совместимость с металлическим литием. Кроме того, ячейка $\text{LiCoO}_2|\text{ПГЭ}|\text{графит}$ показала высокую степень сохранения разрядной емкости: порядка 64.9% при -40 и $60\text{ }^\circ\text{C}$, 106.3% от емкости при комнатной температуре, соответственно, сохраняя низкотемпературные характеристики электролита и улучшая стабильность при высоких температурах.

Акрилатные функциональные группы, содержащие группу $\text{C}=\text{O}$ в ПЭГДА, способствуют сольватации ионов лития. Кроме того, предполагается, что атомы кислорода в повторяющихся полиэтиленоксидных цепях у ПЭГДА в процессе переноса ионов способствуют движению катионов лития, что приводит к высокому числу переноса Li^+ . Кроме того, при образовании сетчатой полимерной матрицы движение анионов, которые относительно велики по сравнению с катионами лития, может быть затруднено, что потенциально способствует высокому числу переноса Li^+ в ПГЭ [130-131].

Для целенаправленного создания полимерных гель-электролитов для ЛИТ важно установить взаимосвязь проводимости полимерных электролитов с их структурой, что позволяет сделать метод ЯМР [132-135]. Ниже приведены примеры работ, где такая связь установлена.

Авторы [136], исследуя ПГЭ на основе диметакрилата полиэтиленгликоля, установили, что для полной оценки применимости электролита в ЛИА необходимо рассмотреть систему с точки зрения ионной проводимости, числа переноса лития, степени ионной ассоциации, а также коэффициента самодиффузии, что может быть оценено благодаря методу ЯМР.

Коэффициенты самодиффузии на ядрах ^7Li , ^{19}F и ^1H в ПГЭ с матрицей на основе классического ПВДФ и соли LiBF_4 , пластифицированным пропиленкарбонатом, были измерены [137] с помощью ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) для катиона лития, аниона BF_4^- и молекул растворителя. Было обнаружено, что диффузия ионов лития происходит медленнее по сравнению с гораздо более крупным фторированным анионом BF_4^- , что объясняется наличием большой сольватной оболочки вокруг ионов лития. Измерения диффузии на ядрах ^7Li и ^1H также показали два пути транспорта диффундирующих частиц (катиона лития и молекул растворителя).

ЯМР оказался информативным методом для характеристики как структуры, так и динамики широкого спектра материалов [138]. Его необходимость для изучения свойств ПЭ на основе диакрилатов, связанных с работоспособностью аккумулятора, позволяют ему оставаться актуальным методом в изучении более сложных электролитных систем [139].

Из приведенных работ видно, что каждая группа исследователей пытается достичь приемлемой проводимости электролита при помощи своего оригинального подхода к получению ПГЭ.

Поиск оптимального состава полимерного гель-электролита, работающего при комнатной температуре, продолжается, и описанные здесь семейства полимерных электролитов представляют собой лишь небольшую часть исследований, направленных на достижение такой возможности.

Таким образом, рассмотрены успешные методы создания полимерных гель-электролитов. К сожалению, наряду с высокой проводимостью порядка 10^{-3} См/см при 20°C ПГЭ имеют существенный недостаток – это низкая термическая стабильность, обусловленная постепенным изменением концентрации

органического растворителя, который входит в состав ПГЭ при нагревании. Поэтому сегодня проводятся исследования по созданию ПГЭ, устойчивых к высоким температурам (100 °C).

1.3.2. Нанокompозитные полимерные гель-электролиты

Несмотря на высокую ионную проводимость ПГЭ по-прежнему ограничены недостаточной электрохимической и термически-механической стабильностью, а также низкими показателями переноса ионов лития, что ограничивает их долгосрочное применение в ЛИТ.

Один из подходов к улучшению проводимости полимерного электролита заключается во введении в его состав неорганических наполнителей [140-141]. Для практических применений эти системы имеют существенные преимущества перед гель-электролитами из-за улучшенных механических свойств и лучшей стабильности на межфазной границе электролит/электрод.

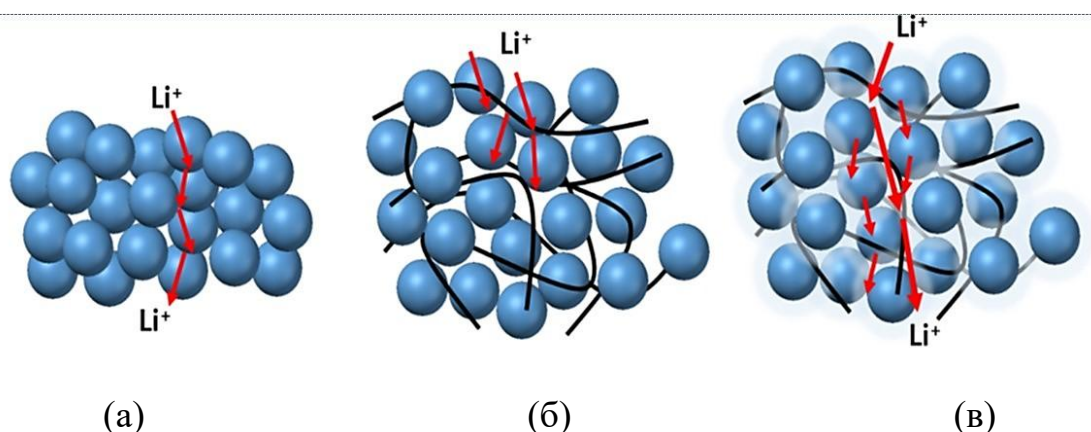


Рис. 1.13. Пути проводимости по катионам лития вдоль (а) наночастиц, (б) наночастиц с полимером (ТПЭ), (в) наночастиц с полимером и жидким растворителем (ПГЭ)

Изначально наночастицы использовались в электрохимических устройствах для улучшения проводимости полимерных электролитов за счет снижения степени их кристалличности [142-144] и при этом использовались относительно большие частицы наполнителей (порядка несколько микрометров), таких как $\gamma\text{-LiAlO}_2$, Al_2O_3 , β -глинозем. С развитием нанотехнологий стали доступны наноразмерные неорганические наполнители для ПЭ. Например, в работах [145-

Позднее было обнаружено, что введение наночастиц не только улучшает проводимость, но и повышает механические свойства пленок и снижает сопротивление на поверхности электродов. В качестве примера использования наночастиц приведены следующие оксиды: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 [148-151].

(a) $\text{HO}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$

(b) $\text{HO}-\text{Si}(\text{OH})-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$

Полученный полимерный электролит показал следующие электрохимические характеристики: значение ионной проводимости равной 4.4×10^{-5} См/см (30 °C) и 1.2 мСм/см (60 °C), окно электрохимической стабильности порядка 5.5 В. Аккумулятор состава $\text{LiFePO}_4/\text{НПЭ}/\text{Li}$ оставался стабильным в течение 80 циклов и показал емкость порядка 100 мА/г при 60 °C и 120 мА/г при 90 °C.

52

подавляющих образование литиевых дендритов [153] и создания новых полимерных нанокомпозитов с улучшенными характеристиками [154].

Несмотря на существенный прогресс в получении НПЭ, механизм влияния наночастиц на ионную проводимость полимерного электролита до конца не выяснен, особенно, в системах на основе сетчатых полимерных матриц.

Разработанный исследователями [155] сшитый нанокомпозитный полимерный гель-электролит на основе диакрилата триэтиленгликоля с введением мезопористых наночастиц SiO_2 , функционализированных метакрилатом, обеспечивающим сшивающие центры, показал высокую ионную проводимость (1.8 мСм/см) при комнатной температуре и благоприятные межфазные характеристики даже после 300 циклов. Разрядная емкость составила 142.7 мАч/г при режиме 5.0 С. Мезопористые наночастицы SiO_2 также служили поглотителями HF, что важно для использования электролита при высокой температуре.

В работе [156] представленный нанокомпозитный полимерный электролит на основе полых наночастиц SiO_2 для литий-металлических аккумуляторов получали путем *in situ* полимеризации мономера диакрилата трипропиленгликоля в присутствии жидкого электролита, который абсорбируется в слоях полых наночастиц SiO_2 . Полимерная матрица обеспечивала безопасность, связанную с утечкой электролита, в то время как слои SiO_2 не только действует как механически прочный сепаратор, но и обеспечивает электролиту приемлемую ионную проводимость при комнатной температуре (1.74 мСм/см) благодаря большому объему пор (1.49 см³/г) и большому поглощению жидкого электролита полыми наночастицами SiO_2 . Ячейка LFP/НПЭ/Li показала значительное улучшение стабильности циклической работы, что в основном объясняется стабильным интерфейсом электрод/электролит и существенным подавлением роста литиевых дендритов благодаря наночастицам в ПЭ.

Введение в состав полимерных электролитов наночастиц препятствует локальной реорганизации цепей в полимере и снижает кристаллизацию

полимера, что способствует высокой скорости переноса ионов лития. Кроме того, исследования показали, что модель кислотно-основных взаимодействий Льюиса также способствует повышению ионной проводимости, что является интересным направлением и подходом к улучшению электрохимических характеристик композитных полимерных электролитов [157-158].

В работе [157] представлен полимеризованный *in situ* нанокомпозитный гелевый электролит на основе ПЭГДА, включающий несколько слоев гидроксированных наноллистов h-BN, который показал проводимость порядка 8.85 мСм/см и улучшенную механическую прочность 0.64 МПа при комнатной температуре.

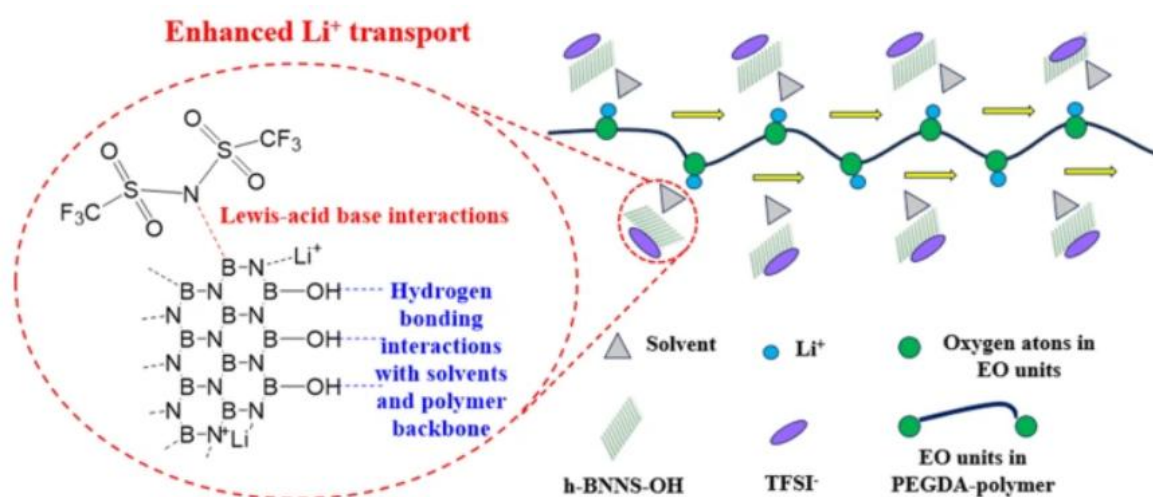


Рис. 1.15. Улучшение ионного транспорта в нанокомпозитном гель-электролите с введением наноллистов h-BN

При введении нанонаполнителя, регулировалась подвижность анионов за счет кислотно-основных взаимодействий Льюиса (рис. 1.15), в результате улучшался транспорт Li^+ (0.66), термическая стабильность и электрохимическая стабильность (5.01 В), что позволяет обеспечить стабильную работу ячейки LFP//Li с улучшенными характеристиками межфазной границы во время циклирования: разрядную емкость порядка 162.2 мАч г⁻¹ при C/10 и стабильности при продолжительном циклировании при 1С в условиях окружающей среды.

Кроме того, авторами [159] отмечен положительный эффект добавки наночастиц SiO_2 на свойства ПЭ с сетчатой полимерной матрицей на основе ПЭГДА/акрилонитрила. Выявлено положительное влияние на ионный транспорт Li^+ из-за кислотно-основных взаимодействий Льюиса между наночастицами SiO_2 и группами $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ полимера.

Особый интерес представляют и наночастицы TiO_2 , как нанодобавки в электролиты для литиевых и литий-ионных источников тока. TiO_2 существует в нескольких кристаллических модификациях. В природе встречаются анатаз и рутил (тетрагональная сингония) и брукит (ромбическая сингония) [160]. Анатаз и рутил заметно различаются по плотности (3.78 и $4.24 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, соответственно) и диэлектрической проницаемости (ϵ). У анатаза значение $\epsilon=48$, а у рутила оно намного выше, порядка $\epsilon=130$. Поскольку и анатаз, и брукит при нагревании необратимо трансформируются в рутил, возможно получение наночастиц TiO_2 , состоящих из смеси нескольких фаз [161], и существуют подходы, позволяющие контролировать получение фаз анатаза или рутила [162].

С этой точки зрения интересны наночастицы марки Evonik Aeroxide TiO_2 P25. В работе [163] авторы исследовали его микроструктуру, где было показано возможное присутствие кластеров рутила или тонких слоев на поверхности анатаза. Авторы предположили, что порошок, в основном состоит из отдельных наночастиц анатаза и рутила, вместе с $\sim 15\%$ рутила, образовавшего гетеропереходную структуру с фазой анатаза.

В работах [164-165] отмечается улучшение электрохимических характеристик ПГЭ на основе ПВДФ-ГФП с добавками ПММА или N-метил-N-пропилпиперидиний бис(трифторметансульфонил)имида с введением до 5 мас.% нанопорошков TiO_2 . Ионная проводимость таких электролитов достигает порядка 3.9 мСм/см , окно электрохимической стабильности – 5.1 В против Li^+/Li при комнатной температуре.

Авторы исследования [166] синтезировали TiO_2 в процессе получения нанокомпозитов с полимерной сшитой сеткой на основе 2-гидроксиэтилметакрилата. И такой метод позволил получить

модифицированную матрицу компактной сетчатой структуры с эффективной плотностью, что улучшит способность матрицы удерживать пластификатор при получении нанокомпозитного полимерного электролита.

Содержание нанопорошка в составе электролита подбирается индивидуально для каждого состава, но, как правило, происходит уменьшение проводимости электролита при содержании нанонаполнителя >10 мас.% из-за сокращения содержания жидкой проводящей среды и агрегации наночастиц.

Во избежание слипания наночастиц применяется УЗ-обработка жидкой электролитной массы после добавления нанопорошка.

Обработка УЗ гетерофазных систем приводит не только к эффективному диспергированию твердой фазы, но и к одновременному разрушению составляющих ее частиц с созданием на свежееобразованной поверхности дефектных областей с нескомпенсированными связями. Это во много раз ускоряет процессы адсорбции молекул ПАВ и полимеров, а также способствует образованию плотных поверхностных покрытий дисперсной фазы, которые придают этой поверхности и системе в целом новые свойства [167]. Влияние ультразвука на деструкцию полимера хорошо изучено многими авторами [168].

Кроме того, обработку УЗ широко используют для инициирования и ускорения процесса полимеризации при синтезе полимерных нанокомпозитов за счет кавитации [169], которая возникает в жидкости в результате местного понижения давления при прохождении акустической волны большой интенсивности. Образовавшиеся кавитационные пузырьки, перемещаясь в область с более высоким давлением, схлопываются, создавая при этом вторичные ударные волны. При этом значения локального давления и температуры повышаются многократно, что приводит к разрыву химических связей и образованию радикалов, иницирующих полимеризацию.

1.3.3. Полимерные гель-электролиты с ионными жидкостями

Ранее рассмотренные органические растворители в составе гель – электролитов также могут негативно влиять как на границу с литием, так и быть летучими при высоких температурах. Попытки решения этих проблем привели к появлению гель-электролитов для ЛИТ на основе ионных жидкостей [170-171]. В качестве жидкой фазы для ПЭ привлекательно использование негорючих ионных жидкостей (ИЖ) вместо менее безопасных органических растворителей. ИЖ обладают уникальными физико-химическими свойствами: термической стабильностью, незначительной летучестью, малой горючестью и высокой ионной проводимостью [172-174]. Благодаря этому они нашли применение в качестве компонентов электролитов для различных электрохимических устройств, в том числе суперконденсаторов, где ионы ионных жидкостей являются носителями заряда [175-176].

Для создания электролитных систем для литиевых электрохимических систем, следует понимать, что целевыми ионами в этом случае будут катионы Li^+ , а не катионы ИЖ.

Ионные жидкости делятся на три типа - протонные, апротонные и цвиттер-ионные (рис. 1.16).

Ионные жидкости



Рис. 1.16. Виды ионных жидкостей: протонные, апротонные и цвиттер-ионные

1. **Протонные ионные жидкости** (Protic Ionic Liquids, PILs) – это ИЖ, образующиеся в результате переноса протона от кислоты Бренстеда к основанию Бренстеда. Фактически это продукты кислотно-основного взаимодействия.

Свойства:

- часто имеют более низкие температуры плавления, чем исходные компоненты;
- способны образовывать сильные водородные связи;
- могут иметь более высокую вязкость, чем апротонные аналоги;
- обычно менее химически стабильны (могут подвергаться гидролизу);
- обладают протонной проводимостью, что важно для топливных элементов.

Применение:

1. электролиты в топливных элементах и суперконденсаторах;
2. растворители для биополимеров (целлюлоза, хитин);
3. среды для кислотно-основного катализа.

2. *Апротонные ионные жидкости* (Aprotic Ionic Liquids, AILs) – ИЖ, в которых протон не участвует в образовании катиона. Катион и анион изначально существуют как отдельные ионы и не образуются в результате кислотно-основного переноса протона.

Свойства:

- очень низкая летучесть (практически не испаряются);
- высокая термическая и химическая стабильность;
- широкое окно электрохимической стабильности;
- хорошая ионная проводимость;
- возможность тонкой настройки свойств за счёт выбора катиона и аниона.

Применение:

1. электролиты в литий-ионных аккумуляторах;
2. среды для электроосаждения металлов и сплавов;
3. «зелёные» растворители в катализе (например, реакция Фриделя-Крафтса);
4. экстрагенты для разделения металлов и органических соединений.

3. *Цвиттер-ионные жидкости* (Zwitterionic Liquids)

– соединения, содержащие в одной молекуле и положительный, и отрицательный заряды, но в целом электронейтральные. При определённых условиях они могут вести себя подобно ионным жидкостям.

Свойства:

- высокая полярность;
- способность образовывать сильные диполь-дипольные и ионные взаимодействия;
- часто – хорошая растворимость в воде;
- некоторые из них имеют низкие температуры плавления и могут быть жидкими при комнатной температуре.

В отличие от протонных (PIL) и апротонных (AIL) ионных жидкостей, цвиттер-ионы – отдельные молекулы с разделёнными зарядами, а не пары,

состоящие из отдельных ионов. Их поведение и свойства могут существенно отличаться.

Для электрохимических применений используются все 3 вида ИЖ (рис. 1.17).

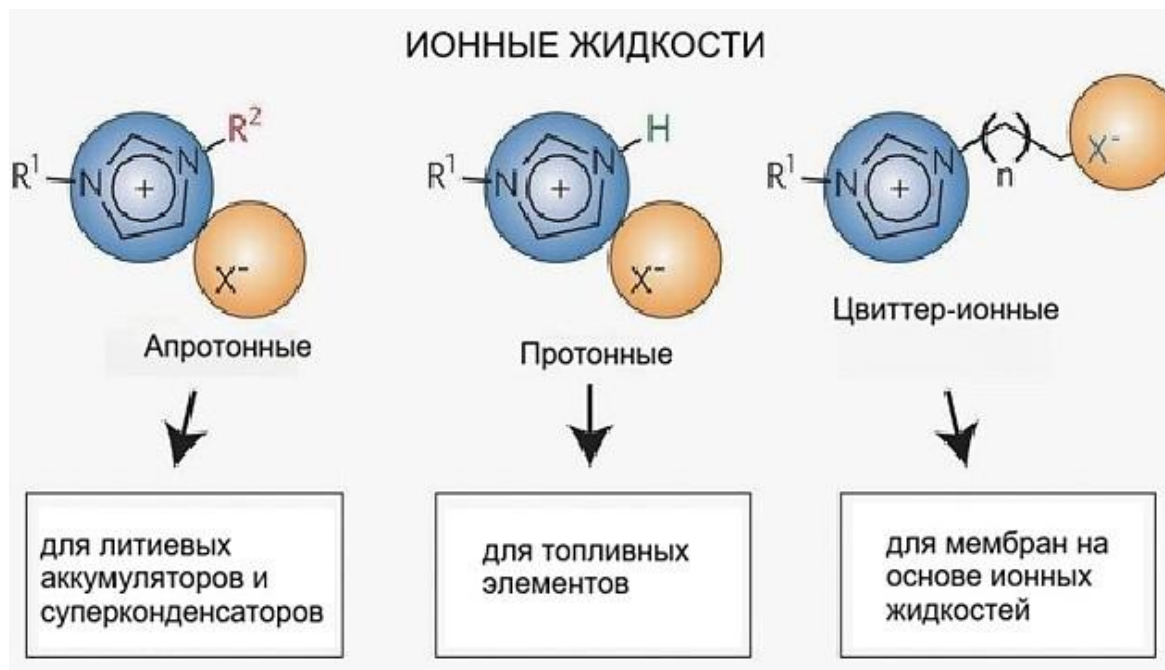


Рис.1. 17. Применение ИЖ разных видов для электрохимических приложений [177]

Итак, ионные жидкости представляют собой органические соли с очень низкой температурой плавления (обычно $<25^\circ\text{C}$). Они объединяют полезные свойства молекулярных жидкостей и высокотемпературных расплавленных солей с их собственными уникальными характеристиками.

Структуры апротонных ИЖ, используемых в электролитах [178-181], состоящие из органических катионов и неорганических анионов, приведены на рис.1.18.

Таблица 1.4

Виды ионных жидкостей, свойства, характеристики, применение.

Параметр	Протонные (PILs)	Апротонные (AILs)	Цвиттер-ионные
Способ образования ионов	Перенос протона (кислота + основание)	Ионный обмен, алкилирование	Внутримолекулярное разделение зарядов
Типичный катион	Протонированный амин/пиридин ($[RNH_3]^+$)	Органический (имидазолий, аммоний)	Часть молекулы с положительным зарядом ($-NR_3^+$)
Типичный анион	Сопряжённое основание (CH_3COO^- , NO_3^-)	Комплексный (PF_6^- , NTf_2^-)	Часть молекулы с отрицательным зарядом ($-SO_3^-$, $-COO^-$)
Синтез	Простой, дешёвый	Более сложный, многостадийный	Синтез целевой молекулы
Летучесть	Очень низкая	Очень низкая	Низкая
Протонная проводимость	Высокая	Низкая	Зависит от структуры
Химическая стабильность	Умеренная (возможен гидролиз)	Высокая	Высокая
Пример	Ацетат триэтиламония	$[BMIM][PF_6]$	Сульфобетаин

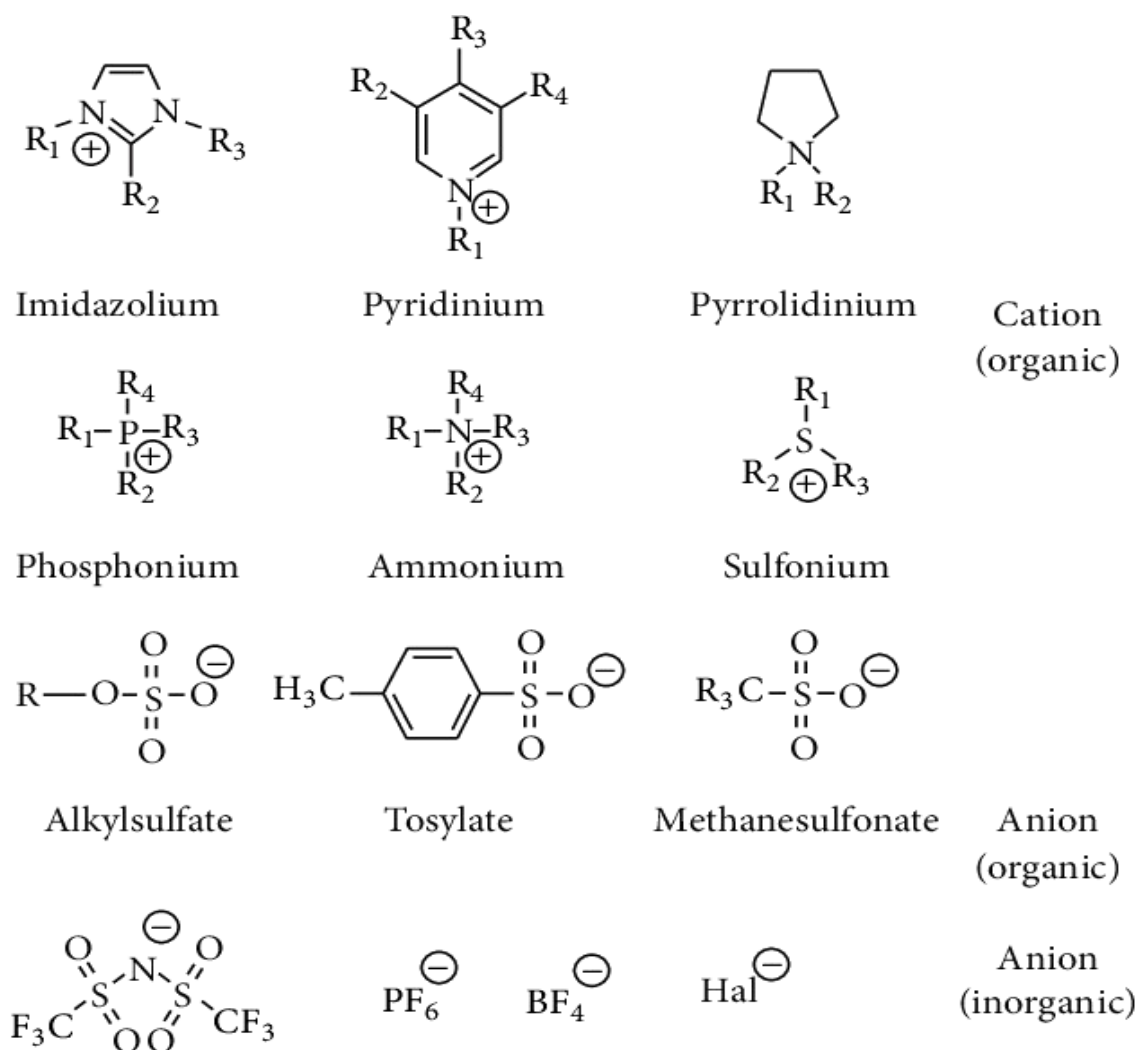


Рис. 1.18. Структуры органических катионов и неорганических анионов ионных жидкостей, используемых в электролитах

При введении ИЖ в различные полимерные матрицы, такие как поливинилиденфторид (ПВДФ), его сополимер с гексафторпропиленом (ПВДФ-ГФП), поли(метилметакрилат) (ПММА), поли(этиленоксид) (ПЭО), поли(акрилонитрил) (ПАН), диакрилат полиэтиленгликоля (ПЭГДА) и т. д., могут образовывать гель-электролиты за счет пластификации полимера [182-183] (рис. 1.19).

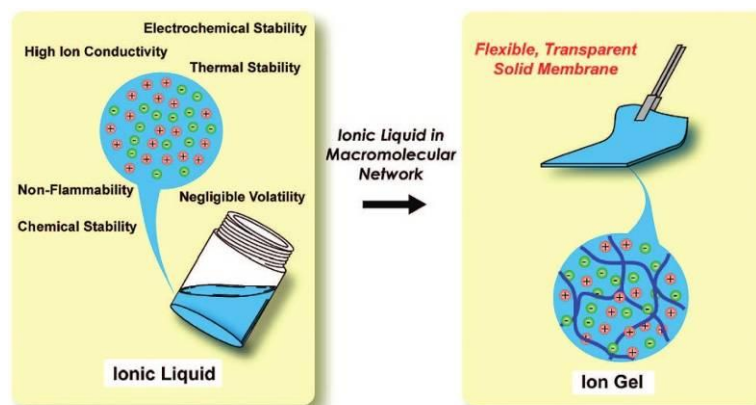


Рис. 1.19. Схема получения полимерного электролита на основе ионной жидкости [184]

Для получения стабильного полимерного электролита важно разработать технологию синтеза ПГЭ на основе ионной жидкости. При получении полимерных электролитов на основе ионных жидкостей в основном применяются методы горячей прессовки и литья из раствора с последующим удалением растворителя. Однако получение сетчатых полимерных электролитов с ИЖ, синтезированных методом радикальной полимеризации, исследовано мало.

Авторами статьи [185] был получен квазитвердотельный ПГЭ с сетчатой матрицей на основе ПЭГДА, модифицированный путем введения ионной жидкости 1-винил-3-бутилимидазолиум бис(трифторметилсульфони)имида и 1-цианопропил-3-винилимидазол бис(трифторметан)сульфонимида, посредством термической полимеризации *in situ*. В качестве жидкого электролита в этой системе использовали 1M LiPF₆ в ЭК/ДМК/ЭМК (1:1:1 по объему). Электрохимическое окно стабильности такого ПГЭ доходило до 5 В за счет введения ионной жидкости с сильной электроноакцепторной цианогруппой, обладающей хорошей устойчивостью к анодному окислению при высоком напряжении, а ионная проводимость достигла порядка 4.97 мСм/см при комнатной температуре, транспорт ионов лития – 0.69. Кроме того, потеря массы ПГЭ на основе ПЭГДА, модифицированного ионной жидкостью, замедляется со 100 до 200 °С, что указывает на то, что добавление функциональной имидазолиевой ионной жидкости, содержащей цианогруппы, может эффективно

улучшить термическую стабильность и безопасность ПЭГ на основе ПЭГДА. Для подтверждения этого эффекта был проведен тест на горение, а именно оценка длительности горения ватных тампонов, пропитанных ПГЭ на основе чистого ПЭГДА и ПГЭ с матрицей на основе ПЭГДА, модифицированного ИЖ (рис. 1.20).

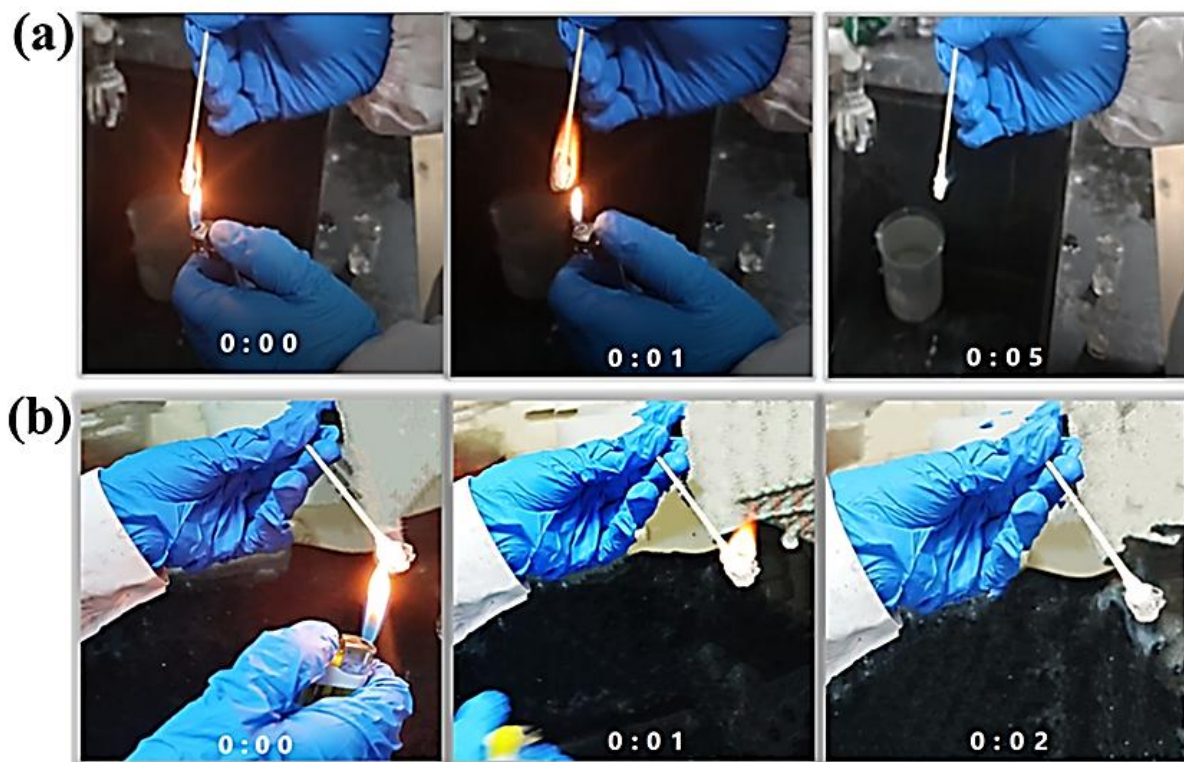


Рис. 1.20. Испытание на горение ватных тампонов, пропитанных ПГЭ на основе: чистого ПЭГДА (a) и ПЭГДА-ИЖ (b)

Показано, что ватные тампоны, пропитанные ПГЭ на основе ПЭГДА-ИЖ, могут автоматически затухать в течение 2 секунд после воспламенения, в то время как в случае ватного тампона, пропитанного ПГЭ на основе чистого ПЭГДА горение может продолжаться 5 секунд после воспламенения. Это указывает на то, что ПГЭ на основе ПЭГДА с введением ИЖ обладает лучшей огнестойкостью.

Высоковольтные литий-ионные элементы $\text{LiCoO}_2|\text{ПГЭ}|\text{Li}$ с напряжением 4.6 В показали достойные циклические свойства (свыше 100 циклов) и высокую скорость заряда/разряда при комнатной температуре.

ИЖ, введенные в различные полимерные матрицы, такие как поливинилиденфторид, его сополимер с гексафторпропиленом, полиэтиленоксид и т. д., способны образовывать гель-электролиты за счет пластификации полимера и полученные таким образом электролиты обладают улучшенными термическими и механическими свойствами [186]. Несмотря на эти преимущества, введение ИЖ имеет недостатки: низкие числа переноса для катиона Li^+ из-за конкурентного ионного транспорта [187]. Для создания электролитов для литиевых аккумуляторов необходимо устранить эту проблему. Как правило, для ее решения в ПГЭ добавляются различные органические растворители для большей пластификации полимерной основы. Кроме того, для уменьшения межфазного сопротивления и улучшения электрохимических характеристик электролитов с содержанием ионной жидкости добавляются диглимы и тетраглимы, обладающие большей термической и электрохимической стабильностью, чем обычные апротонные растворители. Наличие донорных эфирных атомов кислорода в структуре олигоэфиров (глимов) обуславливает их высокую координационную способность и эффективную сольватацию катиона лития, что может привести к улучшению ионного транспорта катиона лития по сравнению с обычными карбонатными растворителями [188-189].

Несмотря на значительный интерес к полимерным электролитам, механизмы ионного транспорта в них еще недостаточно изучены. Для выявления механизма транспорта необходимо исследовать подвижность катионов в различных пространственных масштабах. Ядерная спиновая релаксация и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) являются очень привлекательными методами для описания молекулярной и ионной подвижности в полимерных электролитах [190-191].

В работе [192], исследовали ПГЭ на основе ПММА с введением ИЖ и установили, что метод ЯМР позволил исследовать локальную структуру и взаимодействия на молекулярном уровне между ионами и полимером в гелевых

электролитах, особенно для образцов с более высоким содержанием ПММА (≥ 25 мас.%).

Авторы исследования [193] утверждают, что перенос заряда в ионных жидкостях представляет огромный интерес для химических источников тока, но при этом является весьма сложным процессом, включающим перенос ионных пар, заряженных кластеров и отдельных ионов. Молекулярное понимание этого процесса затруднено из-за того, что вклад катионов, анионов и кластеров в проводимость неизвестен. В этой статье исследователи используют метод электрофоретического ЯМР для определения электрофоретической подвижности катионов и анионов в семи различных ионных жидкостях. Впервые определены значения подвижности в диапазоне до 10^{-10} м²/В с. Коэффициент ионного переноса, то есть доля вклада того или иного иона в общую проводимость, сильно зависит от структуры катионов и анионов, и его значения показывают, что структурно очень похожие ионные жидкости могут иметь проводимость, в которой преобладают катионы или анионы. Например, коэффициент ионного переноса катионов варьируется от 0.40 до 0.58 (40-58%).

При пластификации полимерных матриц ионными жидкостями происходит улучшение термических и механических свойств ПЭ [194], что является очень важным фактором для применения их в качестве компонентов электролитов для литиевых аккумуляторов [187], где происходит конкурирующий ионный транспорт катионов лития и катионов ИЖ, следовательно, реализуются очень низкие числа переноса по катионам Li⁺ [195-187], что оказывает сильное влияние на электрохимические процессы.

Одним из решений данной проблемы является введение наночастиц (SiO₂, TiO₂, и т.д.), поверхность которых участвует в координации ионов [149-196].

1.3.4. ПГЭ на основе ионных жидкостей и неорганических наночастиц

В современном мире индустрий источников тока начали появляться работы по применению электролитных систем на основе ИЖ и наночастиц в ЛИА и

других устройствах [197]. Такая система с нанокompозитами и ионными жидкостями представляет собой новый тип электролитной системы [198].

Для улучшения таких свойств, как термические, механические, проводящие свойства, в полимер вводят нанонаполнители в основном из оксидов металлов.

Самые распространенные из таких работ связаны с созданием электролитных систем на основе ионных жидкостей и наночастиц (НЧ), таких как SiO_2 [199- 203], TiO_2 [204- 207], ZrO_2 [198], Al_2O_3 [208], а также $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [209], CaCO_3 [210] и т.д. Но сильная агломерация этих нанонаполнителей является проблемой, которая затрудняет их применение. Таким образом, важно улучшать совместимость между полимерной матрицей и нанонаполнителями из оксидов металлов путем модификации ионной жидкостью.

Взаимодействие наночастиц с ионной жидкостью

В обзорной работе [211] было показано, что ИЖ используются в качестве дисперсионной среды для синтеза наночастиц, а также для функционализации их поверхности. Гибридные системы с ионной жидкостью и наночастицами обладают комбинированным эффектом нескольких межмолекулярных взаимодействий между их компонентами, включая электростатическую, структурную, стерическую, а также большую роль играют водородные связи. Различные самоорганизующиеся структуры на основе наночастиц в ионных жидкостях возникают в результате баланса этих межмолекулярных взаимодействий. Структуры эмульсий из наночастиц, стабилизированных ионными жидкостями, обладают свойствами, как ионных жидкостей, так и наночастиц, что делает их полезными в качестве новых материалов, особенно в электрохимии.

Ионы или ионные кластеры притягиваются к поверхности наночастиц благодаря электростатическим силам [212]. Катионы ионной жидкости притягиваются к поверхности отрицательно заряженной наночастицы, образуя положительный ионный слой, а затем противоионы образуют второй слой на поверхности наночастицы за счет электростатического притяжения (рис. 1.21).

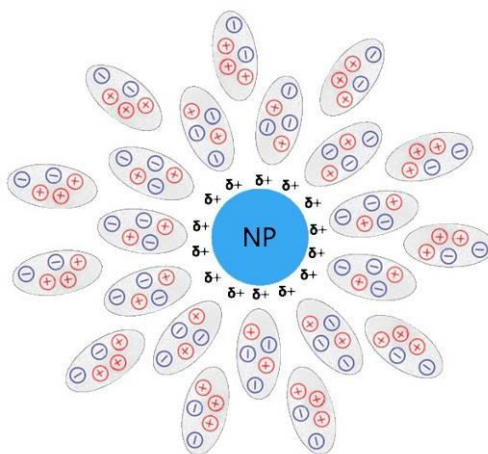


Рис.1.21. Схематическое изображение ионных кластеров, окружающих наночастицы

В работе [213] показаны главные параметры для получения стабильных коллоидов на основе ионных жидкостей (рис. 1.22).

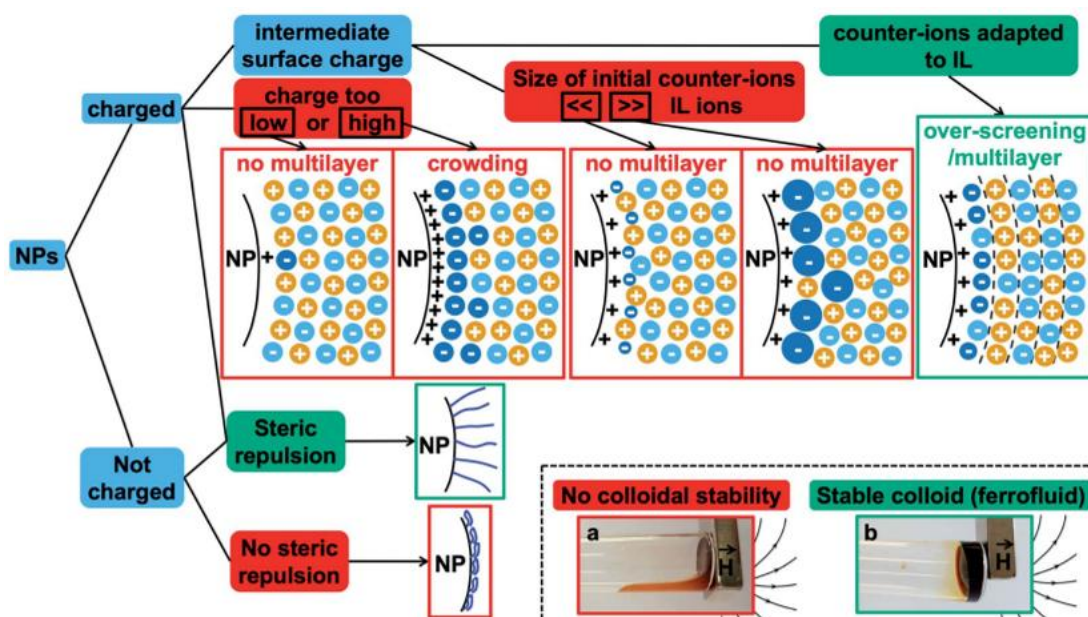


Рис.1.22. Взаимодействие заряженных и нейтральных наночастиц (NP) с ионной жидкостью (IL)

Красный (темный) цвет обозначает условия, приводящие к нестабильности системы. Зеленый (светлый) цвет – условия, ведущие к стабильным дисперсиям. На диаграммах показаны разные упорядочения ионов вблизи границы заряженного твердого тела в случае положительного структурного заряда

наночастицы: темно-синие ионы - начальные противоионы наночастиц, светло-голубые ионы – противоионы из ионной жидкости, а желтые ионы являются коионами ионной жидкости. На фотографиях (рис. 1.22) показаны две ситуации: справа от трубки магнит улавливает жидкость, когда получается устойчивая коллоидная суспензия при движении наночастиц вместе с жидкостью (б). Напротив, магнит улавливает наночастицы только тогда, когда коллоидная стабильность не достигается, и растворитель распределяется по дну пробирки (а).

Эти наблюдения говорят о коллоидной стабильности. Во-первых, если наночастица не имеет структурного заряда до внесения в ионную жидкость, дисперсия не будет образовываться ни в какой ионной жидкости. Действительно, нет никакого импульса, из которого может возникнуть упорядоченная многослойная структура. Когда эта структура отсутствует, не возникает явления, которое могло бы вызвать какой-либо эффект отталкивания между наночастицами, и поэтому наблюдается коагуляция диспергированных наночастиц и их осаждение.

Незаряженные наночастицы без покрытий не могут быть непосредственно диспергированы в этих ионных жидкостях. Однако введение стерического отталкивания от адсорбированных полимеров или других молекул может привести к получению стабильных коллоидных дисперсий, а этот метод стабилизации здесь не анализировался. Напротив, непокрытые заряженные наночастицы могут быть диспергированы благодаря пространственно колеблющейся многослойной структуре, образованной катионами и анионами ионной жидкости, которые могут преодолевать вклад притяжения во взаимодействие между частицами. Эффективность отталкивания зависит от площади поверхности, занятой противоионом одной наночастицы, по сравнению с площадью, занимаемой одним поверхностным зарядом непокрытой наночастицы. Отношение должно быть между нулем и единицей, чтобы создать слой между твердой поверхностью и объемной ионной жидкостью. Схемы заряженных слоев на рис. 1.23 показывают, что структурный поверхностный

заряд не должен быть слишком низким (отсутствие расслоения ионной жидкости) или слишком высоким (скопление ионной жидкости), чтобы вызвать соответствующее расслоение ионов вокруг наночастицы.

В работе [214] показана критическая роль сольватационных сил в диспергировании и стабилизации наночастиц и коллоидов в ИЖ тетрафторборате 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIBF_4).

Стабильные суспензии наночастиц SiO_2 с содержанием твердых веществ более 60 мас. % получают путем химической функционализации поверхности частиц фторированным спиртом. Сольватационные слои размером около 5 нм при комнатной температуре измеряются несколькими методами, и считается, что они инициируются водородными связями между анионом BF_4^- и фторированной группой на поверхностном покрытии. Индуцирование структурированных сольватных слоев на поверхности частиц посредством водородных связей продемонстрировано как метод стабилизации частиц в ионной жидкости.

В этом исследовании представлены первые прямые измерения степени образования этих сольватных слоев вокруг наночастиц в ионной жидкости BMIBF_4 с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), реологии, динамического рассеяния света (DLS) и малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) (рис. 1.23).

В верхнем левом углу (серый квадратик) (рис. 1.23) на изображении ПЭМ видны наночастицы диоксида кремния, покрытые фторуглеродом, диспергированные в BMIBF_4 .

Процедура синтеза покрытия фторуглеродом поверхности наночастицы кремнезема не влияют на форму ядра наночастиц SiO_2 или на его размер. На рис. 1.23 показана дисперсия частиц при прямом наблюдении с использованием ПЭМ *in situ*, которая возможна в среде ионной жидкости, несмотря на условия высокого вакуума и облучение электронным пучком камеры электронного микроскопа. Более низкое разрешение изображения в ионной жидкости частично обусловлено броуновским движением частиц и возможным течением дисперсии по сетке во время формирования изображения.

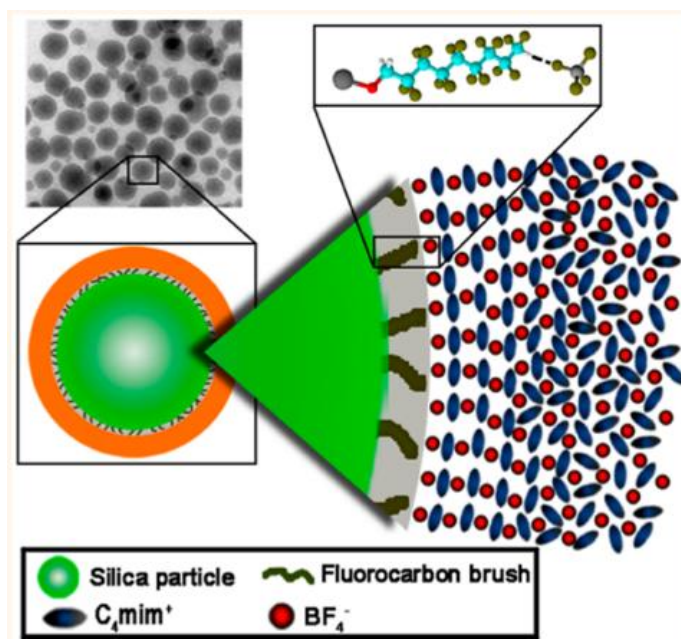


Рис. 1.23. Схематическое изображение наночастиц SiO_2 , покрытых фторуглеродом, стабилизированных сольватными слоями ионной жидкости, где $\text{BMI}^+ = [\text{C}_4\text{mim}]$

Молекулярный дизайн поверхностного покрытия для индуцирования специфических молекулярных взаимодействий между поверхностью частицы и ионной жидкостью с целью локального специфического структурирования растворителя продемонстрирован как метод создания спонтанной дисперсии и стабилизации наночастиц (НЧ), которые иначе не могут быть диспергированы в ионных жидкостях. Образовавшиеся сольватные слои придают коллоидную стабильность, но также приводят к увеличению эффективных объемных долей в растворе. Наличие дисперсионных сил и сольватного слоя, в конечном счете, ограничивает общую концентрацию частиц, диспергируемых в ионных жидкостях. В данной работе успешно диспергировали эти частицы до 61 мас.%, что соответствует 45 об.%.

На основе НЧ–ИЖ могут быть получены разные виды дисперсных материалов, а именно, коллоидные гели и коллоидные стекла. Коллоидный гель достигается за счет того, что дисперсная фаза образует структуру взаимосвязанной сетки [215], а коллоидное стекло, когда диспергированные НЧ

с высокой концентрацией удерживаются от перемещения соседними наночастицами за счет «эффекта клетки» (рис. 1.24).

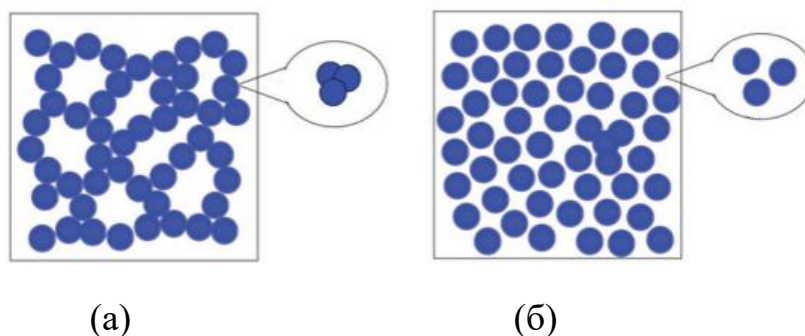


Рис. 1.24. Схемы коллоидного геля (а) и коллоидного стекла (б)

Из рис. 1.24 видно, что в коллоидных гелях (слева) диспергированные наночастицы соприкасаются друг с другом, образуя взаимосвязанную сетчатую структуру. В коллоидных стеклах (справа) концентрированные диспергированные наночастицы очень близко подходят друг к другу без столкновения, следовательно, наночастицы захватываются в клетках соседними наночастицами.

Кроме электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий в коллоидных системах на основе ионной жидкости нужно еще учитывать водородные связи. Некоторые ИЖ имеют сильные водородные связи для образования надмолекулярных структур [216-218]. В таких ИЖ катионы содержат один или несколько доноров протонов, которые могут образовывать водородные связи по типу $X-HY$ с галогенсодержащими анионами, например, BF_4^- и PF_6^- . Некоторые наночастицы имеют на своей поверхности гидроксидные и/или оксигруппы, например, наночастицы кремнезема имеют силанольные группы ($-Si-OH$), которые также могут образовывать водородные связи с ИЖ [219]. Водородная связь катион–анион и водородная связь НЧ–ИЖ конкурируют друг с другом и способствуют стабилизации наночастиц в ионных жидкостях, как показано на рис. 1.25 [220-222].

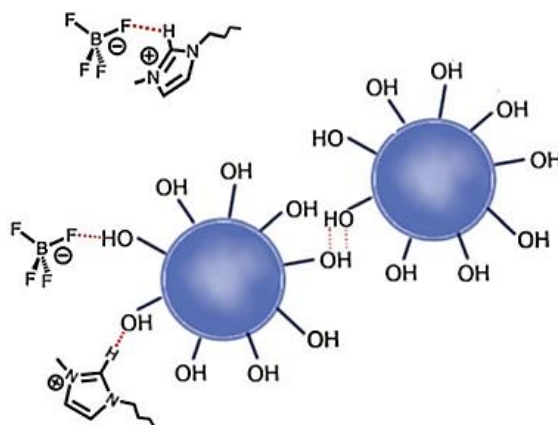


Рис. 1.25. Водородные связи, образованные между поверхностными гидроксильными группами наночастицы и ионами ионной жидкости, а также между катионами и анионами ИЖ

Для широко применяемых ИЖ типа 1-алкил-3-метилимидазолия, водородные связи могут образовываться с атомами углерода C2, C4 и C5 на имидазолии, особенно в наиболее кислом положении C2 (рис. 1.26) [223].

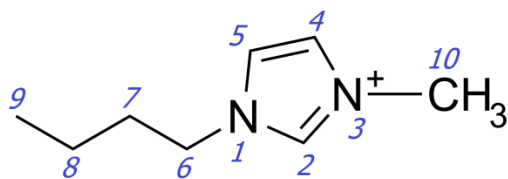


Рис. 1.26. Химическая структура катиона 1-бутил-3-метилимидазолия

Водородные связи, которые образуются между поверхностью наночастиц и катионами и анионами ИЖ, вероятно, будут конкурировать друг с другом в гибридных системах наночастица–ионная жидкость. Теоретически, чем выше кислотность и основность атомов водородной связи, тем прочнее будет водородная связь. Прочность и длина водородных связей, как и других химических связей с фундаментальными частотами колебаний порядка кТ, чувствительны к температуре и давлению окружающей среды [224]. Поскольку водородная связь является направленной, стерическая конфигурация, такая как объемная сторона цепи, может препятствовать образованию водородной связи.

Различие в полярности и надмолекулярная структура, связанная с водородными связями, с катионными и анионными агрегатами порождает микрогетерогенность в ионных жидкостях [225-226]. Полуорганизованная наноструктура на основе ионной жидкости, выходящая за пределы двойного электростатического слоя, также приводит к возникновению стерических сил, стабилизирующих внедренные наночастицы.

Большую роль на стерические силы между наночастицами оказывает температура. В работе [227] было обнаружено, при комнатной температуре коллоидная суспензия наночастиц диоксида кремния, привитых полибензилметакрилатом (ПБзМА), очень стабильна, а привитые цепи ПБзМА вытягиваются в среде 1-этил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имида (EMIM TFSI), обеспечивая сильную стерическую стабилизацию. Однако, при более высокой температуре (120 °C) привитой ПБзМА не может растворяться в этой ИЖ, что приводит к агрегации, как показано на рис. 1.27.

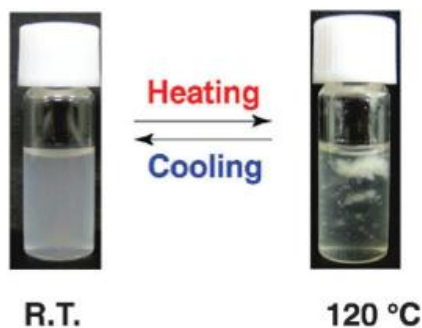


Рис. 1.27. Фото коллоидных наночастиц SiO_2 , привитых 1 мас.% ПБзМА, в суспензии EMIM TFSI при комнатной температуре (слева) и при 120 °C (справа)

Из рис. 1.27 видно, что при комнатной температуре наночастицы остаются устойчиво диспергированными в ИЖ, а при 120 °C наблюдается фазовое расслоение.

Химическое связывание наночастиц с ионными жидкостями также изменяет физико-химические свойства ИЖ. Авторы работы [228-194] сообщают, что

ионные жидкости на основе имидазолия, иммобилизованные на поверхности наночастиц SiO_x (рис. 1.28), имеют более низкие температуры плавления по сравнению с объемными ионными жидкостями, что в основном связано с межфазным взаимодействием между наночастицами и образованием межмолекулярных водородных связей между анионами ионных жидкостей и силанольными группами на поверхности наночастиц SiO_x .

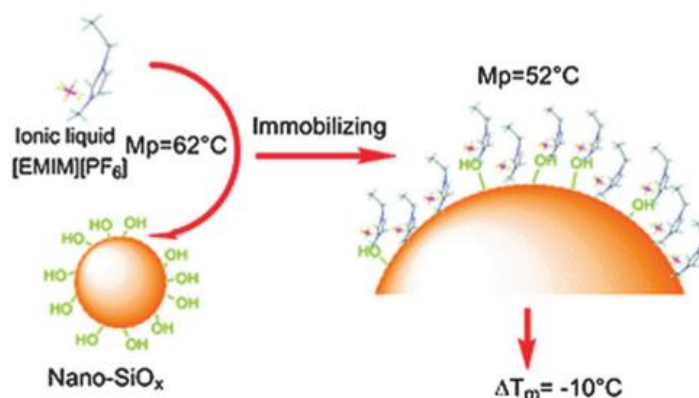


Рис. 1.28. Схема ионной жидкости $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$, иммобилизованной на поверхности SiO_x

Благодаря межфазным взаимодействиям (ван-дер-ваальсовым) между иммобилизованными ионными жидкостями и наночастицами SiO_x уменьшается подвижность катионов ионных жидкостей вблизи поверхности наночастиц, что удерживает катионы в более высоком энтропийном состоянии, что приводит к снижению температуры плавления. Высокая степень конформационного упорядочения ионных жидкостей на поверхности наночастиц SiO_x была достигнута за счет ограниченных степеней свободы катиона диалкилимидазолия за счет химической связи между ионной жидкостью и поверхностью наночастиц.

Взаимодействие наночастиц с ионными жидкостями и полимером

Сочетание свойств неорганических наполнителей, связанных с высокой термической стабильностью, химической инертностью, различными сочетаниями диэлектрических свойств и органических электролитов, характеризующихся, помимо высокой ионной проводимости, низким давлением паров, высокой термической стабильностью, способностью к сольватации –

является основой для разработки новых типов их функциональных материалов, например, нанокомпозитных полимерных электролитов [229].

При добавлении небольшого количества полимера к дисперсии наночастиц и ионной жидкости поверхность наночастицы частично покрывается полимером, где полимерные клубки простираются от поверхности одной частицы к другой и вступают в межмолекулярные взаимодействия. При этом полимеры могут функционировать как мостики между наночастицами (рис. 1.29а). При добавлении в эту систему избытка полимера, полимеры могут полностью покрывать поверхность наночастиц, образуя адсорбированный полимерный слой (рис. 1.29б) [230].

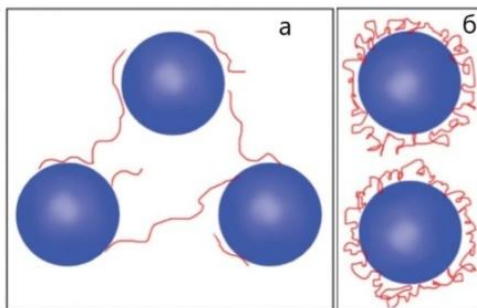


Рис. 1.29. Взаимодействие полимеров с наночастицами в среде ионной жидкости

Стерические отталкивания, возникающие от адсорбированных полимерных слоев соседних наночастиц, «отталкивают» наночастицы друг от друга. Для того чтобы стабилизировать дисперсию наночастиц прививают полимер к наночастице или сшивают олигомер *in situ* в трехмерную сетчатую структуру в среде ИЖ вместе с наночастицами (рис. 1.30).

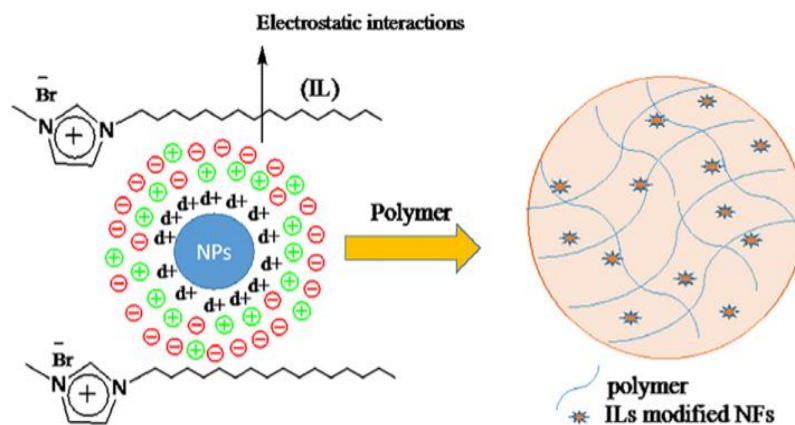


Рис. 1.30. Схема электростатического взаимодействия в ионогелях и в трехмерной сшитой матрице полимера

Нанокмозиты с ИЖ для литиевых источников тока

В последние годы в связи с усилением технологических применений уделяется большое внимание созданию гибридных материалов на основе ионных жидкостей в связи с их свойствами, связанными не только с термической стабильностью, негорючестью и незначительным давлением паров, но и в сочетании с высоким окном электрохимической стабильности и высокой ионной проводимостью.

Ионогели на полимерной основе удерживаются вместе за счет комбинированного эффекта многочисленных возможных межмолекулярных взаимодействий, включая электростатические, ван-дер-ваальсовы, структурные, стерические и водородные связи, которые были рассмотрены выше. Следовательно, сложное химико-механическое взаимодействие между полимерной сеткой и ионной жидкостью может придать замечательные свойства для разработки ионогелей для универсального применения. Кроме того, для дальнейшего повышения совместимости ИЖ с полимерами используют нанонаполнители, которые могут играть роль пластификатора для преодоления пластифицирующего эффекта ИЖ [231].

В обзоре [232] показан прогресс и последние достижения в области создания полимерных электролитов, содержащих наноразмерные

неорганические материалы, уделяя должное внимание роли неорганических фаз в физико-химических свойствах электролитов. Подчеркивается сдвиг парадигмы от композитных полимерных электролитов (полученных путем физического смешивания) к гибридным полимерным электролитам (полученных путем химической прививки).

Физическое смешивание наночастиц с матрицей реализуется в полимерном электролите, полученным литьем из раствора с последующим удалением инертного растворителя [233]. Здесь главное отличие – это создание пористой структуры за счет диспергирования нанонаполнителя. Это приводит к увеличению поглощающей способности пластификатора для уменьшения утечки и реакционной способности, а также к повышению безопасности.

Так, в работах [194-234] были получены нанокомпозитные полимерные гель-электролиты на основе коммерчески доступного ПВДФ-ГФП с введением ИЖ, функционализированных наночастицами SiO_2 , ZnS и т.д. Увеличение содержания наночастиц постепенно улучшает пористость и способность мембраны удерживать органический апротонный растворитель. Оптимизированная полимерная матрица с пористостью 64% демонстрировала высокую способность поглощать электролит порядка 89%, в результате чего образуется огнестойкий электролит, обладающий приемлемой ионной проводимостью 3.3 мС/см при температуре окружающей среды и числом переноса литий-ионов 0.62.

Другие авторы [235] продемонстрировали электролит на основе ПВДФ-ГФП, ИЖ бис(трифторметансульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия BMIM TFSI и LiTFSI (20 мас.%) с добавлением наночастиц SiO_2 . Полученные исходные пленки имели проводимость ($\sim 10^{-3}$ См/см) при комнатной температуре и электрохимическое окно стабильности (~ 3.3 – 3.5 В). При добавлении 60 мас.% ИЖ проводимость увеличилась до ~ 1.8 мСм/см, а при добавлении 2 мас.% SiO_2 до ~ 5.23 мСм/см при 30 °С. Испытания данной пленки в Li//LiFePO₄ аккумуляторе при комнатной температуре и значении тока 0.1С показали емкость 138 мА·ч/г, что является хорошим показателем.

В обзорной статье [236] приводятся разные методики получения нанокompозитных полимерных электролитов и пути модификации состава путем введения разных наночастиц с ИЖ в зависимости от полимерной матрицы. Такой подход позволил исследователям находить больше возможностей для достижения такого электролита с улучшенными комплексными свойствами, в том числе термостабильными (рис. 1.31). На рис. 1.31 приводится структура такого нанокompозитного полимерного электролита (слева) и свойства, которые необходимо изучить и улучшить (справа)

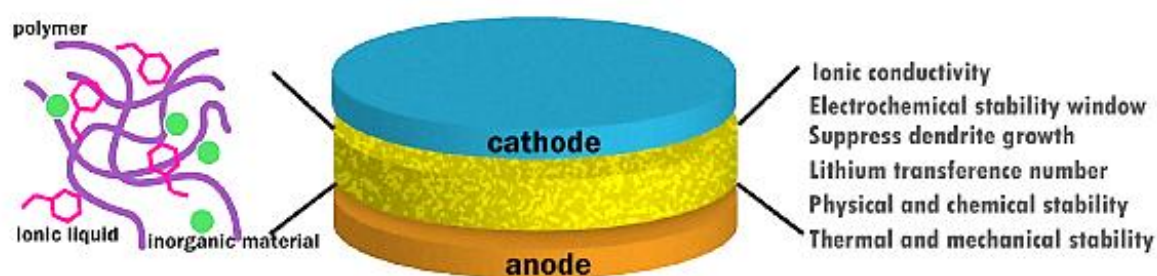


Рис. 1.31. Схема ячейки с НПЭ, содержащим сетчатую полимерную матрицу, ионную жидкость и неорганическую добавку (слева); а также ключевые свойства, которые необходимо изучить и улучшить (справа)

Присутствие ИЖ повышало термостабильность пленок до высоких температур, но для сборки твердотельных аккумуляторов с такими НПЭ возникает проблема высокого сопротивления на границе электрод/электролит.

Одним из подходов к решению этой проблемы является жидкофазная терапия, которая заключается во введении жидких органических электролитов на межфазную границу электрод/НПЭ для улучшения обратимости электродной реакции за счет пропитки пористых катодов, а поверхность Li-анода остается “сухой”. В литературе известны подходы для образования переходного слоя на границе с литием, где использовались карбонатные электролиты в качестве пленкообразующих добавок для образования слоя SEI на литии [237-238]. Известно и способы создания SEI путем предобработки Li-анода жидкими электролитами на основе ионных жидкостей [239-240].

Обработка межфазной границы осуществляется именно с помощью электролита LiTFSI, так как термическая реакционная способность, например, катодного материала Li_xC_6 в различных электролитах, как было установлено [241], находится в следующем порядке: $\text{LiFSI} > \text{LiTDI} > \text{LiTFSI} > \text{LiFTFSI} > \text{LiPF}_6$ и $\text{LiFSI} > \text{LiFTFSI} > \text{LiPF}_6 > \text{LiTFSI} > \text{LiTDI}$ с точки зрения температуры начала экзотермической реакции и общего количества выделяемого тепла, соответственно. В работе [242] так же отмечается преимущество использования соли LiTFSI в качестве компонента электролитов, модифицированных ионными жидкостями.

Другие авторы [243] так же отметили преимущественное использование соли LiTFSI из-за ее электрохимической стабильности, а также из-за того, что анион TFSI⁻ обладает нелокализованными электронами, что обеспечивает высокую транспортную/координационную способность катионов лития. Применение данной соли в качестве компонентов ПЭ с ИЖ является крайне удачным и представляет огромный потенциал из-за растущего интереса к полимерным электролитам с введением ионных жидкостей.

1.4. Виды катодных материалов

Катод является одним из основных компонентов ЛИТ и ЛИА, определяющий его емкость. Последние разработки в области катодных материалов сосредоточены на повышении плотности энергии, возможности повторного использования и безопасности, а также на снижении стоимости материалов.

Катоды можно разделить на 2 вида: неорганические и органические. Рассмотрим каждую из них.

Неорганические катоды

Наиболее часто используемые неорганические катоды (рис.1.32) в аккумуляторах представляют собой смешанные оксиды никеля, марганца, кобальта и лития $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC523, NMC622, NMC811 и т.д., где символы показывают первую букву обозначения переходного металла, а цифры

– соотношение переходных металлов), оксиды никеля-кобальта-алюминия-лития ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$, NCA) и литий-железо фосфат (LiFePO_4 , LFP) [244].

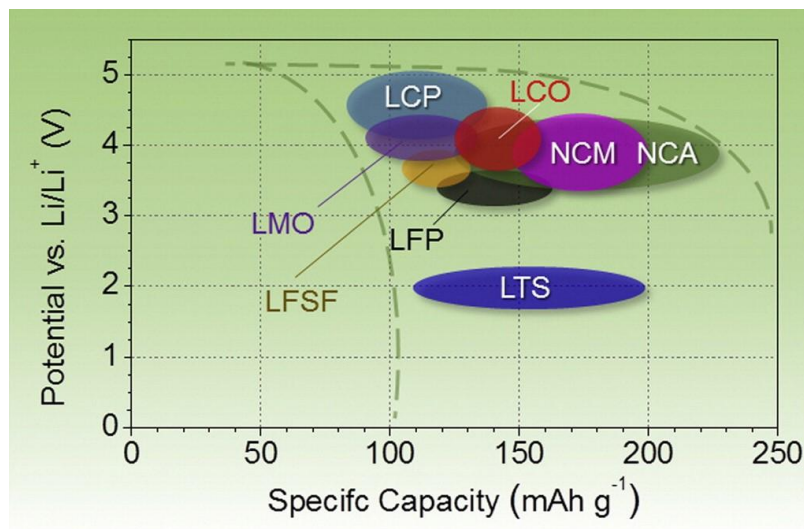


Рис. 1.32. Характеристики катодов: LCO – “lithium cobalt oxide”, LMO – “lithium manganese oxide”, NCM (NMC) – “nickel cobalt manganese oxide”, NCA – “nickel cobalt aluminum oxide”, LCP – “lithium cobalt phosphate”, LFP – “lithium iron phosphate”, LFSF – “lithium iron fluorosulfate”, and LTS – “lithium titanium sulfide” [245]

Количество исследовательских работ, посвященных разработке емких и стабильных материалов для литий-ионных аккумуляторов, постоянно растет [246].

Одними из первых катодов, с которым был создан коммерческий ЛИА, является LiCoO_2 , но из-за его высокой окислительной способности, приводящей к температурному разгону с последующим возгоранием и взрывом, от данного материала отказались. Кроме того, стоимость производства LiCoO_2 из-за его большого спроса резко возросла.

В настоящее время самыми распространенными коммерческими катодами являются NMC и LFP.

Катоды NMC имеют относительно высокую проводимость, поэтому поверхность катода, как правило, не покрывают углеродными материалами [247] в отличие от LFP (LiFePO_4), который без покрытия углеродом не работает.

Поэтому большая часть работ по данному материалу сосредоточена на способе синтеза совместно с углеродсодержащими добавками. Процесс углеродного покрытия обычно выполняют путем карбонизации различных углеродсодержащих предшественников при высоких температурах. Углеродный слой покрывает LFP, образуя структуру «ядро-оболочка» [248].

Материал LiFePO_4 со структурой оливина имеет несколько преимуществ: высокая безопасность, устойчивость к циклическим нагрузкам, экологичность, низкая стоимость. Но LFP имеет более низкое рабочее напряжение (около 3.2–3.3 В против ~3.6–3.7 В у NMC/LCO), из-за чего удельная энергия ниже. Зато LFP отличается исключительной термической стабильностью, долговечностью (тысячи циклов) и безопасностью. Активно используется в электротранспорте с упором на ресурс, в стационарных накопителях, виловых погрузчиках и т. п.

Органические катоды

Применение органических катодных материалов открывает новые возможности для создания высокоэффективных источников тока [249]. Главным преимуществом органических соединений перед неорганическими является их химическое и структурное многообразие, обеспечивающее огромные возможности создания электрод-активных материалов [250].

Исторически использование органических электродных материалов для литиевых источников тока зародилось одновременно с концепцией неорганических соединений внедрения в качестве электродных материалов. Однако при коммерческом успехе неорганических катодов в конце 1980 годов в сочетании с технологическими трудностями развития проводящих полимерных катодных веществ, активность разработок по органическим электродным материалам существенно снизилась. Новый этап активного развития органических электродов, начинающийся около 10 лет назад, связан не только с высокой теоретической емкостью органических соединений ($> 400 \text{ мАч/г}$), но и их важными эксплуатационными характеристиками такими, как низкая

себестоимость за счет отсутствия дорогостоящих переходных металлов и возможность их экологически безопасной утилизации.

Дополнительным преимуществом является возможность модифицирования их молекулярных структур с целью регулирования удельной мощности и электрохимического потенциала органических катодных материалов. Помимо того, для электродов органической природы характерны такие свойства, как легкий вес и гибкость.

Наряду с преимуществами у применения органических материалов в качестве катодов есть проблемы. Во-первых, это низкая электронная проводимость, которая решается введением в состав катода большого количества проводящей сажи (40-50 мас%). Во-вторых, это растворение катода во время циклирования в органическом электролите, которое решается заменой «малых молекул» полимерами или счет закрепления органических молекул наночастицами. Так, добавление наночастиц SiO_2 решает три фундаментальные проблемы: подавляется растворение (вымывание) активных органических молекул в жидком электролите, создает жесткий трехмерный каркас для сохранения геометрии полимеров при интеркаляции катионов металлов и ускоряет диффузию ионов на межфазной границе.

Несмотря на очевидные преимущества, практическое применение органических катодных материалов сопряжено с рядом критических факторов [251]. К ключевым недостаткам относится низкая электронная проводимость, компенсируемая введением в структуру электрода значительного количества проводящей сажи (до 40–50 мас.%). Другой серьезной проблемой является растворение активной массы катода в органических электролитах в процессе циклирования. Данное затруднение нивелируется переходом от низкомолекулярных соединений к полимерным аналогам, а также гетерогенизацией (закреплением) органических молекул на неорганических носителях. В частности, модифицирование системы неорганическими наночастицами обеспечивает комплексный синергетический эффект: эффективно подавляется вымывание активных редокс-центров в жидкую фазу,

формируется жесткий трехмерный каркас, сохраняющий пространственную геометрию полимеров при интеркаляции катионов металлов, и существенно ускоряется диффузионный транспорт ионов на межфазной границе. Так, в работе [252] вводили наночастицы SiO_2 в катодный материал на основе полиимида с карбонильными группами, синтезированного из тетракарбоновой кислоты нафталендиимида (NDI, рис.1.34.), что позволило не только повысить стабильность разрядной емкости во время заряда-разряда, но и увеличить среднее напряжение ячейки и улучшить мощностные характеристики аккумулятора.

Органические катодные материалы можно разделить на n- и p-тип, а также биполярный, сочетающий в себе оба процесса (рис. 1.33). Это типы проводимости активного материала, которые определяют механизм переноса заряда и особенности работы электрода [253].

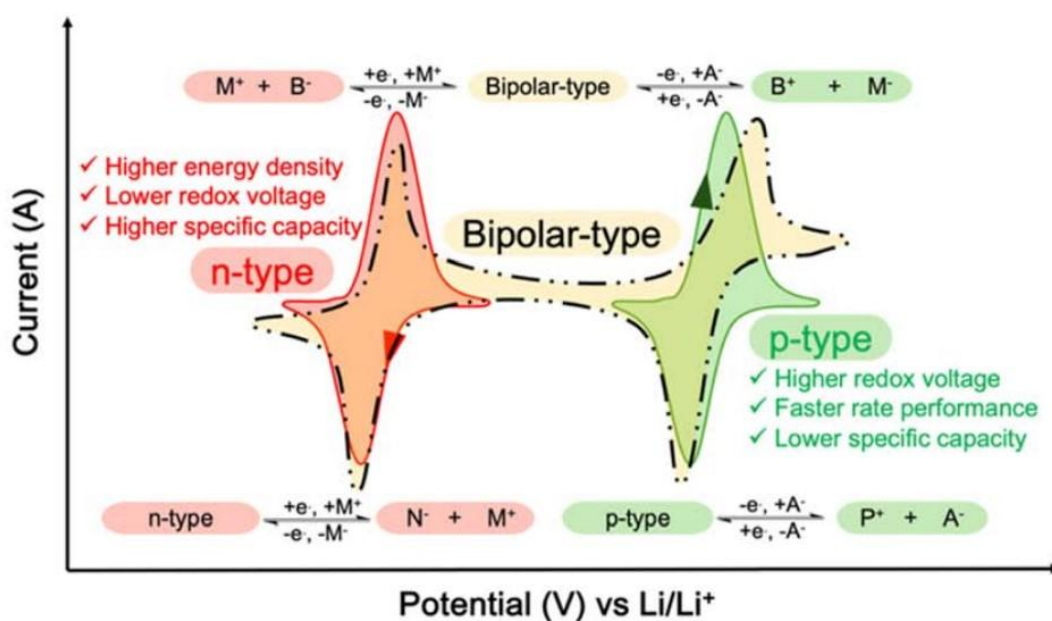


Рис. 1.33. Окислительно-восстановительное поведение органических молекул в электрохимических процессах [253]

n-тип: При заряде идет восстановление материала, а окисление при разряде. Для ЛИТ это часто соединения с электроноакцепторными фрагментами. Примеры: сопряженные карбонилы, хиноны, имида дикарбоновых кислот

(сопряженные амины, например, нафталиндиимид, перилендиимид), сопряженные тиоэфиры (рис.1.34).

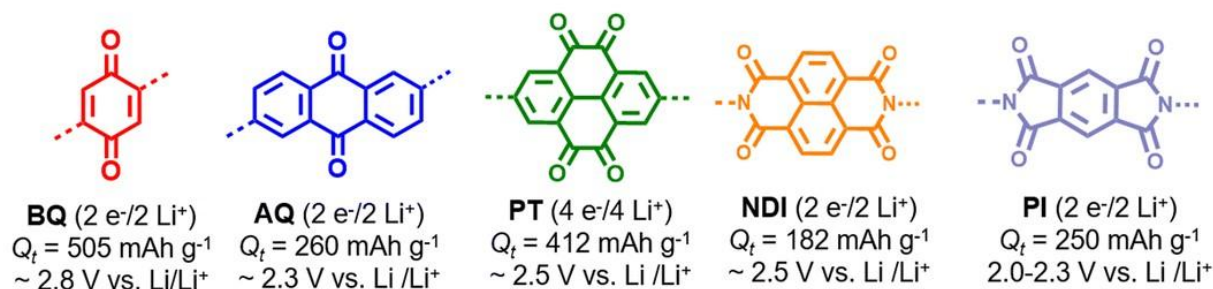


Рис. 1.34. Некоторые примеры структур катодов n-типа [254]

p-тип: при заряде аккумулятора катод окисляется, при разряде восстанавливается. В ЛИТ это обычно сопряжённые системы с низкой энергией ионизации. Примеры: полианилин, тиоэфиры и органодинисульфиды, некоторые органические радикалы (рис.1.35).

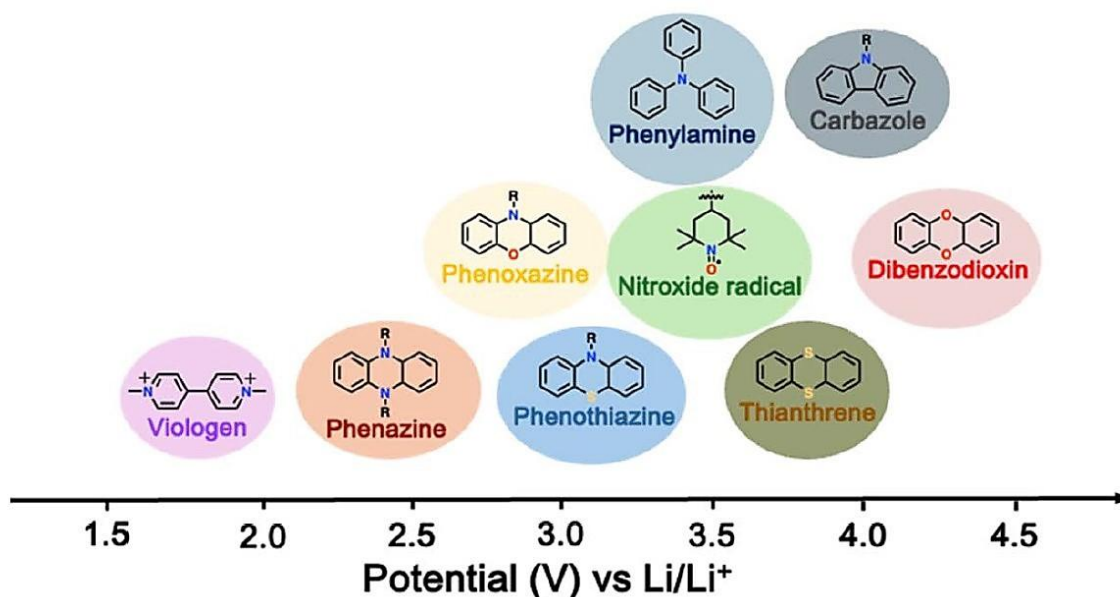


Рис. 1.35. Некоторые примеры структур катодов p-типа

Исходя из многообразия окислительно-восстановительных реакций (рис.1.33) и огромного количества органических структур, способных принимать участие в них, для выбора достойного кандидата в катодные материалы необходимо руководствоваться определенными требованиями к

электрохимическим характеристикам. Можно получить полностью органическую ячейку биполярного типа.

Ограничением внедрения органических катодов является стоимость и масштабируемость. При использовании полимеров (при получении путем многостадийного синтеза), требующих дефицитных или дорогостоящих легирующих компонентов, а также обладающих низкой технологичностью, могут возникнуть коммерческие барьеры. Сложности в обеспечении рентабельности производства и масштабирования технологических процессов ограничивают широкое внедрение таких материалов в производство литий-ионных аккумуляторов и других систем хранения энергии.

1.5. Выводы

В литературном обзоре рассмотрены четыре вида полимерных электролитов для литий-полимерных источников тока. Около 40 лет назад была выдвинута концепция замены жидкого органического электролита на полимерный в связи с его высокой реакционной способностью по отношению к металлическому литию. Около 30 лет назад нашли альтернативу самому литиевому аноду, а именно – углеродный материал, способный интеркалировать и деинтеркалировать ионы лития. Но как показало время, те же проблемы с побочными реакциями разложения жидкого электролита на поверхности электродов остались.

Сегодня поиск новых составов полимерных электролитов для литиевых и литий-ионных источников тока продолжается.

Целью данной диссертации является создание новых электролитных систем на основе различных сетчатых полимеров, модифицированных ионными жидкостями и добавками нанопорошков, обладающих высокой объемной проводимостью и низким сопротивлением переноса заряда на границе с отрицательным электродом.

Для решения задачи получения новых электролитов с улучшенными характеристиками и на основе анализа литературных данных целесообразно

объединить комплексные подходы, направленные на совершенствование электролитной системы и повышение обратимости процессов на границе электролит/литиевый электрод, в частности:

- 1) замена реакционноспособного жидкого аналога на полимерный электролит, что позволяет минимизировать побочные процессы разложения растворителя и увеличивает безопасность литиевых аккумуляторов;
- 2) использование олигомеров, образующих сетчатую матрицу при создании ПЭ, с целью улучшения способности электролита удерживать органические апротонные растворители – пластификаторы;
- 3) модификация полимерных электролитов путем введения в состав ионных жидкостей с целью улучшения термической стабильности, а также улучшения безопасности ПЭ, улучшая огнестойкость материала;
- 4) введение неорганических нанонаполнителей в качестве функциональных добавок, обеспечивающих рост ионной проводимости электролитов, улучшение механической прочности и снижение сопротивления переносу заряда на межфазной границе электрод/электролит.

Таким образом, для разработки нового состава необходим комплексный подход, опирающийся на изучение закономерностей влияния природы всех компонентов на физико-химические свойства всей электролитной системы, такие как проводимость, термическая и электрохимическая стабильность и др. Кроме того, необходимо принимать во внимание химическую и электрохимическую устойчивость каждого компонента к электродным материалам. И только на последнем этапе проверять эффективность работы электролитной системы в прототипе источника тока. Причем, необходимо испытать полученные электролиты, как с неорганическими, так и с органическими катодами (n- и p-типа).

ГЛАВА 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Компоненты полимерных электролитов и электродов

В работе использовали следующие вещества:

1. Метилметакрилат, диметакрилат триэтиленгликоля, метакриловая кислота, диметакрилат этиленгликоля, полиэфирдиакрилат на основе олигогидроксиэтилакрилата, диакрилат на основе полиэтиленгликоля, полиэтиленгликоль, поливинилидендифторид, сополимер поливинилидендифторида с гексафторпропиленом.
2. Соли лития: LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.
3. Органические растворители: гамма-бутиролактон, диглим, диметоксиэтан, 1,3-диоксолан, пропиленкарбонат, тетрагидрофуран, тетраглим, толуол, этиленкарбонат.
4. Ионные жидкости: 1-этил-3-метилимидазолий тетрафторборат (EMIBF_4), 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат (BMIBF_4).
5. Инициаторы: перекись бензоила, азобисизобутиронитрил.
6. Нанонаполнители: TiO_2 (60 нм, анатаз) пр-ва ФИЦ ПХФ и МХ РАН и TiO_2 (21 нм) марки Evonik Aeroxide P25; SiO_2 (7 нм, Аэросил 380).
7. Металлы: Li-фольга, Ni-сетка, Al-фольга.
8. Активные материалы электродов: Li-металл, LiFePO_4 , CF_x , литиевая соль производного тетраазапентацена, поли(фенилфеназин).

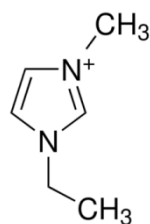
Поверхность металлического лития очень чувствительна к влаге и кислороду воздуха. Поэтому для получения надежных и воспроизводимых результатов все компоненты электролитов подвергались тщательной осушке и очистке. Использовались растворители и ионные жидкости с содержанием воды $< 0.005\%$.

LiClO_4 («Aldrich»), степень чистоты 99.99%. $T_{\text{пл}} = 236\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{всп}} = 106\text{ }^\circ\text{C}$.

LiBF_4 («Aldrich»), степень чистоты 99%. $T_{\text{пл}} = 296.5\text{ }^\circ\text{C}$.

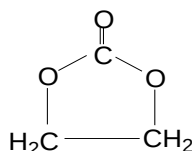
$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (бис(трифторметансульфонил)имид лития – LiTFSI), степень чистоты 99%, содержание воды $\leq 1\%$.

Тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия, EMIBF_4 («Aldrich»):



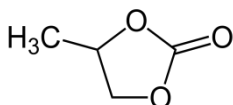
имел следующие характеристики: $\text{MM} = 198$ г/моль, BF_4^- $T_{\text{пл}} = -15$ °C, $T_{\text{кип}} \geq 350$ °C, плотность 1.294 г/см³, степень чистоты $\geq 98\%$.

Этиленкарбонат, ЭК («Aldrich»):



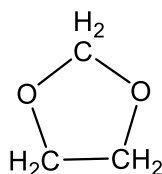
имел следующие характеристики: $\text{MM} = 88$ г/моль, $T_{\text{пл}} = 36$ °C, $T_{\text{кип}} = 248$ °C, $\eta^{40} = 1.86$ сП, степень чистоты 99%.

Пропиленкарбонат, ПК («Aldrich»):



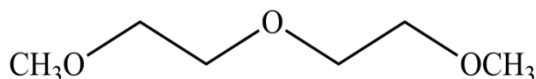
имел следующие характеристики: $\text{MM} = 102$ г/моль, $T_{\text{пл}} = -55$ °C, $T_{\text{кип}} = 240$ °C, плотность 1.06 г/см³, степень чистоты 99%.

1,3-диоксолан, ДОЛ («Aldrich»):



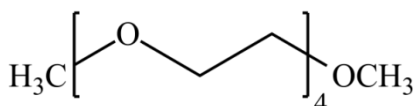
имел следующие характеристики: $\text{MM} = 74$ г/моль, $T_{\text{пл}} = -95$ °C, $T_{\text{кип}} = 78$ °C, плотность 1.06 г/см³, $\eta^{40} < 10$ мПа, степень чистоты 99%.

Диглим (бис(2-метоксиэтил)овый эфир), «AcrosOrganics»:



имел следующие характеристики: $\text{MM} = 134$ г/моль, $T_{\text{пл}} = -30$ °C, $T_{\text{кип}} = 275$ °C, плотность 0.937 г/см³, степень чистоты $\geq 99\%$.

Тетраглим (диметиловый эфир тетраэтиленгликоля), «SigmaAldrich»:



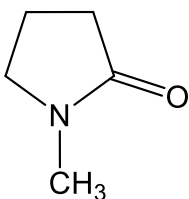
имел следующие характеристики: $MM = 222$ г/моль, $T_{пл} = -64$ °C, $T_{кип} = 161$ °C, плотность 1.02 г/см³, степень чистоты $\geq 99\%$.

Тетрагидрофуран, ТГФ («Aldrich»):



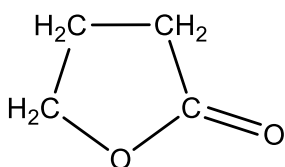
имел следующие характеристики: $MM = 72$ г/моль, $T_{пл} = -108$ °C, $T_{кип} = 66$ °C, плотность 0.89 г/см³, степень чистоты 99% .

N-метилпирролидон, НМП («Fluka»):



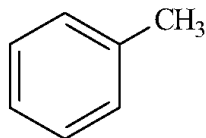
имел следующие характеристики: $MM = 99$ г/моль, $T_{пл} = -23$ °C, $T_{кип} = 202-204$ °C, $\eta^{20} = 1.7$ мПа·с, $d_4^{20} = 1.032$

Гамма-бутиролактон, ГБЛ («Aldrich»):



имел следующие характеристики: $MM = 86$ г/моль, $T_{пл} = -43.5$ °C, $T_{кип} = 204$ °C, $\eta^{20} = 1.75$ мПа·с, степень чистоты $>99\%$.

Толуол («Aldrich»):



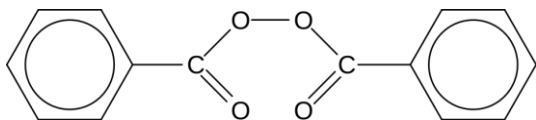
имел следующие характеристики: $MM = 92$ г/моль, $T_{пл} = -95$ °C, $T_{кип} = 110.6$ °C, плотность 0.87 г/см³, степень чистоты 99% .

Жидкие электролиты:

- 1) 1М раствор $LiBF_4$ в гамма-бутиролактоне.
- 2) 1М раствор $LiClO_4$ в пропиленкарбонате.
- 3) 1М $LiN(CF_3SO_2)_2$ (LiTFSI) в смеси 1,3-диоксолан/1,2-диметоксиэтан (ДОЛ/ДМЭ) (2:1 по объему).

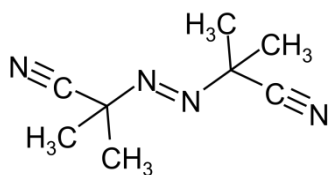
Содержание H_2O во всех электролитах составляло порядка 10^{-3} мас. %.

Перекись бензоила, ПБ («Aldrich»):



очищали перекристаллизацией из раствора метанола с последующей осушкой при комнатной температуре сначала на воздухе, потом в вакууме.

Азоизобисбутиронитрил, АИБН:

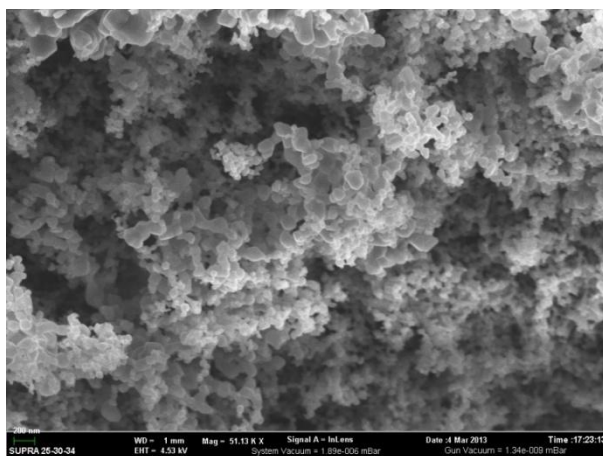


очищали перекристаллизацией из раствора метанола с последующей осушкой при комнатной температуре сначала на воздухе, потом в вакууме.

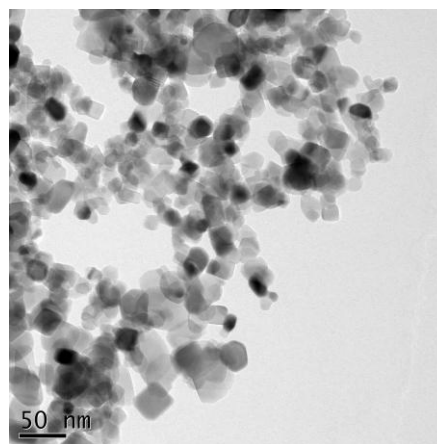
Диоксид титана, TiO₂ двух видов:

- пр-ва ФИЦ ПХФ и МХ РАН состава анатаз : рутил = 3 : 1, удельная поверхность 25.8 м²/г, средний размер частиц 60 нм, степень чистоты ≥98%;
- марки Evonik Aeroxide P25 («Aldrich») состава 76.3 мас.% анатаза, 10.6 мас.% рутила и 13.0 мас.% аморфной фазы [255], площадь поверхности по BET до 65 м²/г, средний размер частиц 21 нм, степень чистоты ≥99.5%. Сушили в термошкафу при 100 °С до постоянного веса.

На рис.2.1а представлена СЭМ-микрофотография нанопорошка TiO₂. ПЭМ фотография (рис.2.1б), снятая методом просвечивающей электронной микроскопии, предоставленная производителем - немецкой корпорации Evonik Industries AG (www.evonik.com).



а



б

Рис. 2.1. СЭМ (а) и ПЭМ (б) фотографии наночастиц TiO₂ марки Aeroxide P25

Оксид кремния, SiO_2 марки Aerosil 380 («Aldrich»), площадь поверхности по BET 380 $\text{м}^2/\text{г}$, средний размер частиц 7 нм, $\text{pH} = 3.6-4.3$ (в 4%-ой водной дисперсии). На рис.2.2 представлена микрофотография нанопорошка SiO_2 .

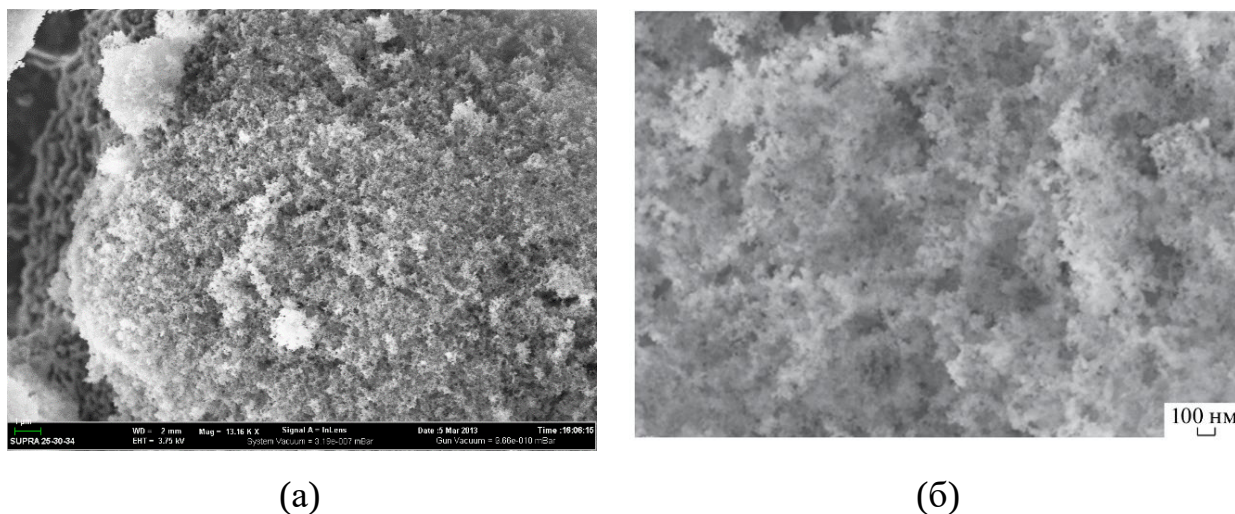


Рис.2.2. Микрофотографии нанопорошка SiO_2 с масштабным отрезком 1 мкм (а) и 100 нм (б)

Литий (ОАО «Литий-элемент», Саратов), $\text{Li}_{\text{мет.}}$ – прокатанная фольга толщиной 1 мм. Все работы с литием проводили в аргоновом боксе MBraun (Германия).

CF_x – фторированный углерод $(\text{CF}_x)_n$, где x может изменяться в пределах от 0.5 до 1.2. Активный катодный материал для первичных ЛИТ.

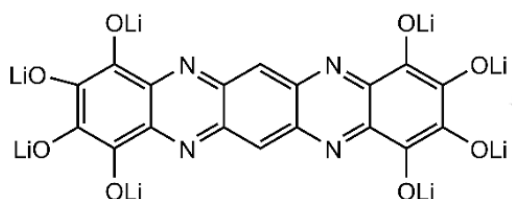
LiFePO_4 («MTI Corporation», США), степень чистоты $>97\%$, размер частиц менее 5 мкм – катодный материал для вторичных ЛИТ.

Алюминиевая фольга (MTI Corp., США), покрытая графитом, толщиной 20 мкм, использовалась в качестве подложки для катодов.

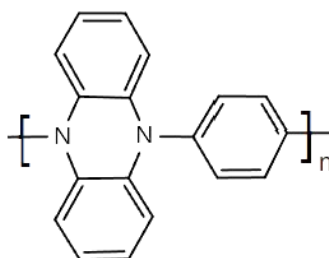
Углерод (электроактивная добавка в катодный материал) элементный технический (ацетиленовая сажа) марок: 1) АД-100 ($S_{\text{уд}}=80 \text{ м}^2/\text{г}$); 2) Timcal Super C65 «MTI Corporation» (размер частиц 60 мкм).

Поливинилидендифторид марки HSV 900 (KynarFlex) – полимерное связующее катодного материала.

LiOTAP – органический катодный материал - литиевая соль производного тетраазапентацена пр-ва ФИЦ ПХФ и МХ РАН (отдел Кинетики и катализа):

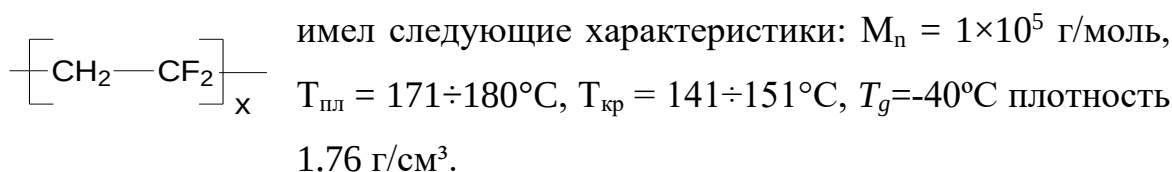


pPhPz – органический катодный материал - поли(N-фенил-5,10-дигидрофеназин) пр-ва ФИЦ ПХФ и МХ РАН (отдел Кинетики и катализа):

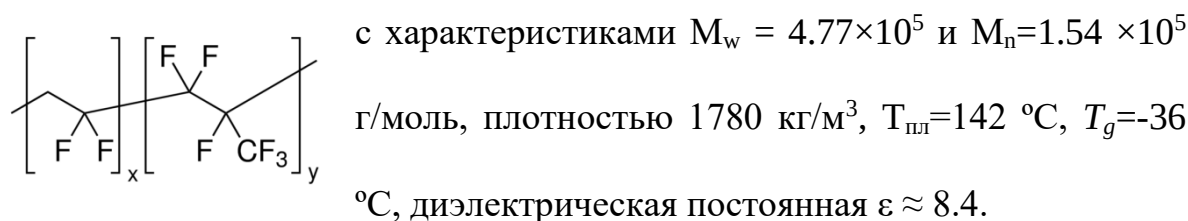


Компоненты полимерных матриц

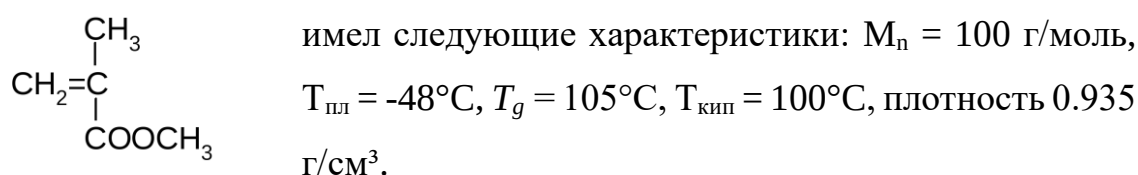
Поливинилиденфторид, ПВДФ («HSV 900, Arkema», Франция):



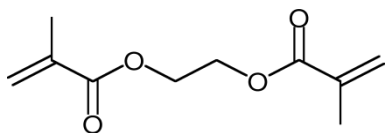
Поливинилиденфторид с гексафторпропиленом (ПВДФ-ГФП) марки Battery Grade Kynarflex 2801 («Arkema», Франция):



Метилметакрилат, ММА («Aldrich»):

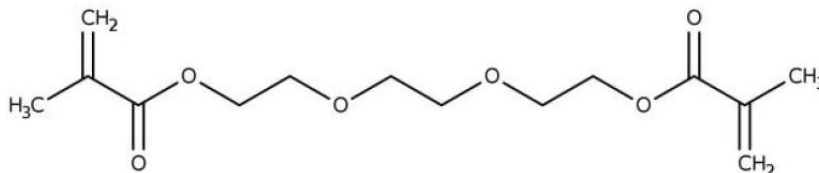


Диметакрилат этиленгликоля, ДМЭГ («Aldrich»):



имел следующие характеристики: $M_n = 198$ г/моль, $T_{\text{пл}} = -20^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 240^\circ\text{C}$, плотность 1.05 г/см³.

Диметакрилат триэтиленгликоля, олигоэфиракрилат ТГМ-3 («Aldrich»):



имел следующие характеристики: $M_n = 286$ г/моль, $T_{\text{пл}} = -52^\circ\text{C}$, $T_g = 25^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 170^\circ\text{C}$, плотность 1.09 г/см³.

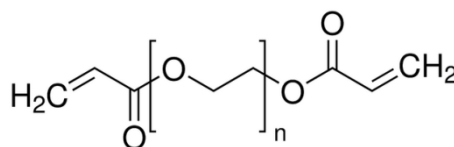
Метакриловая кислота («Aldrich»):

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ имел следующие характеристики: $M_n = 86$ г/моль, $T_{\text{пл}} = 16^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 163^\circ\text{C}$, плотность 1.015 г/см³.

1-декантиол (децилмеркаптан) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$ («Aldrich»):

имел следующие характеристики: $M_n = 174$ г/моль, $T_{\text{пл}} = -26^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 114^\circ\text{C}$, плотность 0.84 г/см³.

Диакрилат на основе полиэтиленгликоля, ПЭГДА («Aldrich»)



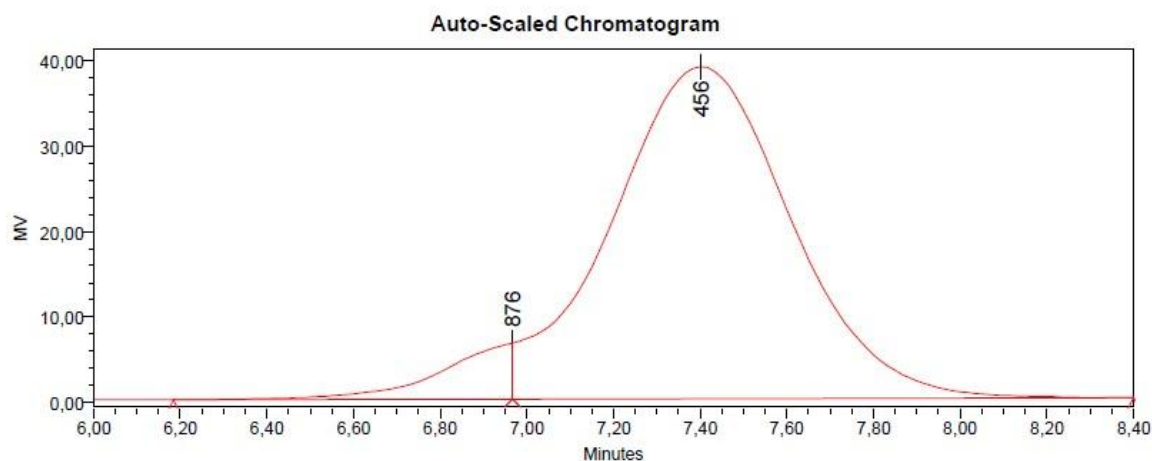
имел следующие характеристики:

а) $M_n = 575$ г/моль $T_{\text{пл}} = -10^\circ\text{C}$; $T_g = -73.5^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 104^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1.114$ - 1.124 ; $\eta^{25} = 57$ сП (25°C);

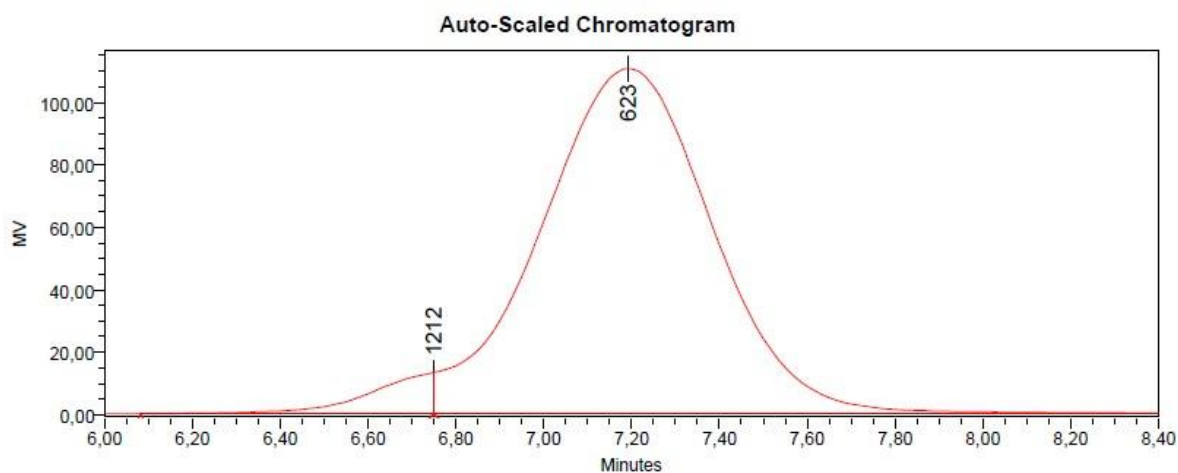
б) $M_n = 700$ г/моль $T_{\text{пл}} = 12-17^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 230^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1.12$.

Для подтверждения молекулярной массы ПЭГДА был проведен анализ молекулярно-массового распределения (таблица 2.1). Результаты измерений на жидкостном хроматографе представлены на рис.2.3. Также были рассчитаны площади пиков, которые показали, что образцы состояли из линейного ПЭГДА

(93.8 % для 575 и 95.8% для 700) с примесью димера (6.2 и 4.2 %, соответственно).



(а)



(б)

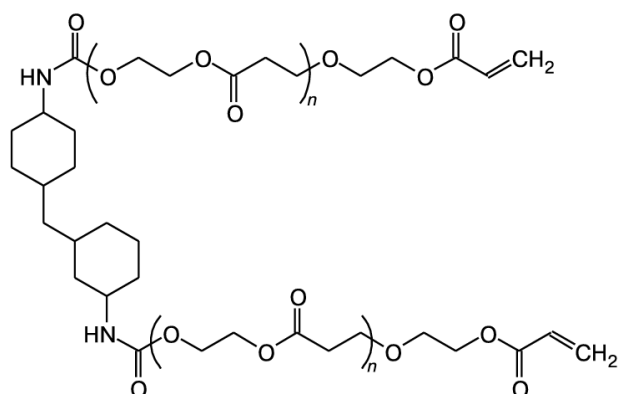
Рис.2.3. Хроматограммы образцов ПЭГДА 575 (а) и ПЭГДА 700 (б)

Таблица 2.1.

Молекулярно-массовые характеристики образцов ПЭГДА

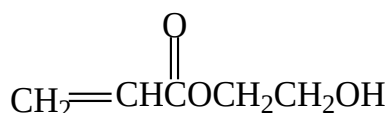
Образец	M_n	M_w	M_w / M_n
ПЭГДА 575	440	510	1.15
ПЭГДА 700	610	680	1.12

Полиэфирдиакрилат (ПЭДА):

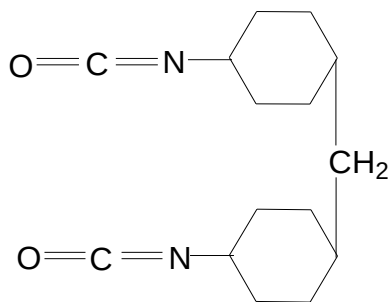


получен согласно методике [256] на основе продуктов анионной полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата (ОГЭА) и 4,4'-дициклогексилметан диизоцианата («Aldrich», без очистки) в ФИЦ ПХФ и МХ РАН. ПЭДА по способу синтеза исходного ОГЭА содержит до 10 мас.% крауноподобных структур, состоящих в основном из молекул 1,6-диоксо-14-краун-4, который является димером 2-гидроксиэтилакрилата (рис. 2.4).

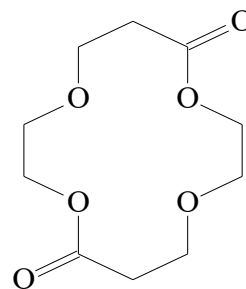
2-гидроксиэтилакрилат
(ГЭА):



4,4'-дициклогексил-
метандиизоцианат:



1,6-диоксо-14-краун-
4:



ПЭДА имел следующие характеристики: $M_n = 1570$; $M_w = 2780$; концентрация связей ($C=C$) = 1.86×10^{-3} моль/г; $T_g = -31.9$ °С. Состав ПЭДА: количество диакрилатов = 85.3%, количество [ОГЭА+ циклы] = 14.7%.

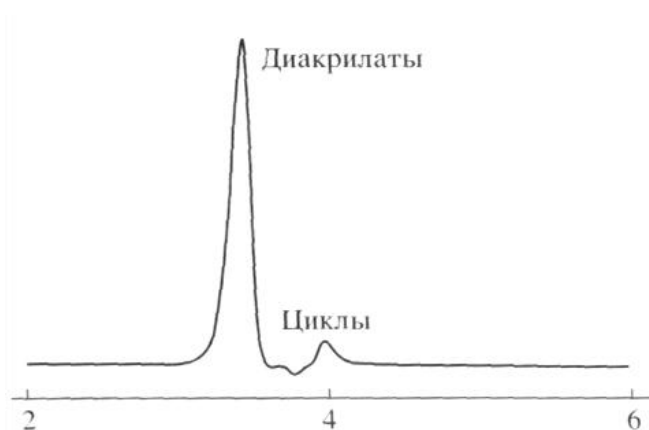


Рис. 2.4. РТФ-хроматограмма
ОГЭА-диакрилата ($M_n = 2.4 \times 10^3$).
Элюент метилэтилкетон/диоксан =
85/15. Температура колонки 60 °С,
детектор рефрактометр

В работе [257] хроматографически полученная циклическая фракция (рис. 2.4) была исследована с помощью масс-спектропии, методом электроспрея. В данной фракции присутствует 3 вида циклических структур: димеры, тримеры и тетрамеры ГЭА, причем основную массу циклических молекул в олигомерах составляют димерные циклы.

2.2. Методы исследования

Анализ молекулярно-массового распределения ПЭГДА на жидкостном хроматографе фирмы Waters, снабженном дифференциальным рефрактометрическим детектором «Waters2414» и спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей «PDA 996». Колонка PLgel 3mm MiniMIX-E, в качестве элюента использовался тетрагидрофуран (ТГФ), скорость элюирования 1 мл/мин, $T_{\text{кол}}=35^\circ\text{C}$, $T_{\text{реф}}=45^\circ\text{C}$. Для построения калибровочной зависимости использовали стандартные образцы полиэтиленгликоля с ММ от 62 до $2.0 \cdot 10^4$ Да. Обработку полученных хроматограмм проводили с использованием программы «Empower».

Кинетику полимеризации исследуемых полимерных систем определяли с помощью изотермического микрокалориметра ДАК-1-1 («ЭЗАН», Россия) при температуре 60°C в двух вариантах: в предварительно вакуумированных до остаточного давления (1 Па) и отпаянных стеклянных ампулах и в запаянных стеклянных ампулах без дегазации в присутствии кислорода воздуха.

Температурные переходы в ПГЭ (гл. 3) исследовали методом термомеханики в режиме одноосного сжатия на цилиндрических образцах

высотой ~ 6.5 мм и диаметром ~ 3.3 мм при постоянной скорости нагревания 5 град/мин и постоянной нагрузке σ ($\sigma \leq 4$ кПа), в том числе в dilatометрическом режиме ($\sigma \cong 0$), в интервале температур $-130...+25^\circ\text{C}$, на установке УИП70М.

Температуру стеклования в области температур $-150 \div +100^\circ\text{C}$ и гомофазную природу полимерных электролитов определяли по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученным на приборе DSC 822e Mettler-Toledo с программным пакетом Star при скорости сканирования 5 град/мин. Предварительное охлаждение образцов до -150°C проводили в среде жидкого азота.

Анализ термической стабильности полимерных электролитов проводили с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH», Германия) с помощью программного обеспечения ProteusAnalysis («NETZSCH») в интервале температур от 30 до 600°C при скорости сканирования 5 /мин (гелий 99.99%), а также на приборе TGA/SDTA851 Mettler—Toledo (Китай) в диапазоне температур от 30 до 150°C при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Для равномерного распределения нанонаполнителя TiO_2 в объеме полимерного электролита использовали УЗ-гомогенизатор SONOPLUS фирмы «BANDELIN». Мощность прибора 100 Вт.

Анализ газовой фазы над растворами электролитов до и после УЗ-обработки проводили масс-спектрометрическим методом с помощью масс-спектрометра МИ 1201В. Отбор образцов газовой фазы над реакционной смесью осуществляли до и после обработки ультразвуком образца после его замораживания жидким азотом.

Масс-спектры снимали с помощью хромато-масс спектрометра марки LCMS 20-20 (2010 г) производства «Shimadzu», Япония. Масс анализатор квадрупольного типа (Q) с разрешением 0.6 (FWHM). Ионизация типа электроспрей (ESI). Массовые числа измерялись в дипазаоне ($10 \div 2000$) m/z . В качестве стандартного элюента использовали ацетонитрил (CH_3CN).

Толщину пленок измеряли с помощью цифрового микрометра МК Ц25 с погрешностью ± 4 мкм.

Температурную зависимость объемной проводимости в электролите измеряли с помощью криотермостата марки ТЖ-ТС-01. Термостатирование проводили в течение часа.

СЭМ фотографии поверхности тонкопленочных электролитов и их компонентов получали на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе ZEISS LEO SUPRA 25.

ИК-спектры образцов тонкопленочных электролитов и исходных компонентов регистрировали при комнатной температуре на ИК-Фурье-спектрометре «IRTracer-100» («Shimadzu», Германия) в диапазоне волновых чисел 400 – 4000 см⁻¹ со спектральным разрешением 2 – 4 см⁻¹.

Измерения ЯМР проводили на ЯМР-спектрометре Bruker Avance—III 400 МГц, оснащенном градиентным блоком diff60 (максимальная амплитуда градиента поля составляла 30 Тл/м), при температуре 22 ± 1 °С. Измерения ЯМР ¹H, ⁷Li и ¹⁹F проводились при рабочих частотах 400, 155.5 и 376.5 МГц, соответственно. Применялась последовательность стимулированного спинового эха. Подробности измерений коэффициента самодиффузии приведены в [258 - 260].

Окно электрохимической стабильности пленок полимерных электролитов в ячейке Li//НС регистрировали методом вольтамперометрии с помощью потенциостата Р-8nano производства «Elins» (Россия).

Для измерения проводимости образцов пленок электролитов методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках из нержавеющей стали НС//НС площадью 0.2 см² использовался импедансометр Z—2000 («Elins», Черноголовка, Россия) в диапазоне частот от 1 Гц до 2 МГц с амплитудой сигнала 10 мВ. Импеданс ячейки измеряли в диапазоне температур от –40 до 100 °С. Погрешность измерения не превышала 2%. Компоненты эквивалентной схемы рассчитывали по программе Zview2 (<https://www.scribner.com/software/68-generalelectrochemistr376-zview-for-windows>).

Проводимость в объеме электролита определялась по уравнению:

$$\sigma_{y\phi} = l/R_{\phi} \cdot S \quad (\text{См/см}) \quad (2.1)$$

где $\sigma_{y\partial}$ – удельная проводимость электролита; l – толщина электролита; S – поверхность контакта ионного и электронного проводников.

Энергию активации проводимости электролита рассчитывали по уравнению Аррениуса:

$$\sigma_{y\partial} = Ae^{-E_a / RT} \quad (\text{См/см}) \quad (2.2)$$

Для измерения сопротивления границы электролит/электрод в дисковых ячейках CR2032 методом электрохимического импеданса использовался импедансометр Z—2000. Дисковые ячейки типоразмера CR2032 собрали в аргоновом перчаточном боксе MBraun (Германия).

Характеристики разряда первичных источников тока измеряли с помощью потенциостата Р-7 производства «Elins» (Россия).

Электрохимические характеристики ячеек измеряли на потенциостате Р-2Х производства «Elins» (Россия). Исследования циклов заряда/разряда в гальваностатическом режиме проводили с помощью системы тестирования аккумуляторов – Battery Test System «BTS-5V10mA» производства «Neware Technology Ltd.» (Китай).

Квантово-химическое моделирование

Квантово-химическое моделирование структур сольватных комплексов иона Li^+ с молекулами растворителей было выполнено методом функционала плотности с использованием неэмпирического обменно-корреляционного функционала Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [261] и расширенного базиса H [6s2p/2s1p], C, O [10s7p3d/3s2p1d], Li [10s7p3d/4s3p1d]. Структура комплексов различных ионов с молекулами растворителя и ионной жидкости, а также с поверхностными группами наночастицам TiO_2 и SiO_2 была изучена с использованием функционала PBE с расширенным базисом H [5s1p/2s1p], C, N, O, F, S [5s5p2d/3s3p2d] и Li [4s1p/2s1p] для валентных электронов и псевдопотенциалом SBK [262]. Геометрия более крупных систем, содержащих противоион и дополнительные молекулы растворителя, была оптимизирована с

использованием метода эффективного гамильтониана [263] с учетом ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Для всех расчетов, проведенных в Объединенном суперкомпьютерном центре Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», использовался программный пакет Priroda [264].

2.3. Методики синтеза полимерных электролитов

Подготовка реактора для синтеза тонкопленочных полимерных электролитов

Все сетчатые тонкопленочные полимерные электролиты синтезировали в специальном стеклянном реакторе, используя метод термоотверждения в ступенчатом режиме.

Реактор представлял собой два стекла с герметичной прокладкой из тефлона толщиной 0.2 – 0.3 мм, соединённых между собой специальными зажимами. Для предотвращения адгезии полимера к стеклу тщательно отмытые и обезжиренные стекла размером 100×150 мм² трехкратно обрабатывали 15% раствором диметилдихлорсилана в толуоле, промывали 1% NH₄OH. Затем стекла прогревали в сушильном шкафу при 200 °С в течение 6 ч.

2.3.1. Синтез полимерного гель-электролита на основе акрилатов

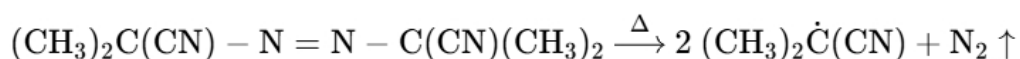
Методика приготовления электролита. ПГЭ получали методом радикальной сополимеризации метилметакрилата (ММА), диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) и макромономера (СРПМ), представляющего собой СРП на основе ММА и метакриловой кислоты (МАК).

Макромономер синтезировали трехмерной радикальной сополимеризацией смеси ММА/МАК в весовом соотношении 10/1 с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ), контролируемой агентом передачи цепи – 1-декантиолом по методу, описанному в работе [265]. Содержание разветвителя – ДМЭГ и 1-декантиола составляло 12 мол.% относительно смеси

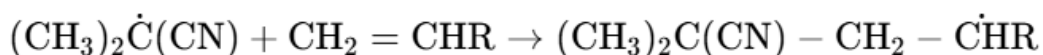
мономеров ММА+МАК. Условия синтеза СРПМ: $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, время синтеза 5.5 ч, инициатор – азобисизобутиронитрил (АИБН) в количестве 0.02 моль/л, растворитель - толуол – 20 мас.%.

Получение и сушка пленок. Полученные полимеры сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Затем тонкие пленки геле-электролита получали путем проведения полимеризации *in situ* в системе, содержащей 1М раствор LiClO_4 в пропиленкарбонате, в присутствии радикального инициатора АИБН при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 ч в плоских формах размером $10 \times 10 \times 0.5$ см, изготовленных из двух силикатных стекол с фиксированным зазором.

При температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ АИБН начинает разлагаться с образованием радикалов:

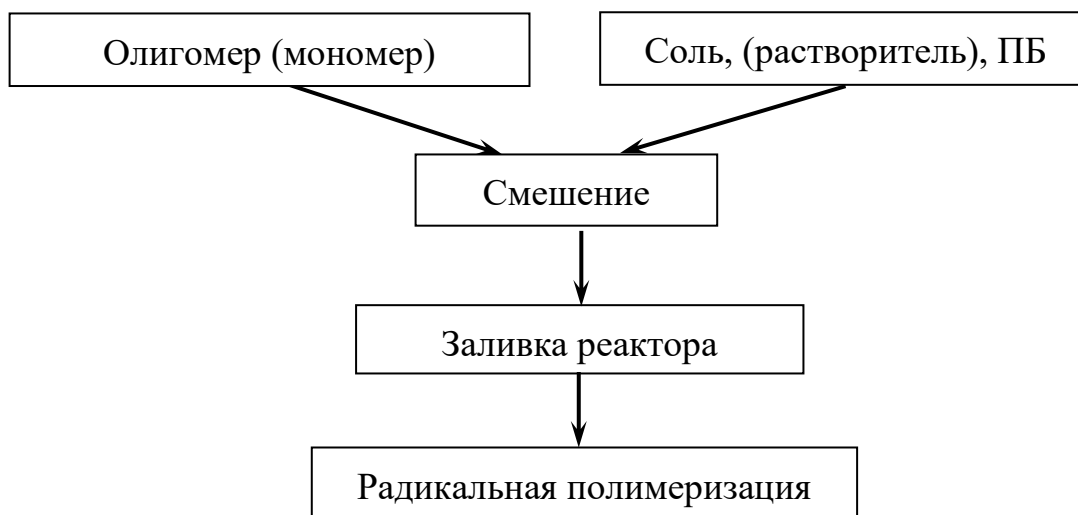


Получившиеся 2-циано-2-пропильные радикалы являются сильными инициаторами радикальных реакций соединений с двойными связями $\text{C}=\text{C}$:

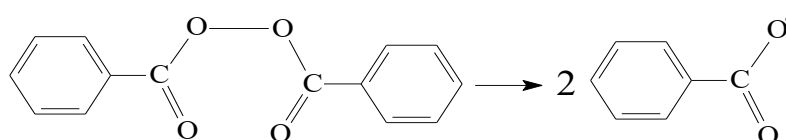


2.3.2. Синтез сетчатых полимерных электролитов на основе полиэфирдиакрилатов (ПЭДА)

Синтез полимерных электролитов проводили методом радикальной полимеризации по следующей схеме:



В качестве инициатора радикальной полимеризации использовали перекись бензоила (ПБ). При температуре 60 °С ПБ начинает распадаться на 2 радикала по реакции:



Образующиеся радикалы атакуют двойные связи ПЭДА, которые, сшиваясь в различных направлениях, образуют трёхмерную матрицу. Режим отверждения выбирали на основе кинетических данных, полученных методом изотермической калориметрии на калориметре ДАК-1-1 и методом ДСК. При нагреве выше 80 °С происходит очень быстрый распад ПБ на радикалы, которые быстро гибнут, что препятствует образованию трехмерной сетки из ПЭДА. С другой стороны, растворитель при высоких температурах также может разложиться. В процессе отверждения образуется сетчатая полимерная матрица на основе ПЭДА.

При разработке каждого конкретного синтеза сначала снимали кинетические кривые отверждения электролита на основе ПЭДА. При полном превращении двойных связей $-\text{C}=\text{C}-$ выделяется 16 ккал/моль. Таким образом, при $Q \rightarrow 16$ ккал/моль происходит сшивка олигомера и его превращение в полимер. Поэтому температурный режим подбирали так, чтобы происходило полное превращение олигомера в полимер.

Готовые пленки гель-электролита хранили в чашке Петри в эксикаторе над P_2O_5 .

Синтез ПГЭ, пластифицированного этиленкарбонатом

Синтез ПГЭ проводили при 80 °С в течение 5 ч путем радикальной полимеризацией ПЭДА, содержащего $LiClO_4$, в присутствии соответствующего количества ЭК и ПБ в качестве инициатора. При синтезе электролита с добавкой нанопорошков TiO_2 исходный раствор предварительно обрабатывали УЗ-гомогенизатором в течение 15 – 20 с.

Синтез ПГЭ, пластифицированного гамма-бутиролактоном

Готовили ПГЭ путем смешения компонентов состава: 20 мас.% ПЭДА, 78 мас.% 1М $LiBF_4$ в γ -бутиролактоне, 2 мас.% ПБ при температуре 40 °С. Полученную смесь оставляли для гомогенизации на 12 часов под аргоном. После этого смесь заливали в стеклянный реактор и проводили термоотверждение при 60÷80 °С при ступенчатом поднятии температуры в течение трех часов. При этом получались тонкие однородные прозрачные пленки гель-электролита толщиной 0.2÷0.6 мм.

2.3.3. Синтез сетчатых полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГДА)

Синтез НПЭ, пластифицированного ГБЛ, и с добавлением нанопорошков SiO_2

Наноккомпозитные полимерные электролиты синтезировали в виде тонких пленок используя метод радикальной полимеризации, где инициатором выступала ПБ. Соль $LiBF_4$ растворяли в ГБЛ, добавляли 15 мас.% ПЭГДА, 1 мас.% ПБ. После полного растворения перекиси бензоила добавляли SiO_2 и перемешивали в течение 1 ч. Полученную гомогенную смесь заливали в стеклянный реактор и отверждали при: 60 °С – 3 часа, 70 °С – 1 час, 80 °С – 1

час, 120°C – 1 час. Данный режим отверждения обеспечивает полноту протекания полимеризации ПЭГДА.

Синтез ПГЭ, содержащего ионную жидкость, с добавкой нанопорошков TiO_2 и SiO_2

Синтез образцов нанокompозитного полимерного электролита (НПЭ) с введением ионной жидкости проводили методом радикальной полимеризации ПЭГДА в присутствии ПБ. Состав полимеризуемой: ПЭГДА, LiBF_4 , апротонный растворитель, EMIBF_4 , наночастицы TiO_2 и SiO_2 и 1 мас.% ПБ для всего образца.

Режим отверждения выбирали на основе кинетических данных, полученных методом изотермической калориметрии на калориметре ДАК-1-1 (рис. 2.5).

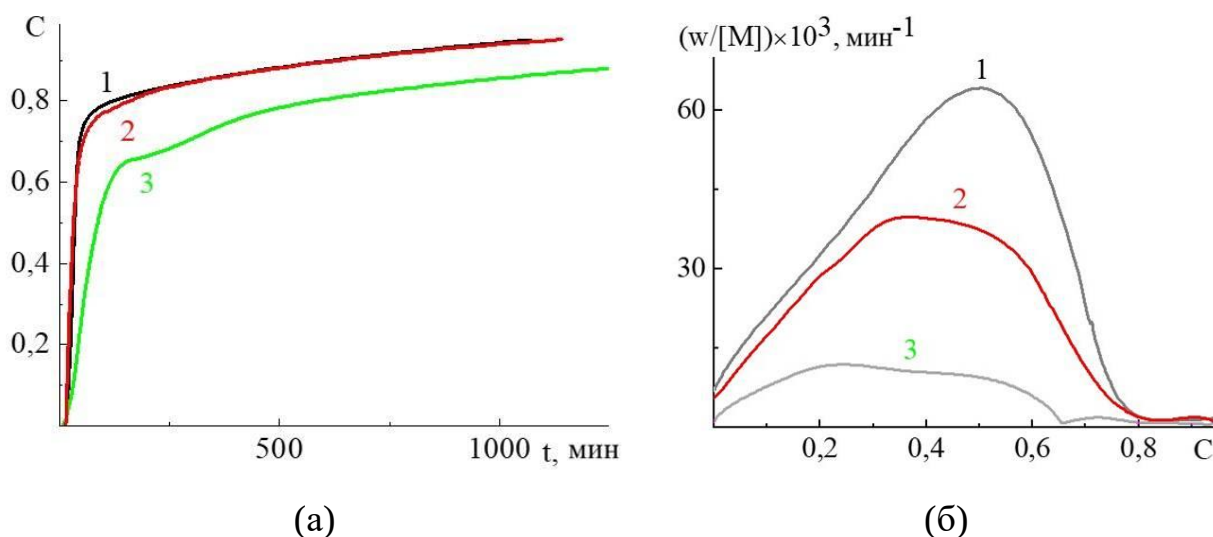


Рис. 2.5. Графики зависимости конверсии от времени (а) и приведенной скорости полимеризации ($w/[M]$) от конверсии (б) при температуре 60 °С. Номера у графиков соответствуют составам: 1 – ПГЭ, 2 – НПЭ с 2 мас.% SiO_2 , 3 – НПЭ с 6 мас.% SiO_2

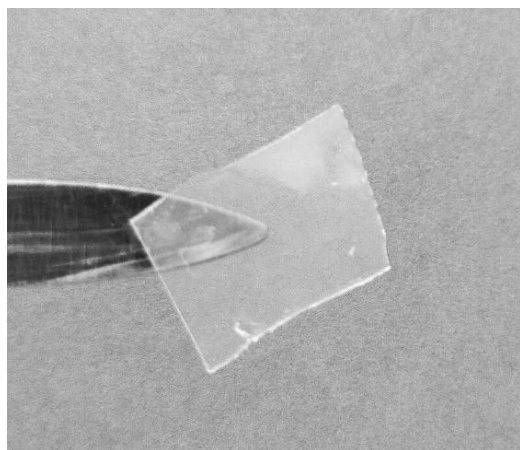
На рис. 2.5 приведена кинетика радикальной полимеризации составов ПЭГДА, LiBF_4 , ЭК, EMIBF_4 , наночастицы SiO_2 и 1 мас.% ПБ. Полимеризация в присутствии кислорода воздуха приводит к появлению небольшого периода индукции ~15 минут (рис. 2.5а). Показано, что наночастицы SiO_2 оказывают ингибирующее воздействие на полимеризацию. Наблюдается четкая

зависимость скорости полимеризации от содержания SiO_2 , при этом ингибирующее воздействие особенно сильно наблюдается в максимуме скорости.

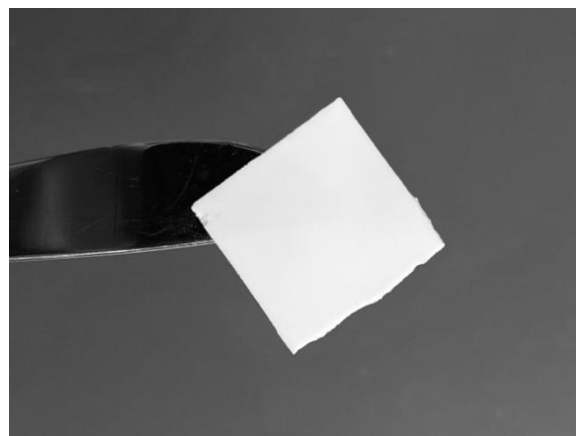
Кинетические кривые (рис. 2.5) показали, что основная часть полимеризации исследуемых композиций занимает около 3 часов. Для ускорения времени синтеза готовых электролитных пленок необходимо проводить полимеризацию в ступенчатом режиме (60, 70 и 80 °C). Это связано с тем, что повышение температуры на 10 °C приводит к увеличению скорости полимеризации в несколько раз. Следовательно, время постполимеризации сокращается, что позволяет получать полимерные электролиты с максимальной конверсией.

Исходя из этих данных, пленки НПЭ состава ПЭГДА, LiBF_4 , ЭК, EMIBF_4 , наночастицы SiO_2 и 1 мас.% ПБ получали термической полимеризацией по следующему режиму: 60 °C в течение 3 ч, 70 °C в течение 1 ч, 80 °C в течение 1 ч. Этот режим использовали для композиций с большим количеством ионной жидкости (6 моль). Ионная жидкость ускоряет реакцию полимеризации, и этого режима достаточно для полного сшивания связей $\text{C}=\text{C}$ [75]. Дополнительно применялась термическая дополимеризация при 100 °C в течение 1 ч для электролитов с EMIBF_4 (0, 2 и 4 моль). Этот режим обеспечивал полное сшивание связей $\text{C}=\text{C}$, поскольку наночастицы препятствуют реакции полимеризации ПЭГДА [266].

Аналогичным образом были синтезированы пленки электролитов состава: ПЭГДА, LiBF_4 , ДОЛ/диглим/тетраглим, EMIBF_4 , и 1 мас.% ПБ с введением нанопорошков TiO_2 и SiO_2 . Отверждение данной смеси проводили также по ступенчатому механизму: при 60 °C – 3 ч, 70 °C – 1 ч, 80 °C – 1 ч. После термоотверждения получались белые пленки в случае TiO_2 и прозрачные – в случае SiO_2 (рис. 2.6).



(а)



(б)

Рис. 2.6. Вид пленок НПЭ (а) с добавкой SiO_2 ; (б) с TiO_2

Для исследования методом ЯМР образцы ПГЭ были синтезированы в закрытых стеклянных капсулах диаметром $d = 4$ мм, $l = 50$ мм. Капсулы с НПЭ были закрыты и помещены в стандартные ампулы диаметром 5 мм.

2.4. Методики приготовления катодных материалов

Приготовление катода на основе LiFePO_4

Состав катодов: LiFePO_4 /сажа/ПВДФ в соотношении 75:20:5 мас. %.

Первоначально готовили раствор ПВДФ в N-метилпирролидоне (НМП), из расчета 2.5 мл растворителя на 1 г катодного материала, перемешивая смесь при $50\text{ }^\circ\text{C}$ на магнитной мешалке до полного растворения полимера. В полученный раствор добавляли предварительно перетертую в ступке смесь порошка сажи и активной массы LiFePO_4 . Полученную массу перемешивали с помощью магнитной мешалки при $50\text{ }^\circ\text{C}$ 4 часа, затем, используя метод «Doctor Blade», готовую катодную массу наносили на графитированную алюминиевую фольгу ($d = 20$ мкм). После того, как произошло полное испарение растворителя из готовой массы, «сухие» катодные материалы прессовали с помощью вальцов. Для полного удаления растворителя катоды сушили при температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$ в вакуумном шкафу в течение 20 часов. Вес активной массы LiFePO_4 на электроде составляет $1.0\text{--}1.3\text{ мг/см}^2$, толщина полученного катодного материала – 35 мкм.

Приготовление катода на основе CF_x

Состав катодов: CF_x – 80 мас.%, технический углерод – 15 мас.%, полимерное связующее – 5 мас.%.

Катод на основе фторированный углерод $(CF_x)_n$ со связующим ПВДФ готовили по стандартной методике, используемой для получения промышленных образцов: методом прессования из суспензии в этиловом спирте с последующей сушкой.

Приготовление катода на основе LiOTAP [267]

Состав катода: 45 мас.% LiOTAP, 50 мас.% сажи и 5 мас.% ПВДФ. LiOTAP был синтезирован по методике, опубликованной в работе [268].

Приготовление катода на основе pPhPz

Состав катода: 50 мас.% pPhPz, 40 мас.% сажи, 5 мас.% ПВДФ, 5 мас.% SiO_2 марки Аэросил 380.

pPhPz был синтезирован по методике, опубликованной в работе [269].

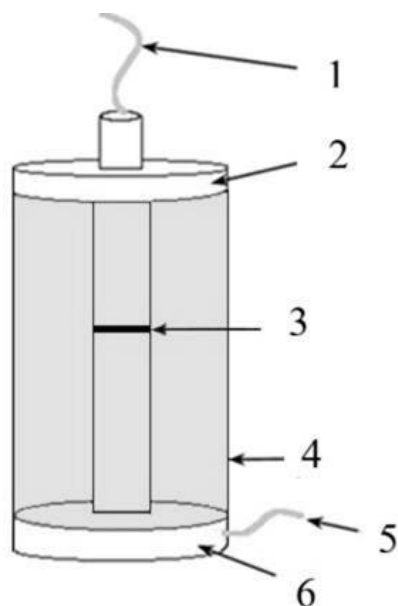
Изготовление литиевых анодов

В качестве анода использовали литий толщиной 1-1.5 мм круглой формы диаметром 16 мм. При этом использовали специальную вырубку.

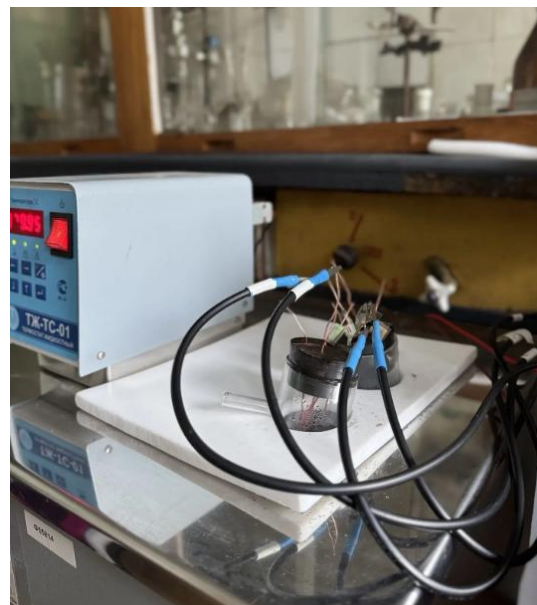
2.5. Методика сборки электрохимических ячеек

Ячейка с электродами из нержавеющей стали

Электрохимическая ячейка с электродами из нержавеющей стали схематично представлена на рис. 2.7. Используя эти ячейки (рис. 2.7а), методом спектроскопии электрохимического импеданса, было измерено сопротивление в объеме электролита, а затем рассчитана проводимость полимерных электролитов по формуле (2.1) из пункта 2.2. Образцы пленок ПЭ площадью 0.2 см² помещали между двумя пуансонами из нержавеющей стали. Для достоверности полученных данных измеряли по 4 ячейки одинакового состава.



(а)



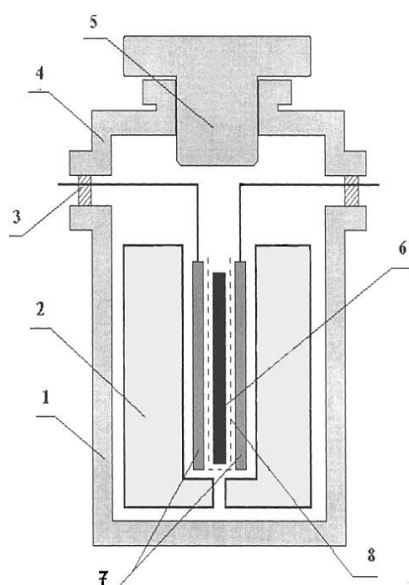
(б)

Рис. 2.7. Двухэлектродная ячейки с электродами из нержавеющей стали, где 1, 5 – токоотводы; 2, 6 – пуансоны; 3 – образец пленки полимерного электролита; 4 – корпус из оргстекла (а); эта ячейка в процессе измерений (б)

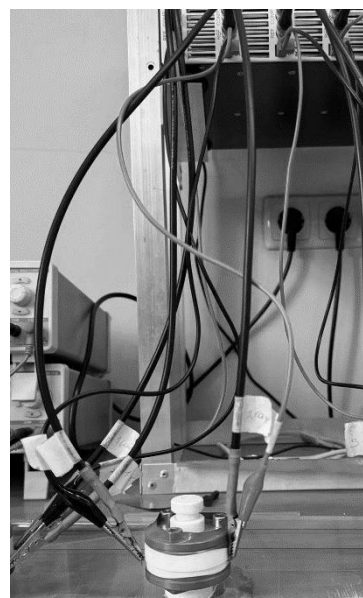
Макет первичного источника тока Li/CF_x

Конструкция макета представляла собой фторопластовую ячейку с цилиндрическим вкладышем, в котором выполнены прямоугольные пазы размером $20.5 \times 30.0 \times 5.0$ мм; в эти пазы вставлялся пакет, состоящий из пары литиевого анода и обернутого сепаратором катода. На рис. 2.8 изображена схема макета такого литиевого источника тока.

Герметизация макета осуществлялась с помощью фланцевых крышек с уплотнением из кислотостойкой резины. Как показали специальные эксперименты, такая конструкция обеспечивала полную герметичность в течение всего времени опыта.



(а)



(б)

Рис. 2.8. Схема макета ЛИТ (а), где 1 – корпус; 2 – вкладыш; 3 – резиновая прокладка; 4 – крышка; 5 – винтовая пробка; 6 – образец пленки ПГЭ; 7 – электроды; 8 – сепаратор; эта ячейка в процессе измерений (б)

Дисковый элемент CR 2032

В случае сборки дискового элемента CR2032 (рис. 2.9) в качестве анода использовали металлический литий круглой формы диаметром 16 мм, на который помещали пленку полимерного электролита такого же размера. После этого поверхность пропитывали жидким электролитом в случае применения жидкофазной терапии (10 мкл) или в случае ее отсутствия продолжили работу без пропитки жидким электролитом. Затем закрывали катодом, нанесенным на Al – фольгу, закрывали крышкой и завальцовывали.

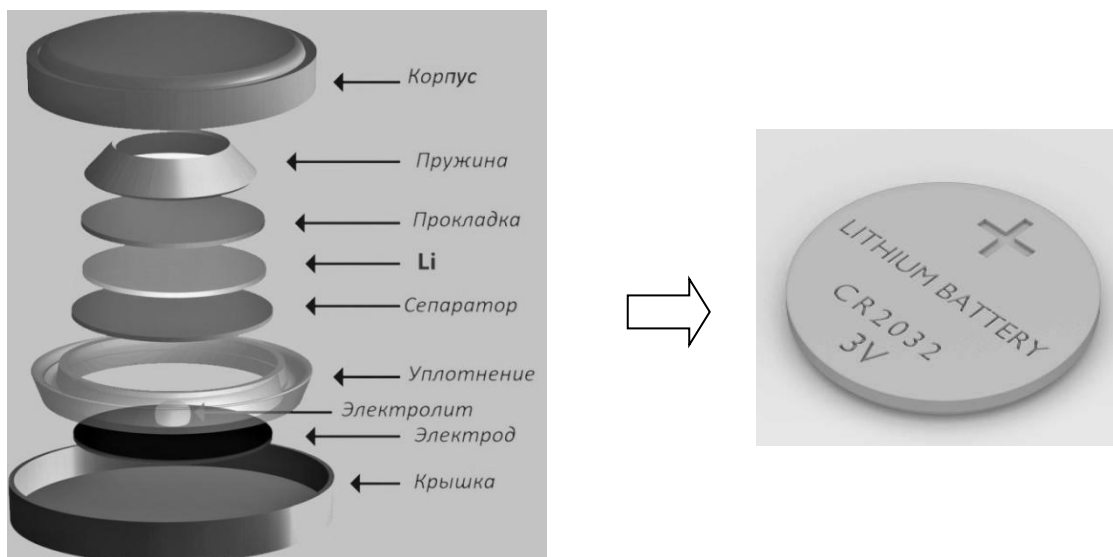


Рис. 2.9. Дисковый элемент CR2032 (составные части и внешний вид)

Корпус элемента состоит из двух частей: доньшка и крышки, выполненных из нержав. стали.

ГЛАВА 3

ОБРАЗОВАНИЕ ПГЭ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТОВ И ДИАКРИЛАТОВ

3.1. ПГЭ на основе акрилатов

Полимерные гель-электролиты на основе линейных полимеров имеют важный недостаток, связанный с высоким содержанием в них низкомолекулярного растворителя, способного к перераспределению в процессе эксплуатации изделий и к снижению стабильности характеристик, поэтому необходимо уменьшать концентрацию растворителя в таких системах с сохранением диффузии катионов лития. Одним из путей решения данной проблемы может стать использование в ПГЭ как сетчатых, так и сверхразветвленных полимеров (СРП), обладающих, в отличие от линейных полимеров, комплексом уникальных свойств, таких как: повышенная растворимость и термодинамическая совместимость, низкая вязкость растворов, способность СРП служить в качестве наноконтейнеров для гостевых молекул в процессе их межфазного транспорта [270]. Поэтому СРП являются перспективными матрицами ПГЭ [271- 274].

На первом этапе работы [275, 276] синтезированы и изучены новые полимерные гель-электролиты, содержащие СРП и соль LiClO_4 , а также проведена оптимизация содержания компонентов полимерной матрицы с целью получения высокой проводимости до 10^{-3} См/см при комнатной температуре. Сверхразветвленные макромономеры были исследованы в качестве добавки при получении густосетчатых полимеров на основе диметакрилата триэтиленгликоля и метилметакрилата в среде жидкого органического электролита. Структура итогового сверхразветвленного полимера изображена на рис. 3.1.

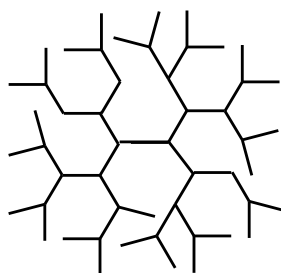


Рис.3.1. Структура сверхразветвленного полимера

В результате синтеза получены новые полимерные гель-электролиты радикальной сополимеризацией метилметакрилата (ММА), диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) и макромономера (СРПМ), представляющего собой СРП на основе ММА и метакриловой кислоты (МАК), и 1М раствор LiClO_4 в пропиленкарбонате (ПК), в присутствии радикального инициатора азобисизобутиронитрила (АИБН). В табл. 3.1 приведены составы всех полимерных электролитов. Инициатор радикальной реакции полимеризации добавляли из расчета ~ 0.2 мас. % на всю смесь компонентов за исключением ПГЭ состава № 6, где содержание АИБН было повышенным (0.5 мас. %).

Таблица 3.1.

Компонентный состав синтезированных полимерных гель-электролитов

№ ПГЭ	Исходные компоненты, мас. %			
	1М LiClO_4 /ПК	СРПМ	ТГМ-3	ММА
1	70	-	4	26
2	70	5	4	21
3	80	5	4	11
4	80	5	2	13
5	70	10	4	16
6	70	10	4	16
7	70	15	4	11
8	70	20	4	6
9	60	25	4	11
10	50	35	4	11

Методом электрохимического импеданса изучена зависимость проводимости ($\sigma_{уд}$) ПГЭ от состава в интервале температур от -20 до 50 °С. Типичный вид годографов ячеек НС/ПГЭ/НС представлен на рис. 3.2. Расчет сопротивления электролита проводили по эквивалентной схеме (рис.3.3).

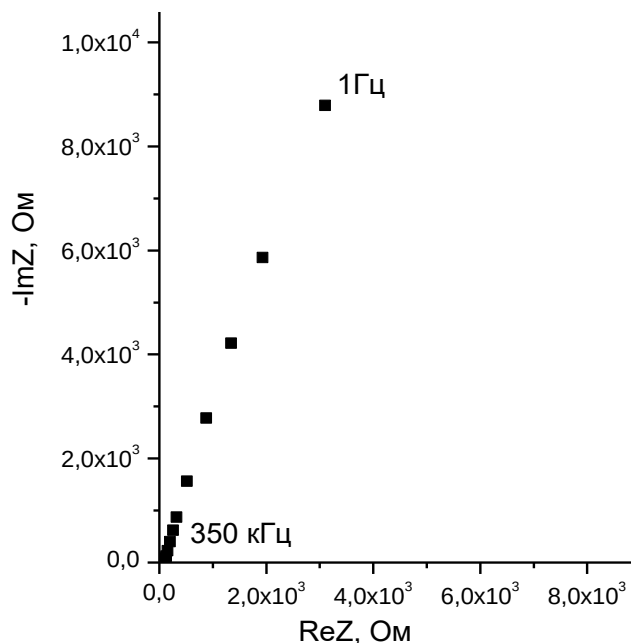


Рис.3.2. Вид годографа импеданса ячейки НС/ПГЭ/НС при 20 °С

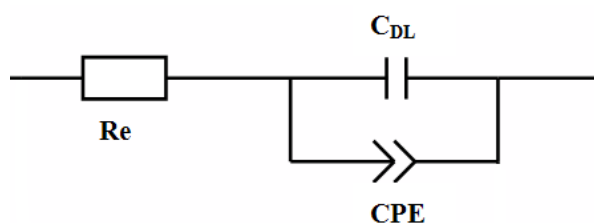


Рис. 3.3. Эквивалентная схема ячейки НС/ПГЭ/НС, где Re – сопротивление электролита; C_{DL} – емкость двойного слоя; CPE – элемент с постоянным углом сдвига фаз

Получены значения удельной проводимости образцов ПГЭ во всем исследованном температурном интервале от -20 до $+50$ °С и рассчитаны эффективные энергии активации объемной проводимости ($E_a^{эф}$). Результаты приведены в табл. 3.2 и на рис. 3.4.

Проводимость ПГЭ и ее эффективная энергии активации ($E_a^{\text{эф}}$)

№ ПГЭ	СРПМ (мас. %)	1М LiClO ₄ /ПК (мас. %)	$\sigma_{y\partial}$, ($\times 10^{-4}$ См/см), 20°C	$E_a^{\text{эф}}$, кДж/моль
1	-	70	4.1	20.2±0.6
2	5	70	3.9	18.7±0.3
3	5	80	6.2	17.6±0.4
4	5	80	5.8	16.6±0.4
5	10	70	5.6	23.3±0.6
6	10	70	3.6	17.9±0.5
7	15	70	7.0	21.6±0.5
8	20	70	8.8	18.4±0.3
9	25	60	3.9	27.9±0.4
10	35	50	1.4	27.8±0.4

*Для удобства обсуждения в табл. 3.2 приведены концентрации СРПМ и жидкого электролита из табл. 3.1.

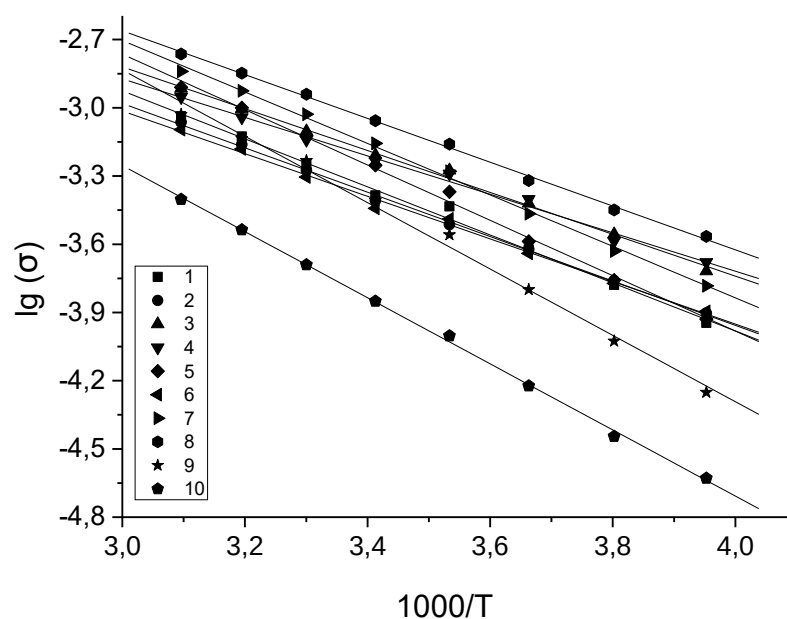


Рис. 3.4. Логарифмическая зависимость проводимости ПГЭ всех составов от температуры. Цифры у символов – номера составов

Из табл. 3.2 и рис. 3.4 видно, что самая низкая эффективная энергия активации проводимости у ПГЭ с максимальным количеством жидкого электролита (80 мас. %) – составы 3 и 4, а самая высокая – у ПГЭ с минимальным содержанием 1 М LiClO₄/ПК (60 и 50 мас. %) – составы 9 и 10 соответственно. Для остальных составов явной зависимости от содержания того или иного компонента полимерной матрицы не прослеживается, что говорит о сложном характере влияния компонентов полимерной части ПГЭ на процесс транспорта ионов Li⁺. Для установления зависимости проводимости от состава полимерной матрицы был изучен вклад каждого компонента ПГЭ по отдельности.

На рис. 3.5 приведена зависимость проводимости ПГЭ от содержания СРПМ при комнатной температуре для всех составов, кроме 3–4 (для исключения вклада жидкой фазы) и состава 6 (повышенное содержание АИБН).

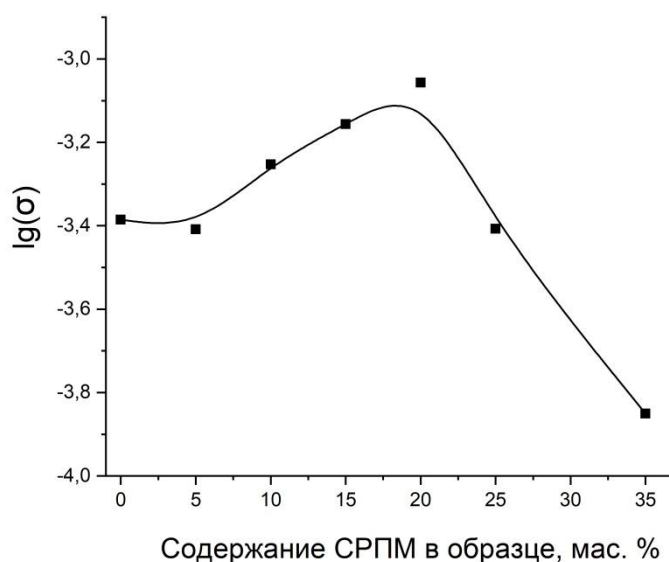


Рис. 3.5. Логарифмическая зависимость проводимости ПГЭ от содержания СРПМ при 20 °С

Как видно из рис. 3.5 и табл. 3.2, максимальная проводимость ($8,8 \times 10^{-4}$ См/см) у электролита с содержанием 20 мас. % разветвленного сополимера. Кроме этого, данный состав имеет низкую энергию активации $E_a^{\text{эф}} = 18,4$ кДж/моль, что свидетельствует о хороших транспортных свойствах данной матрицы.

Полимерная часть ПГЭ представляет собой сетку, образованную из макромолекул ММА, сшитых молекулами ТГМ-3. Макромономер СРПМ,

благодаря наличию двойных связей, также частично входит в сетку полимера, но, как было показано исследованиями близких по структуре СРП [277], преимущественно (около 90%) остается в системе в виде золя, способного к трансляционной диффузии в объеме ПГЭ.

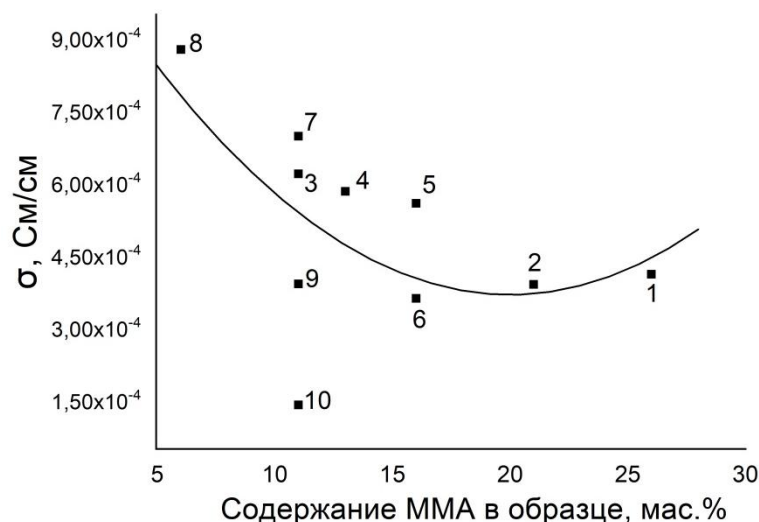


Рис. 3.6. Зависимость проводимости ПГЭ от содержания ММА при 20 °С. Цифры у точек обозначают номера составов полимерных электролитов

Из данных рис. 3.6 видно, что с увеличением доли ММА в составе полимерной части ПГЭ уменьшается проводимость. Следует учесть, что увеличение доли ММА, ответственного за формирование каркаса полимерного геля, происходит за счет снижения доли СРПМ, основная часть которого остается в системе в виде золя. Отсюда можно сделать вывод, что именно концентрация полимерной сетки мешает транспорту ионов лития в ПГЭ.

Что касается компонента ТГМЗ, то его концентрация, например, у составов 3 и 4 отличается в 2 раза (4 и 2%, соответственно), а проводимость и ее $E_a^{\text{эф}}$ практически не меняется (табл. 3.2, рис. 3.6). Видимо, густота сшивки полимерного каркаса в исследованном интервале концентраций сшивающего агента не является определяющим фактором в формировании проводящих свойств ПГЭ.

В исследуемом ряду составов ПГЭ был один образец с повышенной концентрацией инициатора АИБН (0.5 мас. %) – состав № 6. Из табл. 3.2 и рис.

3.6 видно, что данный ПГЭ имеет проводимость ниже, чем электролит аналогичного состава (ПГЭ № 5) с содержанием АИБН 0.164 мас. %. С другой стороны, эффективная энергия активации проводимости ПГЭ № 6 ниже (17.9 кДж/моль), чем у ПГЭ № 5 – 23.3 кДж/моль. Поэтому избыток инициатора, вероятнее всего, влияет на степень разветвления и молекулярную массу СРП, что и вызывает понижение проводимости гел-электролита.

Представляло интерес исследовать изменение механических характеристик ПГЭ с температурой, чтобы проследить взаимосвязь удельной проводимости с термомеханическими параметрами. В табл. 3.3 приведены результаты исследований термомеханическим методом. За температуру стеклования T_g принимали точку излома на температурной зависимости линейного расширения образцов ($\sigma \cong 0$). Температуру перехода T' определяли из термомеханических кривых ($\sigma > 0$) как T , соответствующую максимуму на дифференциальных кривых деформации $d\varepsilon/dT$.

Таблица 3.3.

Характеристики ПГЭ, полученные термомеханическим методом

№ состава	СРПМ	1М LiClO ₄ /ПК	k_2/k_1	T_g °C	T' , °C	E , МПа
1	-	70	4,1	-84	-33	0.79
2	5	70	2,7	-87	-32	0.50
3	5	80	3,9	-93	-55	0.22
4	5	80	4,4	-91	-51	0.12
5	10	70	4,4	-87	-33	0.55
6	10	70	3,9	-86	-34	0.49
7	15	70	3,9	-87	-22	0.25
8	20	70	4,7	-88	-16	0.10
9	25	60	5,2	-80	-8	0.16

Для всех образцов ПГЭ на кривых линейного термического расширения (рис. 3.7) наблюдается резкий изгиб между двумя почти линейными, но

имеющими разный наклон, ветвями и небольшая переходная область. При этом происходит скачкообразное изменение величин коэффициентов линейного термического расширения k (табл. 3.3). Для удобства обсуждения в табл. 3.3 приведены концентрации СРПМ и жидкого электролита из табл. 3.1. k_2/k_1 – отношение коэффициентов линейного термического расширения до T_g и после.

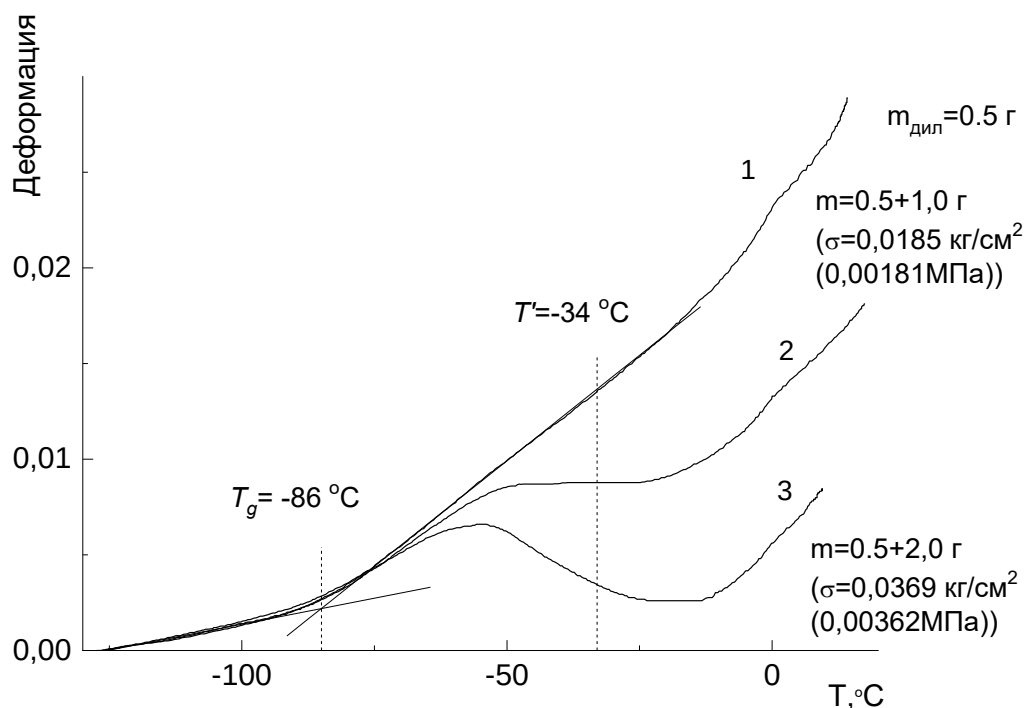


Рис. 3.7. Типичные термомеханические кривые, полученные в дилатометрическом режиме (1) и под нагрузкой (2, 3)

Отношение $k_2/k_1 = 3-5$, что позволяет отнести этот переход к сильным переходам типа стеклования [278], а температуру перехода на дилатометрической кривой считать температурой стеклования полимерных гель-электролитов. Для составов 1 и 8 температуры стеклования были определены также методом ДСК и получено хорошее согласие с результатами термомеханических измерений. Как видно из табл. 3.3, температура стеклования исследованных полимерных гель-электролитов определяется только содержанием в них 1 М раствора $\text{LiClO}_4/\text{ПК}$ и не зависит от соотношения компонентов полимерной составляющей ПГЭ. При увеличении концентрации

раствора $\text{LiClO}_4/\text{ПК}$ с 60 до 80 мас. % температура стеклования падает от -80 до -93°C и приближается к T_g раствора $\text{LiClO}_4/\text{ПК}$, равной -98°C .

На термомеханических кривых, полученных при различных нагрузках $0 < \sigma \leq 4$ кПа, наряду с изгибом кривой в области температуры стеклования наблюдается переход при температурах T' на $38\text{--}72^\circ\text{C}$ выше $T_{\text{ст}}$. В области этого перехода в интервале температур $15\text{--}30^\circ\text{C}$ происходит падение модуля и, как следствие, наблюдаемое увеличение деформации. Для всех гель-электролитов из зависимостей напряжение–деформация (σ – ϵ) при постоянной температуре, превышающей температуру T' на $21\text{--}30^\circ\text{C}$, определен модуль упругости E как тангенс угла наклона прямолинейных зависимостей напряжение–деформация при варьировании нагрузки от 1 до 30 кПа (табл. 3.3). При этом деформация была полностью обратима, и образец восстанавливал форму после снятия нагрузки, что говорит о высокой устойчивости таких ПГЭ к переменным нагрузкам.

Из табл. 3.3 видно, что с увеличением доли СРПМ при одинаковой общей доле полимерной части в гель-электролитах наблюдается увеличение температуры перехода T' и падение модуля упругости E при температурах выше этого перехода (составы 1, 2, 5, 6, 7, 8). Согласно сеточной концепции [279], модуль упругости в полимерах прямо пропорционален густоте несущей сетки, образованной узлами, время жизни которых больше времени наблюдения. Отсюда следует, что до перехода T' макромономер СРПМ образует узлы несущей сетки, и преимущественно он обеспечивает высокое значение модуля, а после перехода значение модуля определяется только концентрацией сетки, образованной молекулами полиметилметакрилата, сшитыми молекулами ТГМ-3.

По-видимому, присутствующие в полимере СРПМ карбоксильные группы способны образовывать узлы физической сетки, разрушающиеся при более высокой температуре, чем узлы, образованные за счет взаимодействий между атомными группами, присутствующими в ММА и ТГМ-3. После структурного перехода количество узлов сетки, время жизни которых больше времени наблюдения, уменьшается с увеличением содержания полимера СРПМ в

системе, поэтому модуль упругости E падает с увеличением доли СРПМ. Уменьшение значения модуля упругости для образцов, содержащих 70 мас. % жидкого электролита, частично коррелирует с увеличением проводимости, за исключением точки 6 (образец получен при повышенной концентрации инициатора) и точки 2 (заниженное значение проводимости) зависимость практически линейна (рис. 3.8).

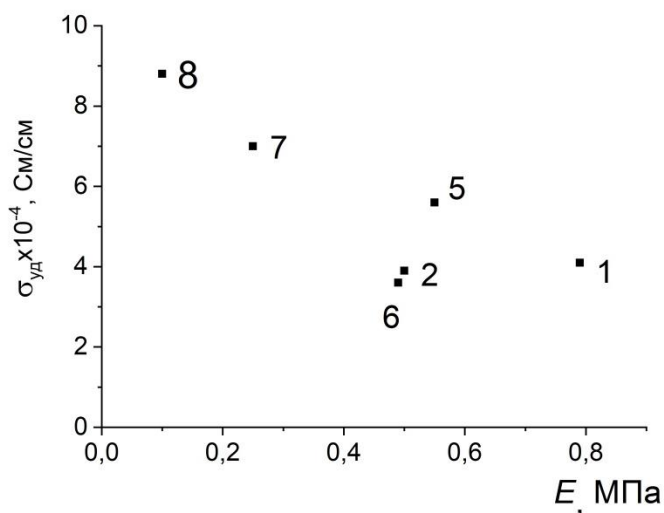


Рис. 3.8. Зависимость удельной проводимости от модуля упругости ПГЭ.

Цифры на графике соответствуют номерам образцов в табл. 3.2 и 3.3. E – модуль упругости

Из табл. 3.3 также видно, что на положение структурного перехода T' на температурной шкале, как и на температуру стеклования T_g , влияет доля раствора $\text{LiClO}_4/\text{ПК}$ в гель-электролите. Чем больше содержание жидкого электролита, тем при более низкой температуре происходит структурный переход T' . По-видимому, такое поведение связано с уменьшением доли полимерной части в набухшем геле, пропорционально которой уменьшается концентрация несущей сетки; а поскольку в термомеханических экспериментах именно она ответственна за сопротивление деформированию, T' сдвигается в область более низких температур. Для оценки влияния перехода T' на проводящие свойства ПГЭ была повторно измерена удельная проводимость образца № 8, характеризующегося $T' = -16$ °С, в интервале от -20 до 0 °С. При

температуре перехода какого-либо отклонения значения проводимости не наблюдалось.

Из сравнения гель-электролитов составов 3 и 4 видно, что уменьшение в исходной системе доли сшивающего мономера (ТГМ-3) в 2 раза практически не изменяет положение структурного перехода по температуре, но уменьшает модуль упругости E после структурного перехода в ~ 2 раза, что связано с уменьшением густоты химической сетки, определяемой концентрацией ТГМ-3. При этом проводимость практически не отражает этого изменения (табл. 3.2). Видимо, при таком низком содержании полимерного компонента (20%) на подвижность ионов Li^+ небольшие изменения в структуре сетки уже не оказывают влияния.

Таким, образом, разработаны новые полимерные гель-электролиты, содержащие в своем составе сверхразветвленные полимеры. Проведено комплексное исследование физико-химических свойств полимерных гель-электролитов на основе СРП и 1 М LiClO_4 раствора в пропиленкарбонате в зависимости от состава. Найдено, что максимальной проводимостью ~ 0.9 мСм/см при комнатной температуре и эффективной энергией активации проводимости 18 кДж/моль обладает гель-электролит с 20 мас. % сверхразветвленного полимера, 6 мас.% метилметакрилата, 4 мас.% диметакрилата триэтиленгликоля и 70 мас.% 1 М раствора LiClO_4 в пропиленкарбонате. Установлена взаимосвязь физико-химических свойств гель-электролита с составом при использовании методов спектроскопии электрохимического импеданса, термомеханики и дифференциальной сканирующей калориметрии. Температура стеклования данных электролитов зависит только от содержания жидкого электролита и уменьшается от -80 до -93 °С при увеличении концентрации 1 М LiClO_4 /ПК с 60 до 80 мас. %. В области положительных температур при увеличении содержания сверхразветвленного полимера от 0 до 20 мас. % модуль упругости падает, а проводимость возрастает. Увеличение доли сверхразветвленного полимера за счет уменьшения

содержания жидкого электролита отрицательно влияет на проводимость данной системы.

При повышенном содержании жидкого электролита (80%) густота сшивки в полимере, вероятно, не является определяющим фактором в формировании проводящих свойств ПГЭ, что показало отсутствие зависимости проводимости и ее эффективной энергии активации от концентрации сшивающего агента – диметакрилата триэтиленгликоля.

Таким образом, найдена оптимальная концентрация каждого компонента, при которой ионная проводимость максимальна.

3.2. Сетчатые полимерные электролиты на основе ПЭДА [280]

С целью улучшения свойств полимерных электролитов было решено использовать другие олигомеры с иными характеристиками, а именно, диакрилаты. Диакрилаты способны полимеризоваться по реакционным концевым группам $C=C$, которые раскрываются под воздействием инициаторов как термо-, так и фотополимеризации с образованием трехмерной сетки [281, 282] Обычно молекулярная масса сетчатых полимеров составляет более 10^9 г/моль, т.е. весь сетчатый полимер является одной молекулой. Трехмерную структуру формируемой сетки только схематически можно представить в двух измерениях, схема представлена на рис. 3.9.

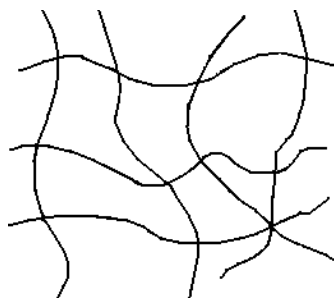


Рис. 3.9. Схематичное изображение трехмерной структуры полимерной сетки

Наиболее важным преимуществом матрицы на основе полиэфирдиакрилатов является их аморфное состояние. Формирование кристаллической фазы, как это имеет место в линейных полимерах, практически

невозможно в связи со статистическим характером трехмерной сшивки. Поэтому полимерные сетчатые структуры привлекают внимание с точки зрения их перспективности для твердых электролитов.

3.2.1. Сетчатые ТПЭ на основе ПЭДА

Сначала были проведены поисковые работы по созданию сетчатых твердых полимерных электролитов (ТПЭ) [283] на основе двух полиэфирдиакрилатов: олигогидроксиэтилакрилата (ПЭДА) с $M_n = 2500$ и диакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГДА), $M_n = 430$, с широким диапазоном рабочих температур до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Структура полиэфирдиакрилата на основе олигогидроксиэтилакрилата приведена в экспериментальной части(см.гл.2.1).

Оригинальный олигомер ПЭДА был синтезирован в ИПХФ РАН (сейчас ФИЦ ПХФ и МХ РАН) [256]. ПЭДА, полученные конденсацией смеси продуктов анионной полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата и диизоцианата, содержат до 10% крауноподобных макроциклических соединений, необходимых для обеспечения высокой ионной проводимости как внутри полимерной матрицы, так и на ее границе с литиевым электродом, как было показано в работах [284–286].

Диакрилат полиэтиленгликоля (см.гл.2.1) являющийся коммерческим полимером, используется в различных областях, например, в стоматологии и офтальмологии, и активно изучается в качестве основы матрицы для ПГЭ для литий-полимерных аккумуляторов, т.к. содержит блоки полиэтиленоксида.

Эти ТПЭ были синтезированы методом радикальной полимеризации при термоинициировании в присутствии соли LiClO_4 . В работе [287] была оптимизирована концентрация LiClO_4 в ТПЭ на основе ПЭГДА. Кроме того, обнаружено, что максимальной проводимостью в интервале $20\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ обладает ТПЭ с введением 20 мас.% соли.

Первый этап состоял в изучении влияния структуры трехмерной сополимерной сетки на основе смеси двух полиэфирдиакрилатов различного строения на ионную проводимость электролита. Так в работе [283] был

исследован состав полимерной матрицы на основе ПЭДА и ПЭГДА при их различном мольном соотношении: ПЭДА:ПЭГДА (1:59), (1:29), (1:17), (1:12), (1:6), (1:3), (1:2), (1:1), (2:1). Наилучшая проводимость 7.7×10^{-7} См/см при 30 °С оказалась у ТПЭ на основе ПЭДА:ПЭГДА (1:12), а при 100 °С максимальная проводимость по ионам лития достигает 5.3×10^{-5} См/см в матрице чистого ПЭДА, а не его смеси. По-видимому, в электролите на основе только одного вида олигомера формируется оптимальная полимерная матрица для ионного транспорта. У электролита состава ПЭДА: ПЭГДА с мольным соотношением 1:1 проводимость при комнатной температуре падает на порядок и составляет 10^{-8} См/см, а при 100 °С на 0.5 порядка и приближается к $(1 \pm 2) \times 10^{-5}$ См/см. Это говорит о затруднении ионного транспорта в сетке «нерегулярной» структуры.

Таким образом, можно сделать вывод, что два диакрилата – ПЭДА и ПЭГДА смешивать нельзя, а использовать их по-отдельности для образования ионного лучшего транспорта.

Так как приемлемой проводимости ТПЭ достичь не удалось, были продолжены работы по синтезу ТПЭ на основе ПЭДА, но уже с другими олигомерами [288]. Для образования полимерной матрицы методом радикальной полимеризации кроме ПЭДА были предложен полиэтиленгликоль $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ($M_n=2000$; $M_w=4000$) и продукт конденсации ПЭГ (*нк*-ПЭГ) (см. гл.2.1). В качестве соли использовали LiClO_4 . Обнаружено, что максимальной проводимостью в интервале температур от 20 до 100 °С обладает электролит на основе сополимера ПЭДА и *нк*-ПЭГ (2.8×10^{-6} См/см при 20 °С, 1.8×10^{-4} См/см при 95 °С). Кроме того, были рассчитаны энергии активации ионной проводимости новых ТПЭ. Оказалось, что наименьшей энергией активации проводимости по Li^+ обладает матрица на основе ПЭДА без добавок, а максимальной – матрица с добавкой ПЭГ (7 мас.%) из-за связывания ионов лития свободной группой –ОН.

В связи с тем, что приемлемой проводимости (10^{-3} См/см при комнатной температуре) в твердых сетчатых структурах достичь не удалось, было принято

решение вводить пластификатор – этиленкарбонат, аналогично пропиленкарбонату, как и в п.3.1 данной главы.

3.2.2. Сетчатые ПГЭ на основе ПЭДА

В работе [289] было изучено влияние этиленкарбоната (ЭК) на проводимость ПГЭ при его поэтапном введении малыми порциями при комнатной температуре (рис. 3.10).

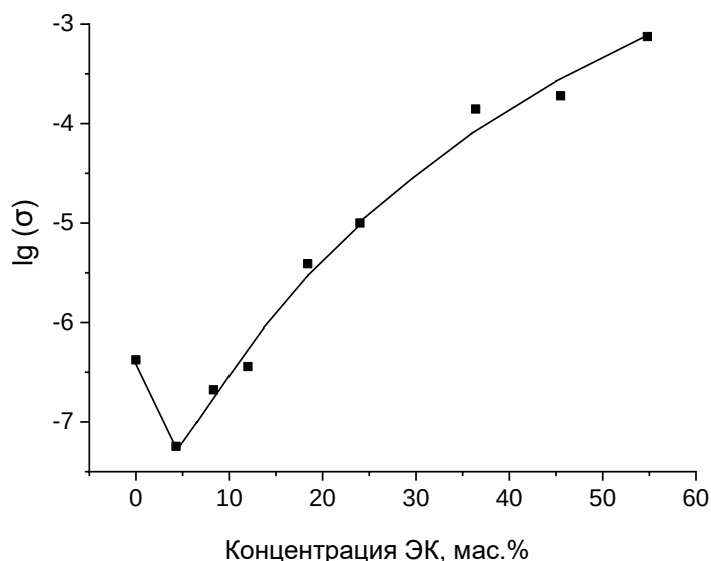


Рис. 3.10. Логарифмическая зависимость удельной проводимости ПГЭ от концентрации ЭК при 20 °С, где σ выражено в См/см

Из рис. 3.10 видно, что при введении всего 4 мас.% ЭК проводимость становится меньше, чем в исходном сетчатом ТПЭ. Это вызвано тем, что при неполной сольватной оболочки катиона лития, он сильнее координируется к этиленоксидным группам полимерной цепи, что подтверждается методом ЯМР на ядре ^7Li [290, 291]. При введении малых количеств ЭК (от 4 до 12 мас.%) распределение Li^+ становится более неоднородным, что видно по сильному уширению полос ЯМР спектров высокого разрешения по сравнению с системой ПЭДА– LiClO_4 , и ионная проводимость ТПЭ понижается.

Когда количество ЭК становится достаточным (18.4 мас.%) для сольватирования всех ионов лития, механизм проводимости меняется, и удельная проводимость начинает расти. Также показано, что

полиэфирдиакрилат при его сшивке в среде этиленкарбоната удерживает до 45.5% растворителя, не теряя его при нагреве до 100 °С. Проводимость данного электролита (полиэфирдиакрилат – 45.6 мас.%, этиленкарбонат – 45.5 мас.%, LiClO_4 – 7.5 мас.%, перекись бензоила – 1.4 мас.%) достигает порядка 0.19 мСм/см при 20 °С.

Исследована концентрационная зависимость проводимости электролитов лучшего состава: ПЭДА/ЭК (1:1 по массе) от содержания соли LiClO_4 (рис. 3.11).

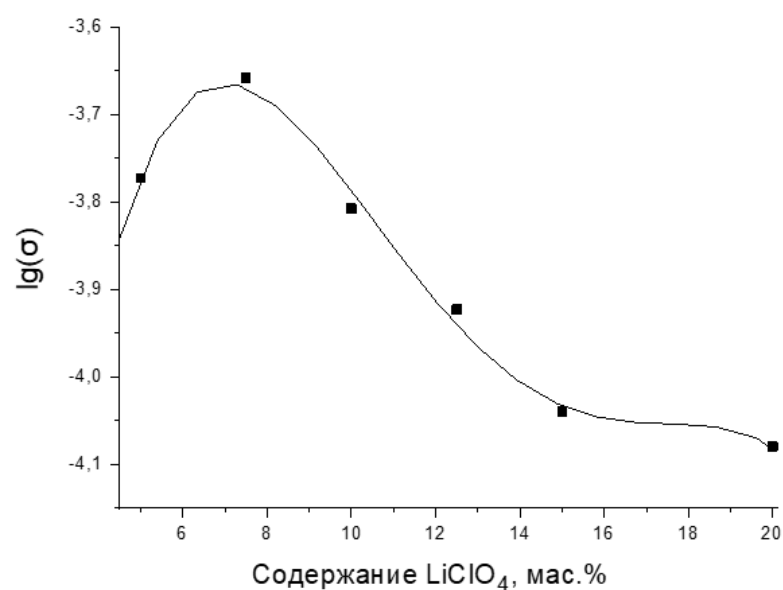


Рис. 3.11. Зависимость логарифма удельной проводимости ПГЭ от содержания LiClO_4 для состава ПЭДА/ЭК (1:1) при $T_{\text{ком}}$

Из рис. 3.11 видно, что максимум проводимости, измеренной в ячейках с электродами из нержавеющей стали, 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.

Для понимания зависимости проводимости ПГЭ от содержания ЭК (см. рис. 3.10) изучена структура и динамика полимерных сетчатых электролитов на основе полиэфирдиакрилата, перхлората лития и этиленкарбоната [292]. Помимо диакрилатных звеньев в состав полиэфирдиакрилата входили звенья 2-гидроксиэтилакрилата и до 10 мас.% 1,6-диоксо-14-краун-4, как продукта

димеризации исходного мономера. Методами спектроскопии ЯМР ^1H обнаружено наличие трех фаз, относящихся к молекулам этиленкарбоната в полимере, молекулам этиленкарбоната, связанного с ионами Li^+ и молекулам 1,6-диоксо-14-краун-4.

С другой стороны [260], методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля измерены коэффициенты самодиффузии молекул растворителя и катионов Li^+ . Коэффициенты самодиффузии Li^+ увеличивались с повышением содержания растворителя и не зависели от времени диффузии в диапазоне от 10 до 1600 мс. Последние результаты предполагают отсутствие ограничений трансляционной подвижности ионов лития в пространственных масштабах от 10^{-7} м до 10^{-5} м. Исходя из уравнения Нернста-Эйнштейна, рассчитаны проводимости, которые были сопоставлены с их экспериментальными значениями, измеренными методом электрохимического импеданса. Эти величины совпадают при больших содержаниях растворителя, при малых концентрациях ЭК расчетные значения проводимости существенно выше экспериментальных величин, что может свидетельствовать еще и о неполной диссоциации соли LiClO_4 .

3.2.3. Сетчатые ПГЭ на основе ПЭДА в качестве связующих катодов

Кроме прямого использования сетчатых матриц на основе ПЭДА для ПГЭ было проведено исследование их применимости в качестве полимерного связующего для органического катода CF_x [293].

Для исследования был проведен синтез ПГЭ не в электролите состава LiClO_4 в ПК или ЭК, а был использован 1М LiBF_4 в γ -бутиролактоне для совместимости с системой Li/CF_x .

Исходная пленка ПГЭ имела состав: ПЭДА – 20 мас.%, 1М LiBF_4 в γ -бутиролактоне – 78 мас.%, перекись бензоила – 2 мас.%. Проводимость составляла 3.7 мСм/см при комнатной температуре.

Для уменьшения сопротивления на межфазной границе катод/гель-электролит ПГЭ был введен в состав катода вместо связующего

поливинилиденфторида в количестве 5 мас.%. Ячейка состояла из Li-анода ($S=1 \text{ см}^2$), пленки полимерного электролита толщиной 0.2 мм и CF_x -катада. Макетирование ячеек производили методом сухой сборки: на металлический литий помещали тонкую пленку полимерного электролита, сверху – катод. Затем трехслойный макет с помощью прижимного устройства помещали в тефлоновую ячейку.

Результаты испытаний на разряд при двух различных плотностях тока: 0.88 и 0.2 мА/см^2 приведены на рис. 3.12. На оси x откладывается количество электричества ($Q_{\text{раз}}$), полученное при разряде CF_x -катада.

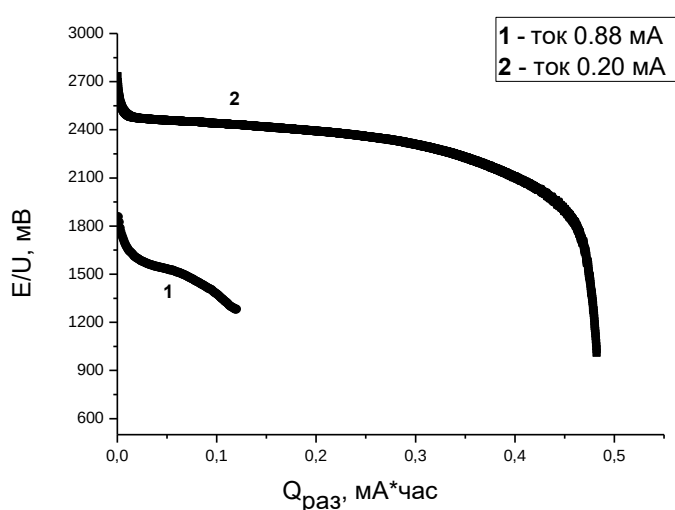


Рис. 3.12. Разрядные кривые фторуглеродного катада при плотностях тока 0.88 мА/см^2 и 0.2 мА/см^2 в координатах «Напряжение – емкость». $S = 1 \text{ см}^2$

Из рис. 3.12 видно, что при уменьшении плотности тока в 4.4 раза разрядная емкость катада возрастает в 4 раза, что говорит о целесообразности медленного разряжения для твердотельных источников тока, где сопротивление на границах возрастает.

В связи с невысокими электрохимическими показателями ячеек Li/ПГЭ/ CF_x макетированным методом «сухой сборки» была предложена новая методика сборки данных ячеек.

Катоды в случае «сухой сборки» с тонкопленочным ПГЭ использовали без сепаратора, в случае полимеризации ПГЭ в ячейке заворачивали в полипропиленовый волокнистый сепаратор толщиной 70 мкм. Из обернутых

сепаратором катодов и литиевых анодов собирали ячейки Li/сепаратор/ CF_x , которые заливали раствором ПГЭ, отверждали при $65\text{ }^\circ\text{C}$ в течение трех часов в присутствии радикального инициатора – перекиси бензоила.

В качестве сепаратора использовали нетканый сепаратор типа войлока (толщина 80 мкм, пористость 80%) (рис. 3.13).

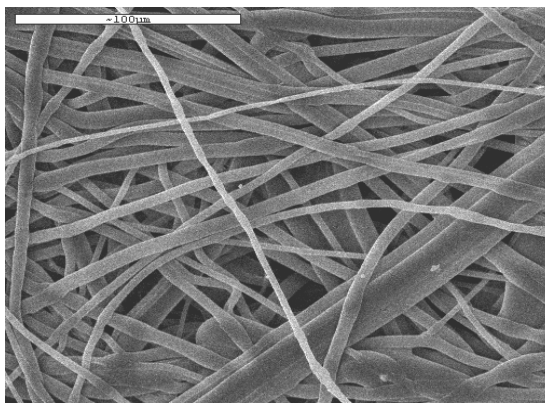


Рис. 3.13. Электронная микрофотография поверхности нетканого сепаратора типа войлока (увеличение $\times 1000$)

Результаты испытаний на разряд макетов источников тока состава Li/сепаратор+ПГЭ/ CF_x и Li/сепаратор+ПГЭ/ CF_x +ПГЭ при плотности тока 0.88 мА/см^2 приведены на рис. 3.14.

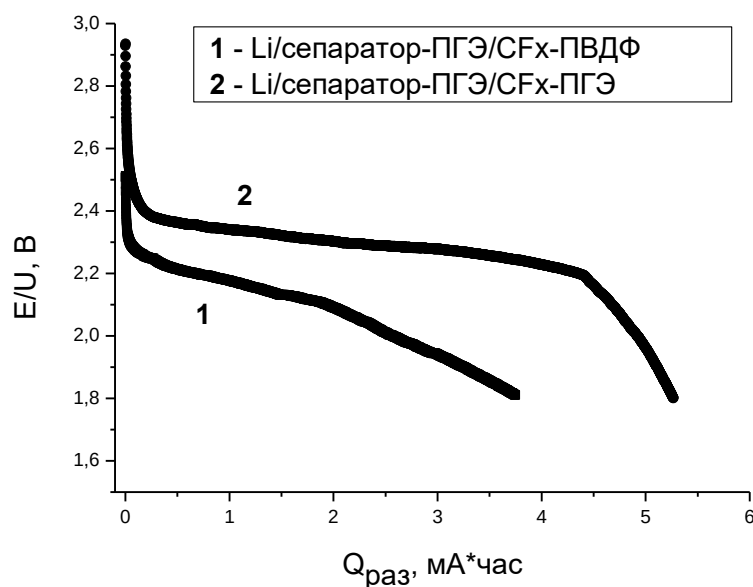


Рис. 3.14. Разрядные кривые первичных источников тока составов: Li/сепаратор-ПГЭ/ CF_x (1); Li/сепаратор-ПГЭ/ CF_x -ПГЭ (2). Разрядная плотность тока 0.88 мА/см^2 . $S = 1\text{ см}^2$

Из рис. 3.14 видно, что при введении в состав катода полимерного электролита разрядная кривая становится более полой. А количество электричества, полученное при разряде катода, возрастает в среднем в 1.5 раза и достигает 5 мА·ч.

3.3. Влияние наночастиц TiO_2 на свойства сетчатых полимерных электролитов

Как было показано выше, НПЭ на основе ПЭГДА и ПЭДА полиэфирдиакрилата имеют низкую проводимость – порядка 10^{-7} См/см. Поэтому необходимо искать пути повышения проводимости сетчатых электролитов, в том числе и с помощью введения неорганических наночастиц.

3.3.1. Влияние наночастиц TiO_2 на свойства НПЭ на основе ПЭДА–ПЭГДА

Цель данного этапа работы [294] заключалась в исследовании влияния добавок наночастиц диоксида титана на проводящие свойства сополимерных сетчатых электролитов, имеющих аморфную структуру (см. гл.3.2.1.), в том числе изучение подвижности иона Li^+ в сетчатом НПЭ методом ЯМР с ИГМП.

В случае НПЭ нанопорошок TiO_2 добавляли в исходную смесь олигомеров после растворения LiClO_4 , после чего смесь обрабатывали УЗ-гомогенизатором в течение 15 - 20 секунд для равномерного распределения наночастиц TiO_2 . При увеличении времени УЗ-воздействия наблюдалась частичная полимеризация смеси вследствие ее разогрева.

В результате были получены однородные прозрачные пленки НПЭ состава ПЭДА–ПЭГДА– LiClO_4 с добавлением 1, 5, 10 мас.% TiO_2 . Количество соли LiClO_4 во всех образцах было 20 мас.%. Это количество, как было ранее нами показано (см. гл.3.2.1.), обеспечивает максимальную проводимость в сетчатых полимерных электролитах на основе ПЭГДА. Количество нанопорошка TiO_2 ($d \sim 60$ нм) не превышало 10 мас.%, т.к. известно, что большее количество ведет к ухудшению ионного транспорта Li^+ из-за агрегации наночастиц и уменьшения содержания электролита.

Ионная проводимость НПЭ увеличивается при добавлении TiO_2 (рис. 3.15).

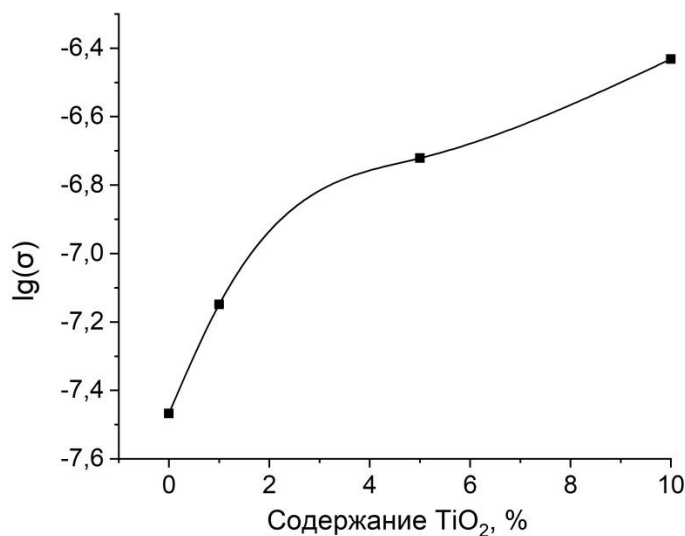


Рис. 3.15. Зависимость логарифма удельной проводимости НПЭ от содержания TiO_2 при 30 °С, где σ выражено в См/см

Из рис. 3.15 видно, что максимальный эффект проявляется при концентрации добавки 10 мас.%, где $\sigma_{\text{уд}}$ увеличивается на порядок при 30 °С, а эффективная энергия активации ионной проводимости уменьшается на 20% и достигает 0.70 эВ. Этот факт указывает на то, что вклад ионной проводимости поверхностного слоя наночастиц достаточно слабо зависит от температуры. Поэтому максимальное увеличение проводимости НПЭ при введении TiO_2 наблюдается при температуре близкой к комнатной. При увеличении температуры до 100 °С этот эффект нивелируется из-за заметного увеличения объемной проводимости в связи с увеличением подвижности полимерных цепей.

Улучшение транспортных свойств электролита с добавками диоксида титана качественно можно объяснить с помощью модели гетерогенного допирования [295]. Эта модель основана на взаимодействии кислота – основание Льюиса в системе полимер – соль – неорганический наполнитель. Согласно этой модели, конечная проводимость композитного электролита зависит от равновесия реакции кислот-оснований Льюиса с участием добавок

неорганических оксидов, полимерной матрицы и соли лития, где катионы выступают в качестве кислот Льюиса, а анионы - основания Льюиса. Эта модель ранее была успешно использована для объяснения изменений проводимости в различных полимерных электролитах на основе высоко- и низкомолекулярных аморфных полимерных матриц [296].

Увеличение проводимости происходит в результате уменьшения степени ионной ассоциации соли электролита, обусловленной ион-ионным и ион-полимерным взаимодействием при участии неорганического наполнителя.

ЯМР спектры высокого разрешения на ядрах ^7Li полимерного электролита с наночастицами TiO_2 (10 мас.%) и без неинформативны, т.к. являются идентичными и представляют одну линию. В то же время ЯМР спектры с импульсным градиентом магнитного поля показывают два вида ионов лития с различной подвижностью. Первый вид Li^+ характеризуется коэффициентом самодиффузии $1.2 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ и заселенностью фазы 0.9. Второй вид Li^+ имеет коэффициент самодиффузии $1.7 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ и заселенность фазы 0.1. При малых временах диффузии также наблюдалась незначительная зависимость коэффициента самодиффузии от времени, что может свидетельствовать об обмене ионов между фазами, характеризующимися разными коэффициентами самодиффузии. Можно предположить, что частота обмена между катионами лития в различных состояниях достаточно большая по сравнению с разницей химических сдвигов (порядка 10^2 Гц), и поэтому наблюдается одна линия ЯМР с усредненным значением химического сдвига. С другой стороны, время обмена больше или сравнимо со временами диффузии (порядка 1 мс) и в результате этого наблюдается двухэкспоненциальный спад диффузионного затухания.

Таким образом, из данных ЯМР с ИГМП на ядрах ^7Li можно заключить, что в полимерном электролите существуют две области (фазы), в которых литий имеет разные коэффициенты самодиффузии. Область полимерного электролита с высокими значениями коэффициентов самодиффузии ионов лития, можно полагать, находится вблизи поверхности наночастиц диоксида титана, а другая

область, характеризующаяся малыми величинами коэффициентов самодиффузии, расположена в объеме полимерного электролита.

Этот вывод согласуется с теоретическими результатами, представленными в работе [297], авторы которой для исследования взаимодействия ионов Li^+ и BF_4^- с кластерами TiO_2 использовали квантово-химические методы. Была смоделирована молекулярная динамика полимерного электролита на основе полиэтиленоксида/ LiBF_4 с добавкой наночастиц TiO_2 и без них. Введение наночастиц TiO_2 в твердый полимерный электролит ПЭО/ LiBF_4 привело к образованию высоко структурированного слоя с толщиной 5-6 Å, который имел подвижность по ионам Li^+ на порядок величины больше по сравнению с объемом ПЭО/ LiBF_4 . ПЭО и ионы в слоях, расположенных от 6 до 15 Å от наночастицы TiO_2 , также показали некоторое структурирование. На свойства слоя ПЭО/ LiBF_4 , который удален более чем на 15 Å, присутствие наночастицы TiO_2 не повлияло.

Таким образом, можно сделать вывод о положительном вкладе наночастиц TiO_2 (размер частиц 60 нм) на проводящие свойства твердых полимерных электролитов на основе сетчатых матриц.

Необходимо было выяснить, а как влияет наночастицы TiO_2 на свойства гель-электролитов, где проводимость осуществляется по жидкой фазе.

3.3.2. Влияние наночастиц TiO_2 на свойства ПГЭ на основе ПЭДА

Далее было исследовано влияния добавок наночастиц TiO_2 на структуру полимерной матрицы композитного гель-электролита состава ПЭДА – этиленкарбонат (1:1 по массе) + 7.5 мас.% LiClO_4 . Данные полимерные электролиты ранее были хорошо изучены методами импедансной и ЯМР спектроскопии, квантово-химического моделирования [298], и поэтому можно было с определенной точностью охарактеризовать эффект влияния добавок наночастиц TiO_2 на структуру полимерной матрицы на основе ПЭДА.

Измерение коэффициентов самодиффузии лития методом ЯМР с ИГМП показали два коэффициента самодиффузии D_s (1.2×10^{-11} и 1.7×10^{-12} м²/с) и заселенность фазы с большим коэффициентом диффузии выше на порядок

(заселенности фаз $p=0.9$ и 0.1). Эти данные были рассчитаны из рис.3.16а, по алгоритму, приведенному на рис. 3.16б.

Описание алгоритма расчета D_s и p (рис.3.16б):

После ряда экспериментов с импульсным градиентом магнитного поля при постоянных временных характеристиках, в полулогарифмических координатах строится зависимость амплитуды спинового эха от квадрата градиента магнитного поля, так называемое диффузионное затухание. В случае изотропного движения зависимость будет иметь экспоненциальный вид. Затухания имеющий не экспоненциальный вид, может говорить о наличии нескольких фаз с различной подвижностью. В таком случае зависимость раскладывается на сумму нескольких компонент. Более подробно эксперимент по ЯМР с ИГМП описан в обзорной работе [299].

На спектре с вращением образца ПГЭ под магическим углом наблюдается одна линия. Можно предположить, что частота обмена между катионами лития в различных состояниях достаточно большая по сравнению с разницей химических сдвигов (порядка 100 Гц), и поэтому наблюдается одна линия ЯМР с усредненным значением химического сдвига. С другой стороны, время обмена больше или сравнимо со временами диффузии (порядка 1 мс) и в результате этого наблюдается двухэкспоненциальный спад диффузионного затухания.

Данные по коэффициентам самодиффузии протонов, полученные для ненаполненных и наполненных TiO_2 образцов, были практически идентичны, в то время как данные по ЯМР спектроскопии с вращением под магическим углом показали значительные различия для ЯМР спектра ^1H и ^{13}C , что говорит об изменении структуры ПГЭ.

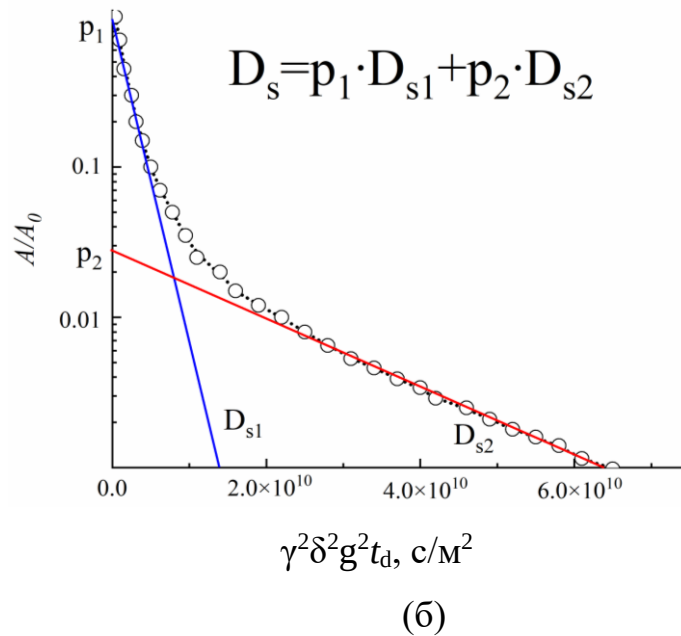
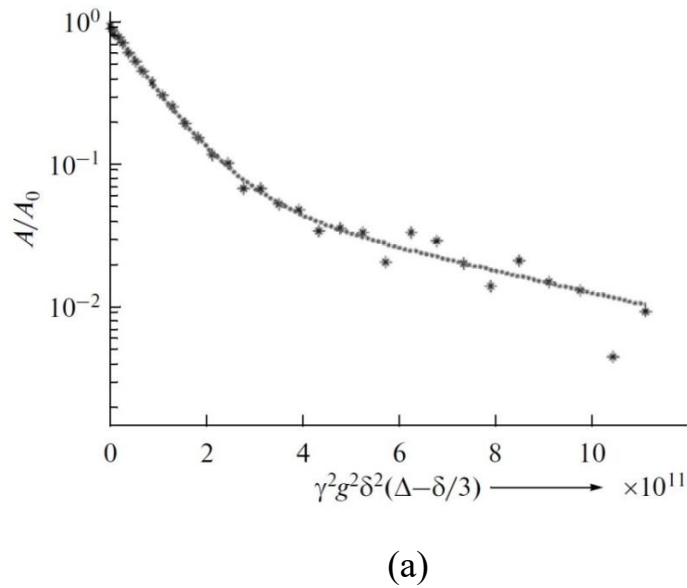


Рис. 3.16. (а) Диффузионное затухание для ядра ^7Li в образце ПГЭ с наночастицами TiO_2 (10 мас. %), время диффузии 30 мс; (б) обработка данных диффузионного затухания на 2 компоненты, где D_s – коэффициент самодиффузии на ядре ^7Li , p – заселенность фазы ($p_1 + p_2 = 1$ или 100%)

Маловероятно, что этот процесс был вызван присутствием наночастиц TiO_2 , т.к. методами изотермической калориметрии и ДСК показано, что введение 10 мас.% TiO_2 не влияет на полноту отверждения смеси. При разрыве связи, если он есть, число двойных связей не изменяется, поэтому влияния на процесс отверждения не наблюдается.

Вероятнее всего деструкция полимера произошла во время подготовки смеси компонентов полимерного электролита к синтезу, а именно, во время обработки ультразвуком.

Целью данного этапа работы было выяснить природу химических реакций, приводящих к наблюдаемым изменениям в спектрах ЯМР для полученных НПЭ путем сопоставления измеренных химических сдвигов для ядер ^1H и ^{13}C с рассчитанными методом квантово-химического моделирования.

3.3.3. Влияние наночастиц TiO_2 на структуру ПГЭ на основе ПЭДА [300]

В экспериментальных спектрах ЯМР ^{13}C с вращением под магическим углом (ЯМР с ВМУ) для гель-электролита состава ПЭДА/ LiClO_4 /ЭК после введения TiO_2 с УЗ-обработкой полимеризующейся композиции появляются два новых сигнала: при 57.6 м.д. от третичного атома углерода и при 17.4 м.д. от атома С метильной группы (рис. 3.17).

В экспериментальных спектрах ЯМР с ВМУ на ядрах ^1H для тех же составов, наоборот, исчезает пик при 3.94 м.д. и появляется новый – при 1.16 м.д. (рис. 3.18).

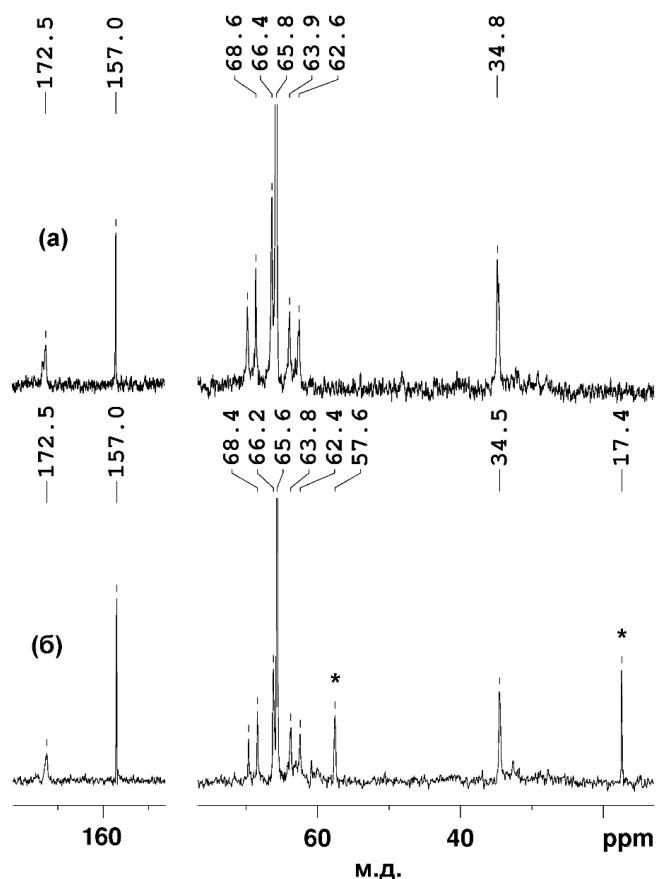


Рис. 3.17. ^{13}C ЯМР спектры с ВМУ для: (а) ПЭДА/ LiClO_4 /ЭК; (б) ПЭДА/ LiClO_4 /ЭК/ TiO_2 после УЗ-обработки. Новые пики отмечены «*»

Совокупность всех сигналов ^1H для исходного полимерного электролита можно разбить на три группы (рис. 3.18а): 1 – сигналы от протонов групп $-\text{CH}_2-$ этиленкарбоната, 2 – сигналы от протонов групп $-\text{CH}_2-$, расположенных рядом с атомом О (CH_2-O) ПЭДА, и 3 – сигналы от протонов групп $-\text{CH}_2-$, расположенных рядом с карбонильной группой $\text{C}=\text{O}$ ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$) ПЭДА.

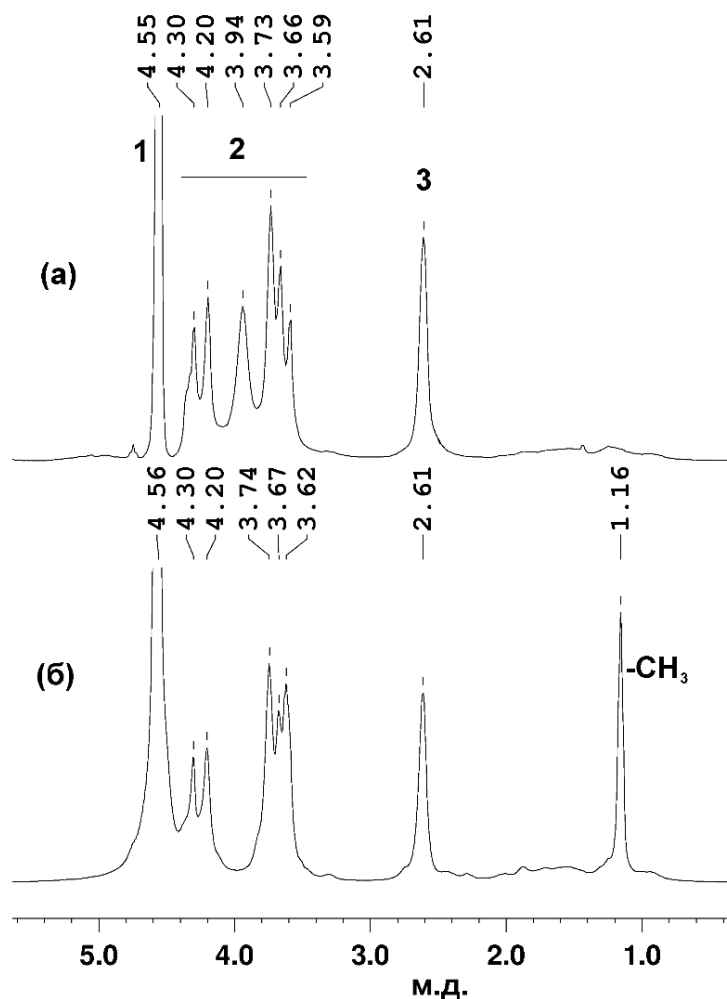


Рис. 3.18. Экспериментальные спектры ЯМР ^1H с ВМУ для электролитов: (а) ПЭДА/ LiClO_4 /ЭК; (б) ПЭДА/ LiClO_4 /ЭК/ TiO_2 после обработки УЗ.

Множество линий во второй группе, по-видимому, обусловлено наличием нескольких сосуществующих конформаций полимерных цепочек. Из рис. 3.18б видно, что после УЗ-обработки исходной смеси полимерного электролита в присутствии наночастиц TiO_2 появляется новый пик при 1.16 м.д., который соответствует протонам Me -группы.

Экспериментальный факт выделения газообразного CO_2 (рис. 3.19) (идентификация газа проведена методом газовой хроматографии) в ходе УЗ-обработки (в течение 20 с) нанокомпозитного раствора ПЭДА/ LiClO_4 /ЭК/ TiO_2

свидетельствует о частичном разложении ЭК. В таблице 3.4 приведены отнесения хроматографических пиков.

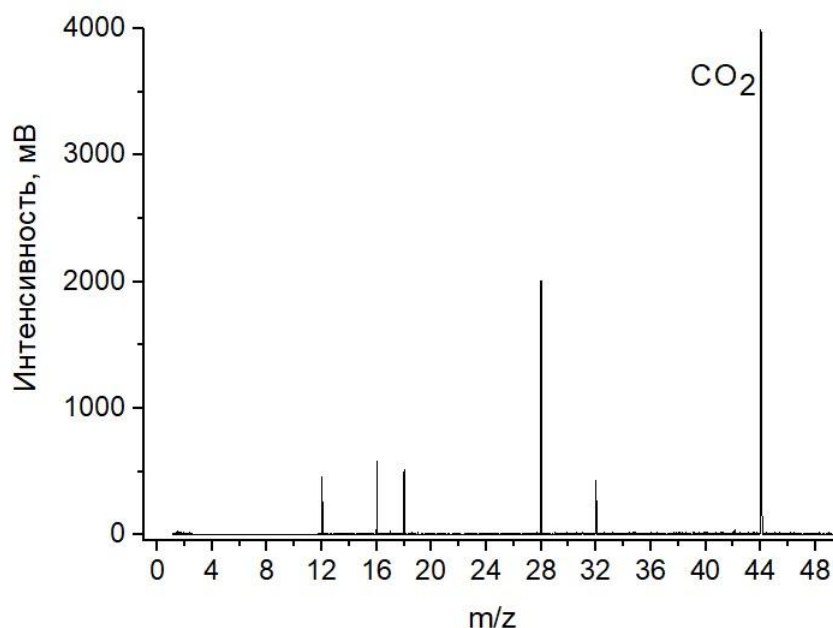


Рис. 3.19. Масс-спектры продуктов УЗ-обработки полимеризующейся композиции в газовой фазе

Таблица 3.4.

Масс-спектры конденсата продуктов реакции полимеризации

m/z	I _{отн.} (%)	Отнесение*
12	10	[C] ⁺
16	14	[CH ₄] ⁺ , (CH ₄), [O] ⁺ , (CO ₂)
17	12	[HO] ⁺ , (H ₂ O)
28	50	[CO] ⁺ , (CO)
32	10	[CH ₄ O] ⁺ , (CH ₄ O)
44	100	[CO ₂] ⁺ , (CO ₂)

* В квадратных скобках приведены ионы, в круглых – исходные молекулы.

Это подтверждается изменением относительных интенсивностей пиков метиленовых звеньев ЭК в спектрах ЯМР. Фрагмент этиленоксида -OCH₂CH₂- в момент его образования после отщепления CO₂ от молекулы ЭК, вероятно, может вступить во взаимодействие по связи С—Н полимерной матрицы с

образованием Ме-группы (рис. 3.20, схема 1). Однако в случае согласованного объединения фрагментов $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (рис. 3.20, схема 2) или при их взаимодействии по связям $\text{C}-\text{C}$ или $\text{C}-\text{O}$ полимера, Ме-группа не образуется.

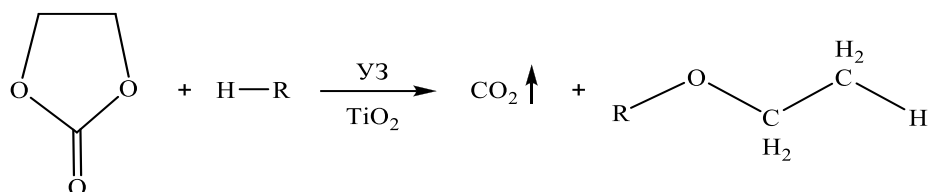


Схема 1

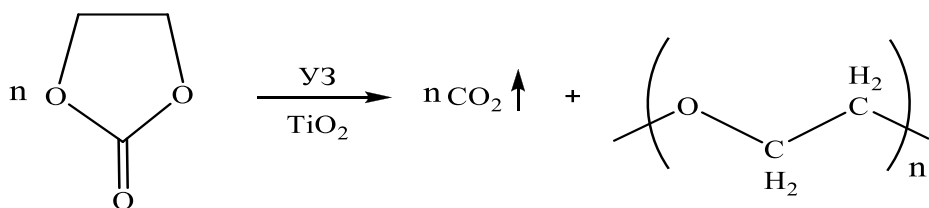


Схема 2

Рис. 3.20. Экспериментальные данные частичного разложения ЭК до CO_2 в ходе УЗ-обработки нанокомпозитного раствора ПЭДА/ LiClO_4 /ЭК/ TiO_2 с образованием Ме-группы (схема 1); без образования Ме-группы (схема 2)

Для реализации первого маршрута (рис. 3.20, схема 1) требуется активация связи $\text{C}-\text{H}$ полимерной матрицы. При наличии такой активации можно предполагать альтернативные маршруты появления продуктов с Ме-группой, основанные только на реакциях молекул полимеров. Второй путь реакции (рис. 3.20, схема 2) приводит к образованию продукта, состоящего из тех же фрагментов, что и исходная структура ПЭДА.

Для понимания природы необычной химической реакции в системе проведены квантово-химические расчеты. Были рассмотрены молекулярные модели в газовой фазе. Окружающую среду, состоящую из полимерных цепочек, молекул растворителя, катионов и анионов соли и их ассоциатов, трудно описать в рамках континуальной модели, которая обычно используется для учета влияния среды в квантово-химических расчетах. Альтернативный подход, который сводится к расчетам больших кластерных моделей, включающих молекулы окружения, является трудоемкой и конкретной исследовательской

задачей. Так как в исследуемых реакциях предполагается образование только нейтральных продуктов, отличающихся перераспределением неполярных связей С—С и С—Н, не следует ожидать больших эффектов от учета окружающей среды.

Поскольку критерием отбора структур является совпадение экспериментальных и теоретических спектров, сначала проведено отнесение линий в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C на основании рассчитанных химических сдвигов для структур, моделирующих полимерную цепочку. Одному звену полимерной цепи $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$ может отвечать несколько конформеров, которые обладают различным набором химических сдвигов для четырех метиленовых звеньев. Модельной была структура $\text{Me}-\text{OC}^\alpha\text{H}_2-\text{C}^\beta\text{H}_2-\text{OC}(\text{O})-\text{C}^\gamma\text{H}_2-\text{C}^\delta\text{H}_2-\text{O}-\text{Me}$, в которой соседние звенья полимерной цепочки заменены на метильные группы. Для такой структуры существует четыре конформера: *tt*, *gt*, *tg* и *gg* (*g* и *t* обозначают соответственно *гош*- и *транс*-ориентацию остатков, присоединенных к звеньям CH_2-CH_2 , причем буква в первой позиции относится к фрагменту $\text{O}-\text{C}^\alpha-\text{C}^\beta-\text{O}$, а во второй — к фрагменту $\text{C}-\text{C}^\gamma-\text{C}^\delta-\text{O}$). Структура 1 конформера *gt* приведена на рис. 3.21.

Для всех конформеров химические сдвиги протонов групп $\text{C}^\alpha\text{H}_2$ и C^βH_2 , связанных с атомом О, незначительно отличаются между собой и дают сложную интенсивную линию при 3.4 м.д. Другая картина характерна для протонов, находящихся по соседству с карбоксильной группой. Сигналы от групп $\text{C}^\gamma\text{H}_2$ и $\text{C}^\delta\text{H}_2$ сдвинуты, соответственно, в низкое и высокое поле и имеют расщепления только для *g*-конформеров. Поскольку в экспериментальном спектре ЯМР ^1H (см. рис. 3.18) присутствуют как узкая нерасщепленная линия при 2.6 м.д., так и группа из трех линий при 3.7 м.д., можно сделать вывод, что полимерная цепочка существует как набор *gt*- и *tt*-конформеров отдельных звеньев. (Рассчитанное расщепление сигнала от фрагмента $\text{C}^\delta\text{H}_2$ для *gg*- и *tg*-конформеров, равное 0.6 м.д., слишком велико.)

На рис. 3.21 изображены модельные структуры ПЭДА (1–7) и продуктов его трансформации с *Me*-группой.

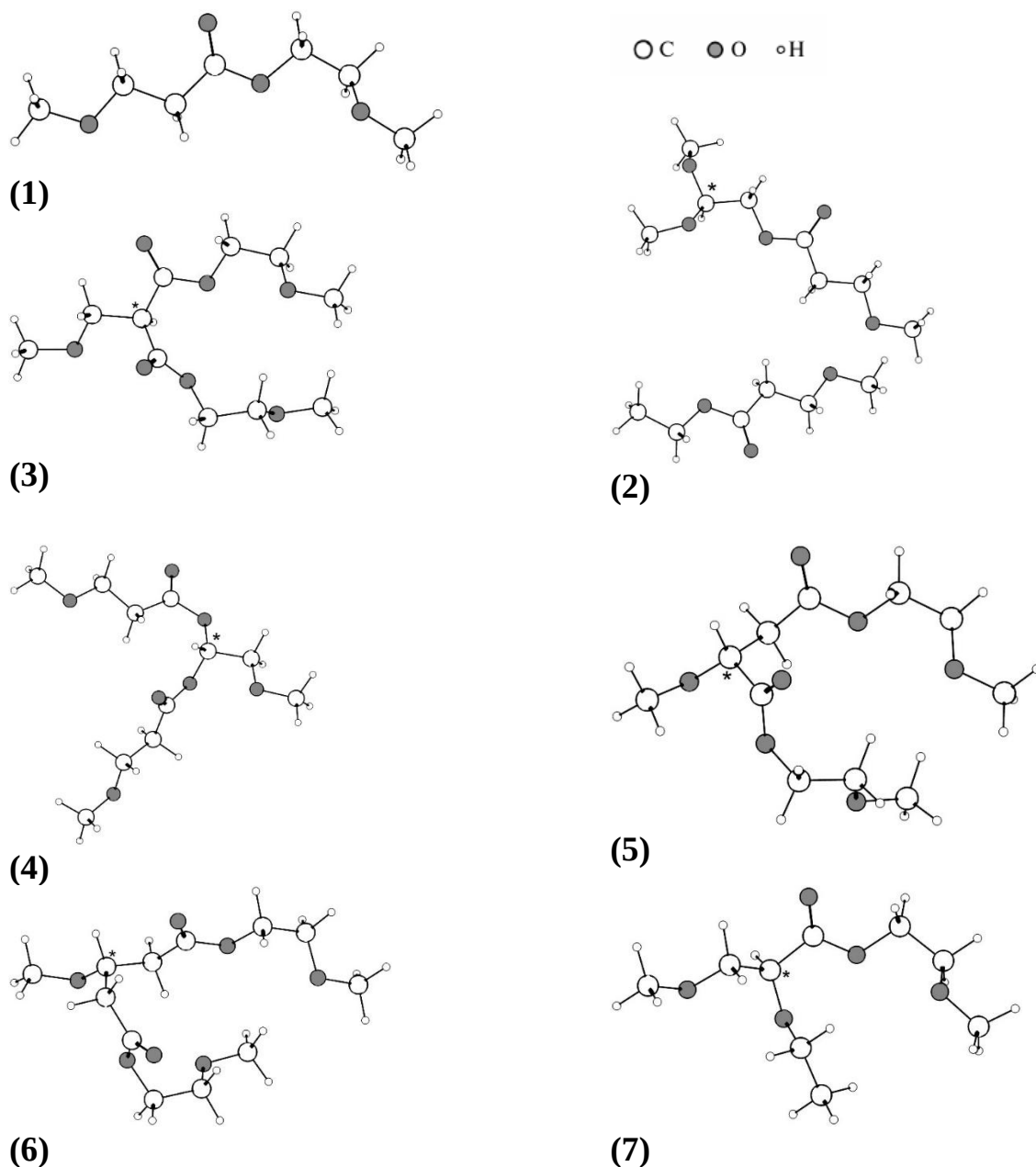


Рис. 3.21. Модельные структуры 1-7, соответствующие следующим фрагментам полимерных цепей: исходная структура полиэфирдиакрилата $C_7H_{14}O_4$ (1), фрагменты $C_8H_{16}O_5$ и $C_6H_{12}O_3$ новой цепи полимера с третичным атомом C(*), который соседствует с эфирными группами (2); с двумя карбоксильными группами в $C_{11}H_{20}O_7$ (3); с двумя атомами O карбоксильных групп в $C_{11}H_{20}O_7$ (4); с карбоксильной группой и метиленовым звеном в $C_{11}H_{20}O_7$ (5); с двумя метиленовыми звеньями в $C_{12}H_{22}O_7$ (6); с карбоксильной и эфирной группами в $C_9H_{18}O_5$ (7). Атом C метиленового звена, в котором после реакции осталась только одна связь C–H, помечен знаком (*)

Обращает на себя внимание непостоянство положения одной из линий в экспериментальном спектре ЯМР ^1H . Она смещается от 4.0 м.д. для исходного образца к 3.82 м.д. для образца с TiO_2 . Согласно проведенным расчетам, это можно интерпретировать как следствие изменения двугранного угла θ в фрагменте $\text{C}^\beta\text{—OC(O)—C}^\gamma$, которое вызвано, например, различием координационных взаимодействий карбонильной группы с ионами системы в присутствии различных нанопорошков. Так, расщепление сигналов от протонов группы C^βH_2 *gt*-конформера увеличивается от 0.35 м.д. при $\theta = 180^\circ$ до 1.8 м.д. при $\theta = 120^\circ$. Химические сдвиги других протонов при этом изменяются мало. Качественно об участии карбонильной группы в координационных взаимодействиях позволяет судить уширенная линия при 173 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C (см. рис. 3.17). Кроме того, в спектрах ЯМР ^1H присутствует линия со сдвигом 4.7 м.д., которую можно отнести к структурам с неплоским фрагментом $\text{C}^\beta\text{—O—C(O)—C}^\gamma$.

Рассчитанные спектры ЯМР ^{13}C имеют бóльшую абсолютную погрешность, чем спектры ЯМР ^1H , но относительная погрешность вычисленных химических сдвигов слишком мала, чтобы сделать вывод о природе реакции, приводящей к появлению сигнала от Ме-группы в спектре ЯМР ^1H .

В рассчитанном спектре ЯМР ^{13}C присутствуют три сигнала в области 70–80 м.д. от четырех групп $\text{—CH}_2\text{—}$ и один сигнал при 39 м.д. (от ядер $^{13}\text{C}^\gamma$), которому в экспериментальном спектре соответствует полоса при 35 м.д. Химический сдвиг для ядра атома C^δ (77 м.д.) мало изменяется при переходе от *gt*- к *tt*-конформеру. Напротив, химические сдвиги ядер атомов C^α и C^β в этом случае различаются от 0.5 до 2 м.д. В результате набор *gt*- и *tt*-конформеров дает пять линий в спектрах ЯМР ^{13}C в области 62–70 м.д., что соответствует экспериментальным данным.

При внедрении этиленоксида по связи $\alpha\text{—C—H}$ рядом с карбоксильной группой образуется структура 7 (см. рис. 3.21), в которой одновременно появляется атом С с одной связью C—H и Ме-группа. Однако в рассчитанном спектре ЯМР ^{13}C пик от этого атома С смещен в низкополевую область почти на

30 м.д. (рис. 3.23, спектр 7), что не соответствует экспериментальным наблюдениям. Другие варианты внедрения фрагмента $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ по связям $\text{C}-\text{H}$ с образованием иначе расположенной группировки COCH_2CH_3 дают качественно схожие результаты.

Химический сдвиг в спектре ЯМР ^1H , обусловленный Me -группой, однозначно указывает, что эта группа связана с группой CH_2 . Это обстоятельство сужает набор возможных реакций метатезиса σ -связей, которые приводят к ее образованию. Схема реакции приведена на рис. 3.22.

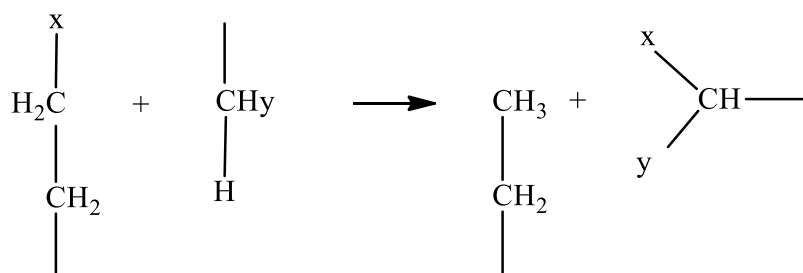


Рис. 3.22. Схема реакций метатезиса σ -связей, где $\text{x}, \text{y} = \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и $\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

В ходе этой реакции одновременно с появлением Me -группы возникает связь атома H с третичным атомом C , в результате чего в спектре ЯМР ^{13}C образца появляется новая линия при 57.55 м.д., которой не было в спектре исходной структуры.

На рис. 3.23 приведены рассчитанные спектры ЯМР ^{13}C исходного ПЭДА (см. структуру 1 на рис. 3.21) и шести возможных олигомерных структур, на которых символом «*» отмечен сигнал третичного атома C .

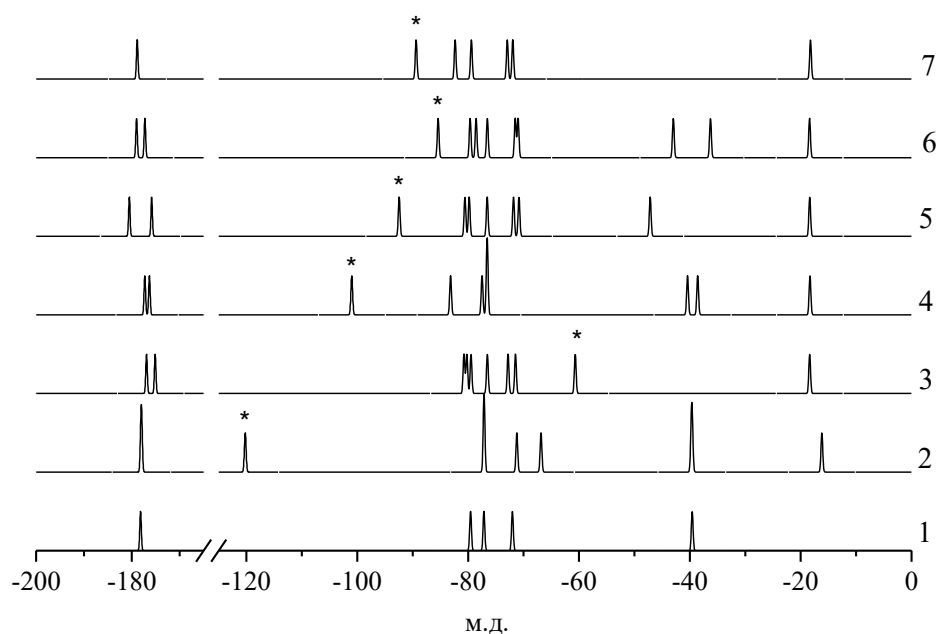


Рис. 3.23. Теоретические спектры ЯМР ^{13}C структур 1–7, которые моделируют полимер без учета концевых Me-групп, заменяющих оборванные связи C–C. Знаком (*) помечен сигнал третичного атома C

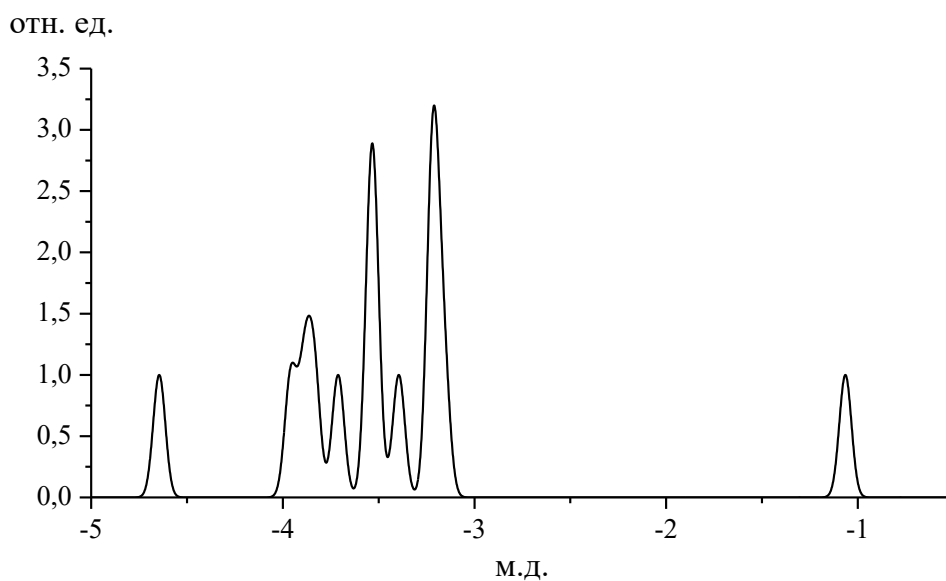


Рис. 3.24. Теоретический спектр ЯМР ^1H структуры 3

Из рассчитанного спектра ЯМР ^1H для структуры 3 (рис. 3.24) видно, что сигнал от атома H, связанного с третичным атомом C, лежит в области 3–5 м.д., в которой находится сигнал от метиленовых групп. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными, когда после УЗ-обработки появлялся сигнал от Me-группы и изменялось соотношение интенсивностей сигналов в области 3.6–4.0 м.д. (см. рис. 3.18).

По данным квантово-химических расчетов химических сдвигов ЯМР ^1H при образовании фрагментов $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ вместо сигнала от протонов группы C^*H_2 при ~ 2.5 м.д. появляются сигнал при 1.2 м.д. от Me-группы и сигнал при 3.2 м.д., который накладывается на группу сигналов от протонов метиленовых звеньев, связанных с эфирными атомами O. Это согласуется с наблюдаемым увеличением амплитуды сигнала при 3.62 м.д. (рис. 3.25).

Таким образом, только в случае участия C—H-связи в α -положении по отношению к карбонильной группе (см. рис. 3.21, структура 3) имеет место разумное соответствие рассчитанных и наблюдаемых химических сдвигов. Можно предположить, что реакция протекает по схеме, приведенной на рис. 3.26.

Эксперименты показывают, что к реакции метатезиса σ -связей приводит только совместное УЗ-воздействие и присутствие нанопорошка TiO_2 , а независимая УЗ-обработка или только добавление нанопорошка указанного явления не вызывают.

Механизм этой загадочной реакции пока не ясен, хотя повышенная активность связей C—H по соседству с карбонильной группой является основой известной реакции конденсации сложных эфиров по Клайзену. Можно также отметить, что атомы H групп CH_2 по соседству с карбонильной группой наиболее подвижны в полимерной цепи из-за кето-енольной таутомерии. По данным расчета образование такого изомера для модельной структуры при $n = 1$ требует энергии 22 ккал/моль. Формирование внутримолекулярной водородной связи ($d(\text{H}\cdots\text{O}) = 1.73 \text{ \AA}$) между атомом H енольной группы и эфирным атомом O способствует стабилизации этого изомера.

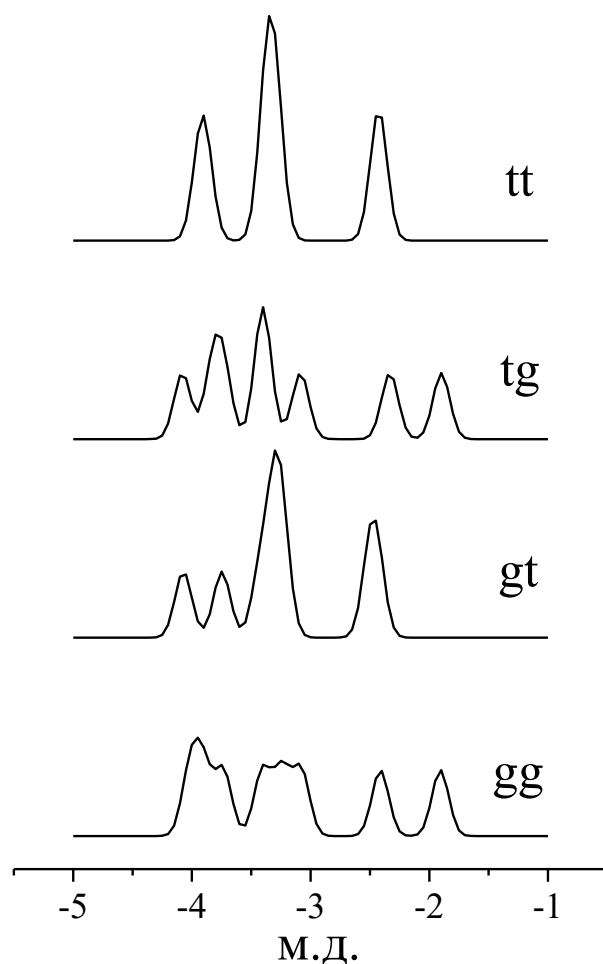


Рис. 3.25. Теоретические ^1H ЯМР- спектры различных конформеров

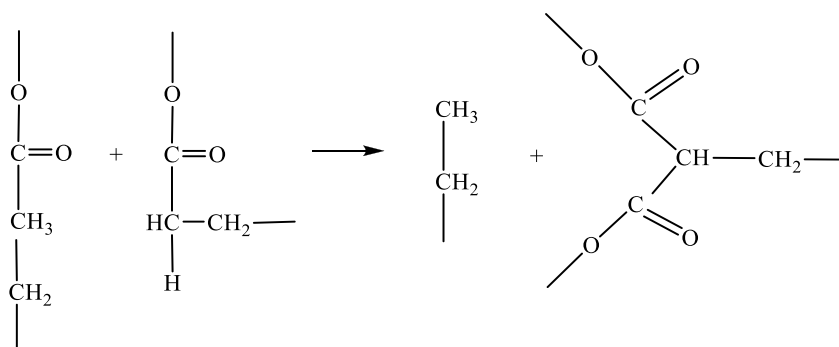
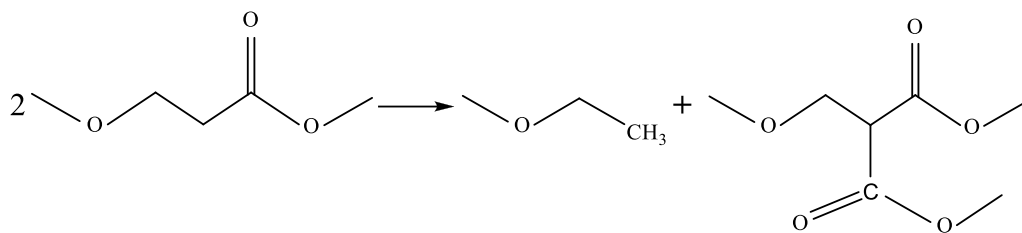


Рис. 3.26. Схема реакции метатезиса σ -связей при воздействии УЗ

Таким образом, на основе результатов проведенных расчетов предложена структура продукта деструкции полиэфирдиакрилата под действием УЗ в присутствии наночастиц TiO_2 в НПЭ состава ПЭДА— LiClO_4 —ЭК— TiO_2 . Согласно предложенной структуре, поверхностные центры TiO_2 в условиях поглощения энергии УЗ должны катализировать реакцию метатезиса σ -связей по схеме, приведенной на рис. 3.27.



3.27. Схема реакции метатезиса σ -связей, катализируемой УЗ

Несмотря на то, что происходит разложение молекул этиленкарбоната и цепи полиэфирдиакрилата, возникающие при этом новые структурные ячейки полимерной матрицы сетчатого электролита подобны исходным, и поэтому в ходе реакции радикальной полимеризации удачно встраиваются в трехмерную полимерную сеть, не мешая ионному транспорту.

3.4. Сравнение влияния наночастиц SiO_2 на свойства ПГЭ на основе ПВДФ-ГФП и ПЭГДА

Несмотря на большое количество трудов, посвященных электролитам с добавками SiO_2 , имеется ограниченное число сообщений об использовании коммерчески доступного нанопорошка SiO_2 “Аэросил 380” со средним размером частиц 7 нм. Вследствие их высокой удельной поверхности $380 \text{ м}^2/\text{г}$ по ВЕТ и высокой концентрации поверхностных групп происходит диссоциация соли в электролите. В связи с тем, что влияние наночастиц на механические свойства гель-электролитов трудно изучить в виду их плохой механической прочности, имеет смысл исследовать этот процесс на модельной системе – гетерогенных гелях на основе пленки состава ПВДФ-ГФП+ SiO_2 с последующей пропиткой жидким электролитом.

3.4.1. Влияние наночастиц SiO_2 на свойства ПГЭ на основе ПВДФ-ГФП

[301]

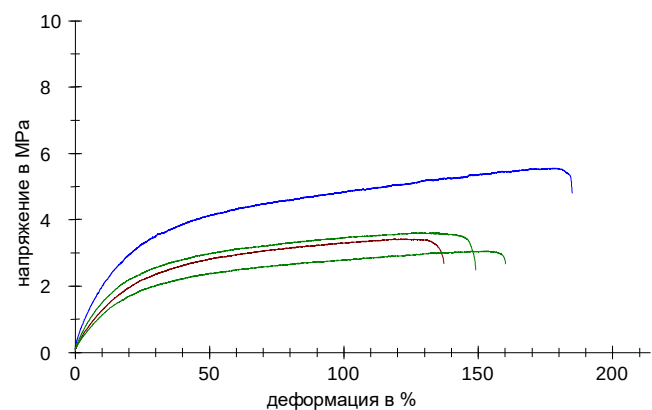
В последние десятилетия часто встречаются работы по нанокомпозитным мембранам на основе ПВДФ–ГФП с различными наночастицами в количестве до 10 мас.%. При введении наночастиц оптимальной концентрации полученные

пленки отличаются не только улучшенной проводимостью и механической прочностью, но и еще бóльшей прочностью и впитываемостью электролита. Поэтому представляет интерес изучить влияние добавок нанопорошка SiO_2 “Аэросил 380” на проводимость полимерного электролита на основе ПВДФ–ГФП и соли лития и сравнить полученные результаты с электролитом на основе диакрилата.

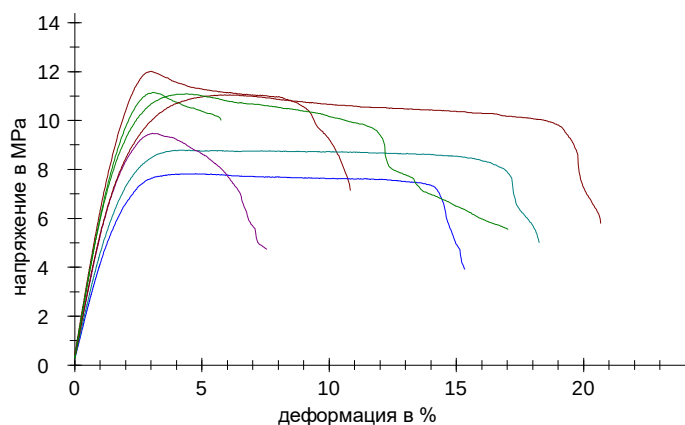
В результате отлива из раствора ПВДФ–ГФП в тетрагидрофуране с последующей сушкой получили пленки толщиной 40–120 мкм с различным содержанием SiO_2 (0, 1.25, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 мас.%).

На первом этапе работы исследовали влияние режимов перемешивания растворов ПВДФ–ГФП без введения нанопорошков на механическую прочность мембран. Растворы ПВДФ–ГФП и 1 М LiBF_4 в гамма-бутиролактоне в ТГФ перемешивали в течение 1 (режим 1), 6 (режим 2) и 24 ч с перерывами на ночь (режим 3). Результаты исследования механических свойств представлены на рис. 3.28 и в таблице 3.5

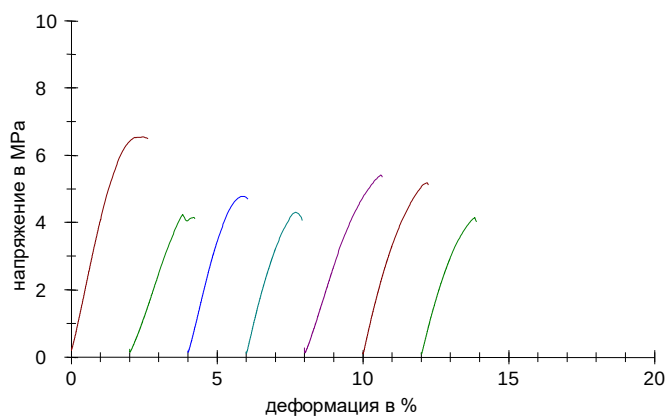
Видно, что время перемешивания раствора сильно влияет на механическую прочность пленок. Деформация пленок, полученных по режиму 1 (рис. 3.28а), самая максимальная и составляет 277.8%, что свидетельствует об эластичности образцов пленок. Пленки, полученные по режиму 2 (рис. 3.28б), хотя и имеют более высокое максимальное напряжение 9.7 МПа, но максимальная деформация при разрушении у них только 18.8%. Самые плохие механические параметры у пленок ПВДФ–ГФП, полученных по режиму 3. Они разрушаются при минимальной деформации. Пленки, полученные по режиму 1 и 3, имеют толщину в пределах 50–120 мкм, но абсолютно разные механические свойства. Напротив, пленки, полученные по режиму 2 практически одинаковой толщины, но их максимальное напряжение имеет разброс 16.5%. Поэтому причину отличия в механических параметрах нужно искать в качественном составе пленок.



(а)



(б)



(в)

Рис. 3.28. Зависимость механического напряжения σ_p от деформации ПВДФ–ГФП пленок, полученных по режиму 1 (а), 2 (б) и 3 (в); для образцов каждого состава размером 5×50мм: для режима 1 – четыре образца толщиной 100 - 120 мкм, режима 2 (толщина пленок 29-32 мкм), режима 3 (толщина пленок 50-100 мкм) – по 7 образцов. Результаты для образцов режима 3 разнесены по оси абсцисс для наглядности

Таблица 3.5

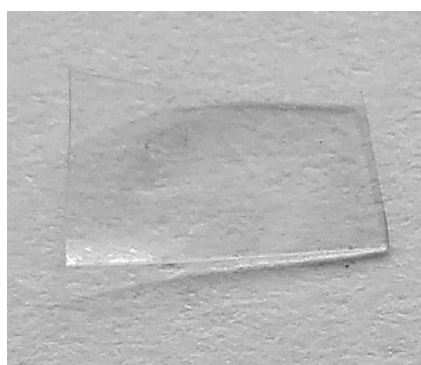
Механические параметры образцов ПВДФ-ГФП пленок

Режим получения пленок	Толщина образцов, мкм	Максимальная деформация при разрушении, %	Максимальное напряжение, МПа
1	100 - 120	277.8 ± 56.1	3.6 ± 0.3
2	29 - 32	18.8 ± 2.1	9.7 ± 1.6
3	50 - 100	2.2 ± 0.3	4.7 ± 0.4
1 (1.25% SiO ₂)	100	148.8 ± 11.5	3.4 ± 0.3
1* (2.5 % SiO ₂)	30	11.6 ± 1.7	24.1 ± 2.1

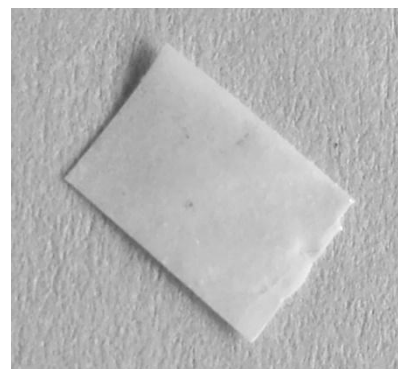
* ПВДФ-ГФП раствор готовили без 1 М LiBF₄ в ГБЛ

На следующем этапе работы были получены нанокомпозитные мембраны на основе ПВДФ-ГФП и SiO₂ с использованием оптимального режима перемешивания, отливки и сушки образцов.

Фотографии готовых пленок без нанопорошка и с введением 1.25 мас.% SiO₂ представлены на рис. 3.29.



(a)



(б)

Рис. 3.29. Готовые пленки мембран ПВДФ–ГФП без нанопорошка (а) и с 1.25 мас.% SiO₂ (б)

Для пленки с 1.25 мас.% SiO_2 изучили механические свойства. Результаты приведены на рис. 3.30а и в таблице 3.5. Для сравнения приводятся результаты исследований механических свойств для образца с 2.5 мас.% SiO_2 (рис. 3.30б).

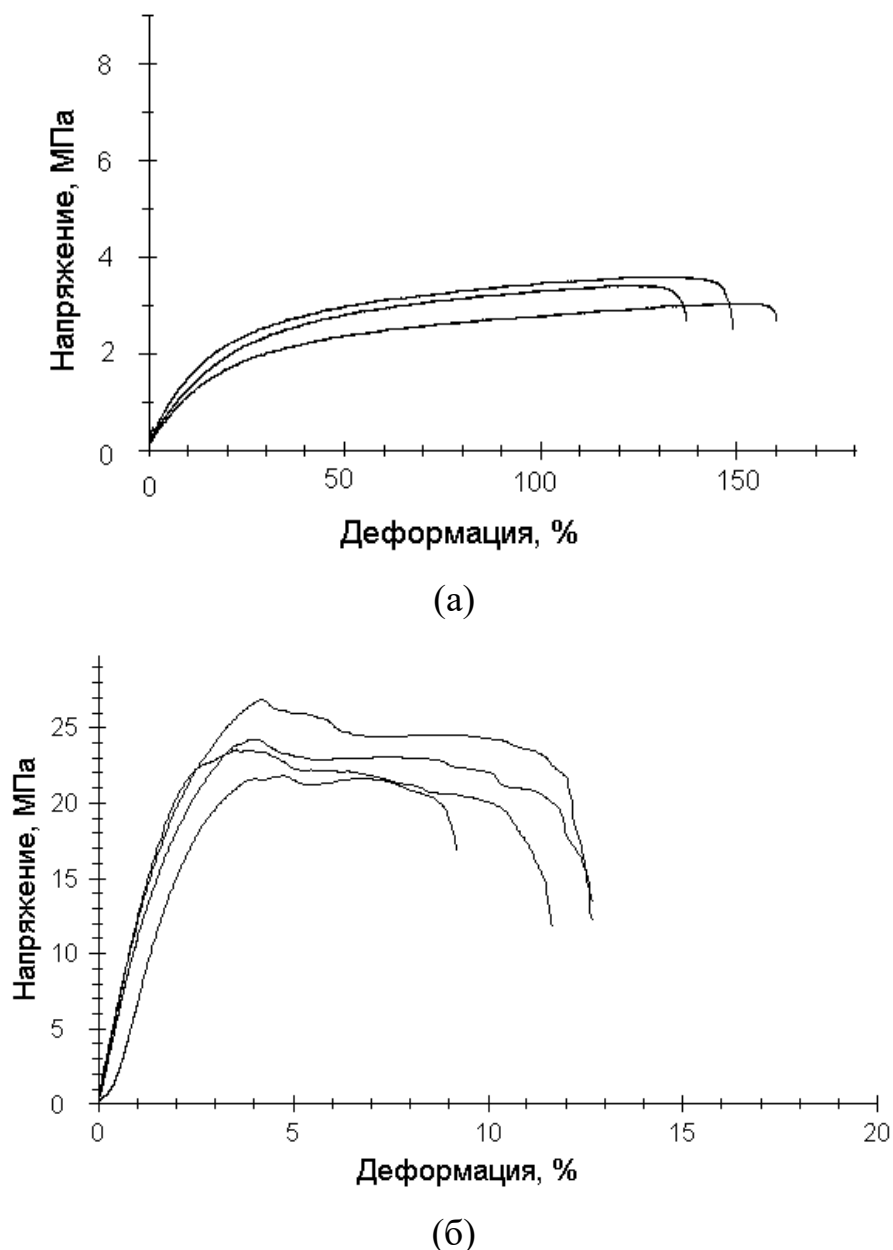


Рис. 3.30. Зависимости от деформации механического напряжения σ_p серии образцов пленок ПВДФ–ГФП с 1.25 (а) и 2.5 мас.% SiO_2 (б), полученных без введения в раствор жидкого электролита.

Из рис. 3.30 видно, что величина максимального напряжения или предела прочности данных образцов совпадает с образцами без нанонаполнителя, а максимальная деформация пленок при разрыве на 46% меньше. Может быть,

здесь накладывается эффект присутствия жидкого электролита и наночастиц, поэтому мы провели эксперимент по изучению механических свойств нанокompозитных пленок ПВДФ–ГФП в отсутствии жидкого электролита (рис. 3.30б; таблица 3.5).

Из рис. 3.30б видно, что именно наночастицы SiO_2 уменьшают значение максимальной деформации, но в тоже время значительно увеличивают предел прочности. Аналогичные результаты были получены для НПЭ с содержанием SiO_2 от 1 до 6 мас. %.

Следующим этапом работы было изучение электрохимических свойств НПЭ. Ионную проводимость тонкопленочных образцов НПЭ с различным содержанием SiO_2 (0, 1.0, 1.25, 1.5, 2.5, 5.0, 7.5, 10 мас. %) изучали при комнатной температуре. Пленки, 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. Годографы импеданса ячейки НС/НПЭ/НС представляли собой прямую линию с углом наклона 85° (рис. 3.31), которому соответствует эквивалентная схема, представленная рядом.

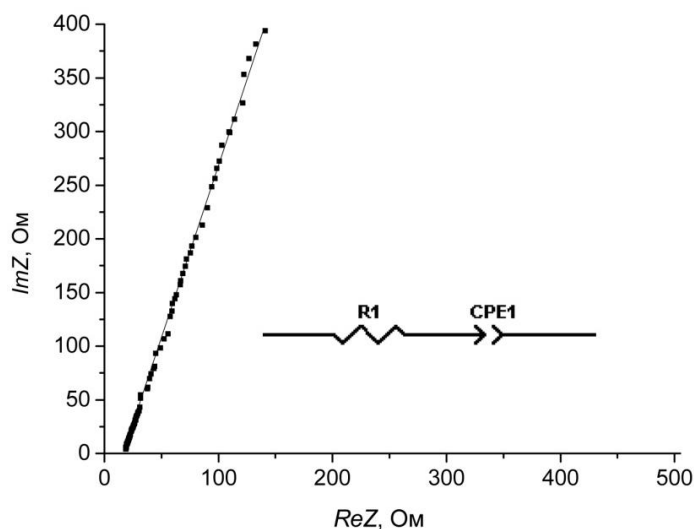


Рис. 3.31. Годограф импеданса ячейки НС/НПЭ/НС и эквивалентная схема:
R1– сопротивление электролита, CPE1– элемент с постоянным углом сдвига фаз

Угол СРЕ-Р составлял 0.78, таким образом, можно считать, что СРЕ-Т обозначало емкость двойного электрического слоя и равнялось 3.4×10^{-6} Ф.

Результаты расчета проводимости НПЭ по данной эквивалентной схеме в зависимости от содержания наночастиц SiO_2 представлены на рис. 3.32.

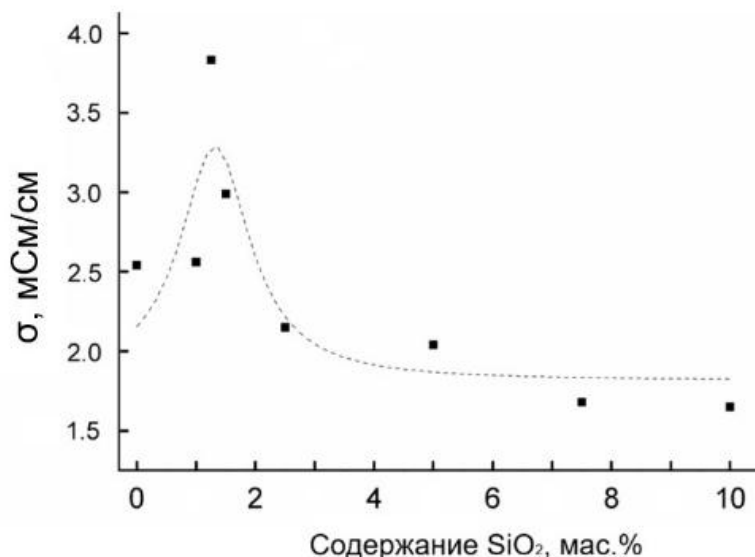


Рис. 3.32. Зависимость проводимости $\sigma_{\text{уд}}$ НПЭ от содержания SiO_2 при 20 °С

Из рис. 3.32 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. Можно сделать вывод об оптимальной концентрации наночастиц SiO_2 , при которой НПЭ имеет максимальную проводимость 1.25 мас.%.

Для всех составов электролитов измерили электрохимическое окно стабильности в ячейке $\text{Li}/\text{НПЭ}/\text{НС}$. На рис. 3.33 для примера представлены вольтамперограммы ячеек $\text{Li}/\text{НПЭ}/\text{НС}$ со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с.

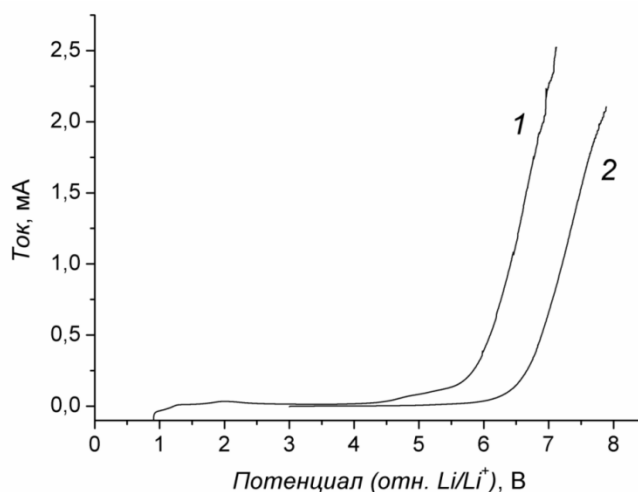


Рис. 3.33. Вольтамперограммы ячеек Li//НС: (1) – гель-электролит на основе ПВДФ–ГФП, (2) – НПЭ на основе ПВДФ–ГФП + 2.5 мас.% SiO₂

Из рис. 3.33 видно, что при введении 2.5 мас.% SiO₂ электрохимическая стабильность мембран повышается на 0.7 В.

Результаты измерения электрохимического окна стабильности для всех составов НПЭ представлены рис. 3.34.

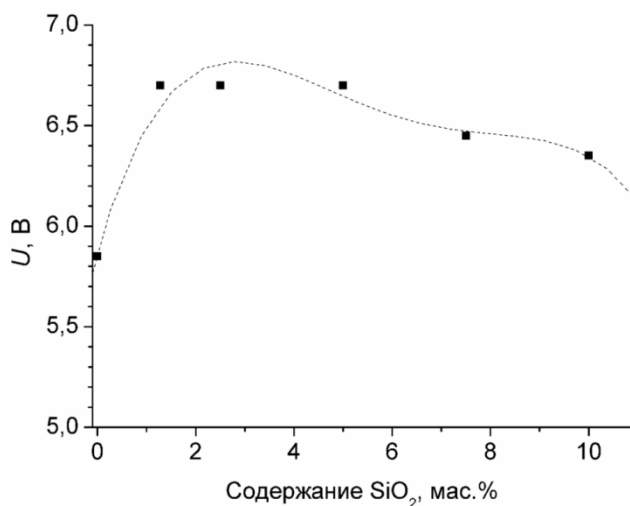


Рис. 3.34. Зависимость верхнего предела окна электрохимической стабильности НПЭ от концентрации нанопорошка SiO₂

Из рис. 3.32 видно, что лучшая электрохимическая стабильность у НПЭ с содержанием 1–5 мас.% SiO₂ и соответствует 6.7В относительно Li/Li⁺.

Таким образом, показано, что при введении наночастиц SiO_2 марки “Аэросил 380” повышается проводимость пленок до 3.7 мСм/см при комнатной температуре при низком содержании наночастиц 1.25 мас.% и увеличивается электрохимическая стабильность до 6.7 В отн. Li/Li^+ при содержании 1–5 мас.% SiO_2 .

3.4.2. Влияние наночастиц SiO_2 на свойства ПГЭ на основе ПЭГДА [302]

Следующим этапом работы явилось исследование пленок НПЭ на основе сетчатой полимерной матрицы ПЭГДА ($M_n=575$), 1 М раствора LiBF_4 в гамма-бутиролактоне с добавлением разного количества наночастиц SiO_2 (от 0 до 12 мас.%) марки “Аэросил 380”. Был проведен расчет мольного соотношения соли LiBF_4 и молекул растворителя гамма-бутиролактона, найдено, что оно равно 1/12.

Ранее в работах [303-306] показано, что температура стеклования (T_g) НПЭ равнялась значению T_g для жидкого электролита, которое составило -133°C . Это можно объяснить тем, что ПЭГДА формирует редкосшитую сетку при 15 мас.%, у которой нет процесса релаксации. Также было показано, что и полимерный и жидкий электролит без наночастиц имеют один эндотермический и два экзотермических аналогичных пиков. Эндотермический пик (-50°C) отвечает за плавление растворителя ГБЛ. Кристаллизация растворителя проявляется двумя экзотермическими пиками.

В работе [302] была подробно изучена зависимость проводимости полученных тонкопленочных электролитов от содержания нанопорошка SiO_2 . Результаты испытаний ионной проводимости всех образцов полимерных электролитов представлены на рис. 3.35.

Согласно рис. 3.35, зависимость проводимости пленок НПЭ от концентрации наночастиц SiO_2 носит сложный характер. На кривой отчетливо наблюдается два экстремума в районе 2 и 6 мас.% SiO_2 , где проводимость достигает порядка 4 мСм/см (20°C). Стоит отметить, что подобный бимодальный эффект ранее встречался только в загущенных гель-электролитах

[307]. Для полимерных электролитов сетчатой структуры, полученных путем радикальной полимеризации, такой характер зависимости зафиксирован впервые и доказан в кандидатской диссертации Баймуратовой Г.Р. [308], а также опубликован в работе [309].

На рис. 3.33 приведена зависимость ионной проводимости, измеренной методом электрохимического импеданса в ячейках НС/НПЭ/НС, коэффициента самодиффузии на ядрах ^7Li и ионного транспорта катиона Li^+ от содержания SiO_2 при комнатной температуре.

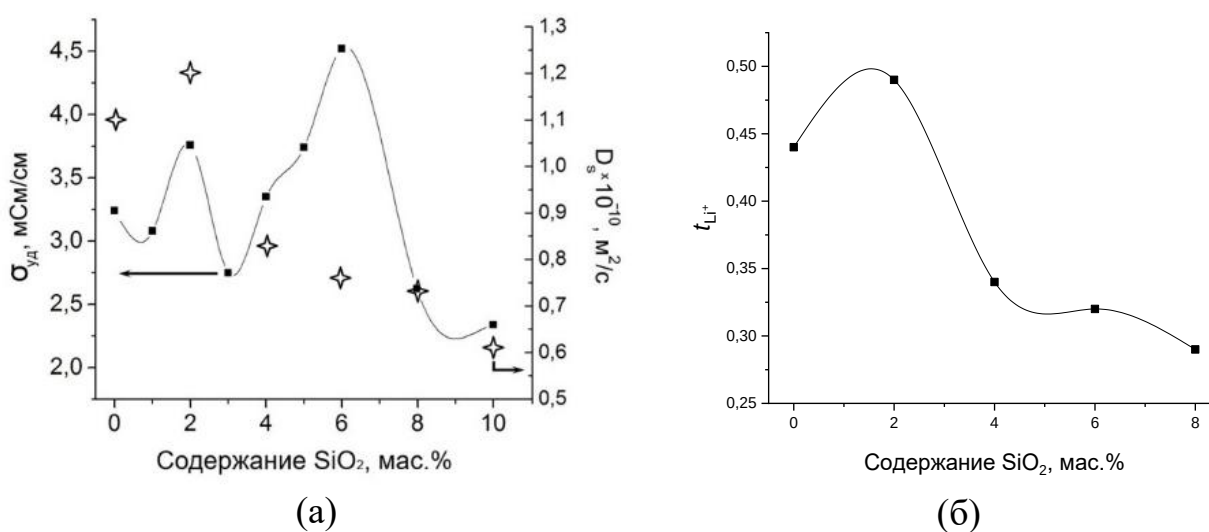


Рис. 3.35. Зависимость проводимости НПЭ и коэффициента самодиффузии D_s на ядрах ^7Li (а) и числа переноса катиона Li^+ (t_{Li^+}) (б) от содержания SiO_2

Данные рис. 3.35 свидетельствуют о том, что пик при 2 мас.% SiO_2 наблюдается как для зависимости ионной проводимости, так и для коэффициента самодиффузии на ядрах ^7Li . Появление первого максимума (рис. 3.35а), по-видимому, вызвано ионной диссоциацией соли LiBF_4 (рис. 3.36а), так как такой же пик наблюдается как у зависимости коэффициента самодиффузии, так и числа переноса катиона Li^+ , что было зафиксировано методом ЯМР и ИГМП, что может быть связано с увеличением количества свободных ионов лития.

На рис. 3.36 представлены механизмы двойного максимума зависимости проводимости НПЭ от содержания наночастиц SiO_2 .

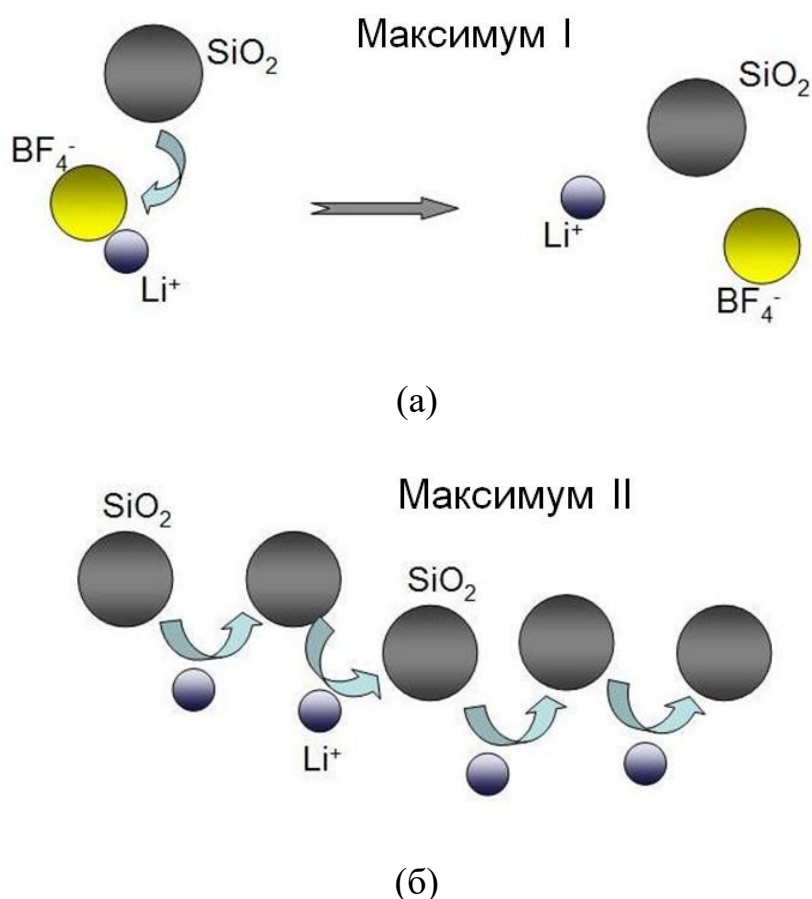


Рис. 3.36. Механизмы двойного максимума зависимости проводимости НПЭ от содержания наночастиц SiO_2

Сопоставляя данные ДСК и квантово-химических исследований, можно объяснить характер влияния наночастиц на диссоциацию соли. Наблюдаемый эффект обусловлен ориентирующим действием поверхности кислотного оксида, характеризующейся высокой полярностью связей. Данный фактор индуцирует изменение термодинамических параметров процесса электролитической диссоциации. Однако при дальнейшем росте количества наночастиц сокращается межчастичное расстояние, что лимитирует подвижность носителей заряда в объеме электролита, в результате чего снижается общая проводимость электролита (рис. 336б). Стоит отметить, что появление второго максимума проводимости характерно для наночастиц SiO_2 “Аэросил 380” с удельной поверхностью $380 \text{ м}^2/\text{г}$, в отличие от частиц с менее развитой поверхностью, как

показано в работе [310], где на примере SiO_2 размером 12 нм наблюдался только один максимум проводимости.

Появление второго пика при добавлении SiO_2 в количестве 6 мас.% обусловлено формированием развитых проводящих каналов вблизи поверхности наноструктурированного SiO_2 . Чрезмерный рост содержания наполнителя (выше 6 мас.%) вызывает обратный эффект, блокирующий ионный транспорт, и проводимость начинает снижаться.

Если сравнить поведение зависимости проводимости НПЭ схожего состава на основе другой полимерной матрицы ПВДФ-ГФП, приведенного в предыдущем пункте (рис. 3.32), то мы не видим второго максимума, а только первый при 1.25 мас.%. Это главное отличие гетерогенной матрицы на основе ПВДФ-ГФП от гомогенной матрицы на основе диакрилатов ПЭГДА.

Таким образом, с помощью ДСК-метода и квантово-химического моделирования установлена природа двойного максимума проводимости в нанокompозитном сетчатом электролите на основе ПЭГДА: первый связан с наибольшей степенью диссоциации литиевой соли, а второй — с образованием проводящих каналов, включающих наночастицы SiO_2 .

На следующем этапе проведена работа [311] по исследованию термической стабильности образцов НПЭ на основе ПЭГДА ($M_n=575$), 1 М раствора LiBF_4 в гамма-бутиролактоне с добавлением до 12 мас.% SiO_2 “Аэросил 380”. Для удобства проведения эксперимента и расчетов взяли массовое содержание нанопорошка с равным шагом 2 %. Термограммы тонкопленочных образцов НПЭ всех составов приведены на рис.3.37.

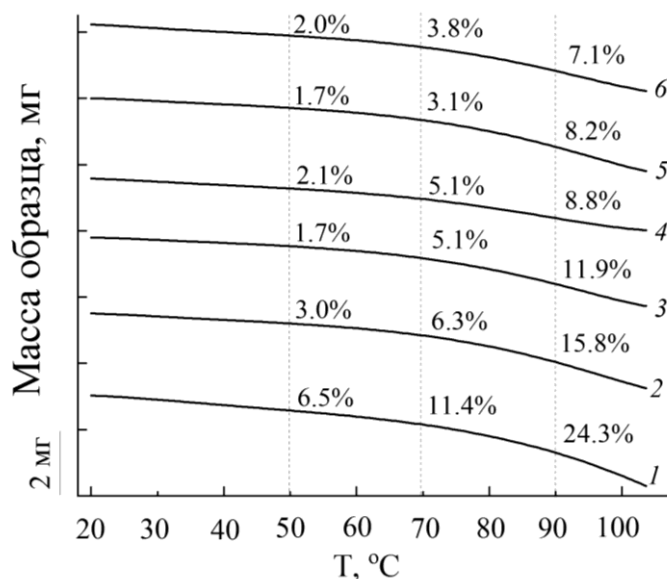
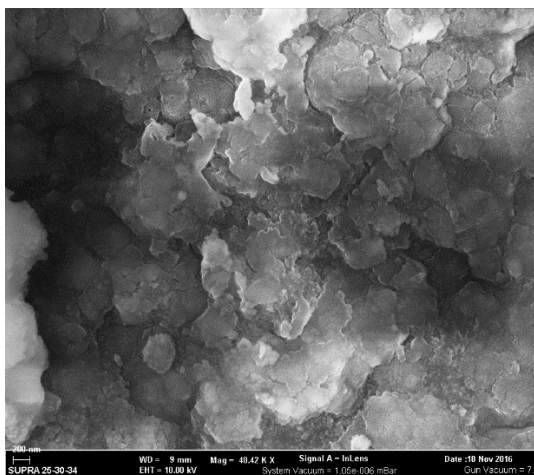


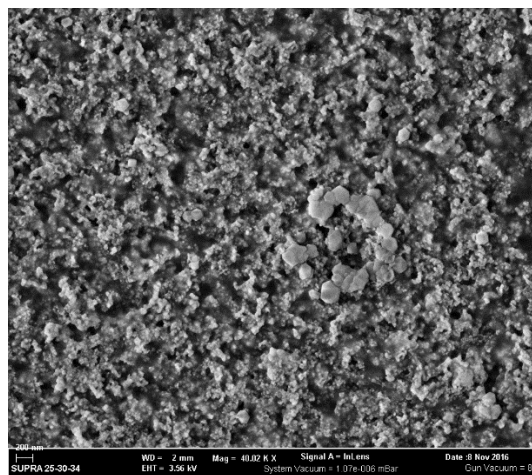
Рис. 3.37. Термограммы образцов пленок электролитов (1) без SiO₂; с введением SiO₂: (2) 2 мас.%; (3) 4 мас.%; (4) 6 мас.%; (5) 8 мас.%; (6) 10 мас.%

На рис. 3.37 видно, что при 50°C потеря массы ПГЭ без добавления наночастиц SiO₂ в 2–3 раза превышает показатели составов НПЭ с наночастицами SiO₂. В условиях эксперимента (на воздухе) пленки НПЭ в составах 3–6 начинают выделять растворитель ГБЛ уже при температуре 50°C. Наиболее устойчивым к термическим воздействиям оказалась пленка НПЭ с 6 мас.% SiO₂. Этот состав также обладает лучшими механическими свойствами [312], его модуль упругости достигает максимальной величины среди всех образцов – 16 МПа.

Далее методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была исследована морфология поверхности пленок НПЭ. Для проведения СЭМ-анализа были выбраны исходный образец полимерного электролита и НПЭ с 10 мас.% SiO₂. Результаты представлены на рис. 3.38.



(а)



(б)

Рис. 3.38. СЭМ микрофотографии поверхности пленок НПЭ: (а) без введения SiO_2 ; (б) с введением 10мас.%. SiO_2 . Масштабный отрезок 200 нм

Из рис. 3.38 видно, что поверхность пленок исходного обладает неоднородной гелевой структурой с полимерными глобулами. В противоположность этому, при добавлении 10 мас.% SiO_2 полимерная матрица практически не просматривается — вся поверхность покрыта равномерным слоем наночастиц (рис. 3.38б).

3.5. Выводы

При сравнении различных полимерных матриц (акрилатов, диакрилатов) было показано, что диакрилатные системы, образующие сетчатые матрицы превосходят по своим характеристикам матрицы на основе акрилатов (сверхразветвленные матрицы) в первую очередь в плане проводимости и механических свойств. При добавлении наночастиц TiO_2 и SiO_2 в составы происходит улучшение физико-химических характеристик получаемых полимерных электролитов. При сравнении диакрилатных НПЭ с нанокомпозитными пленками на основе традиционной матрицы – ПВДФ-ГФП, сетчатые матрицы показали свойства, не уступающие традиционным полимерам.

ГЛАВА 4

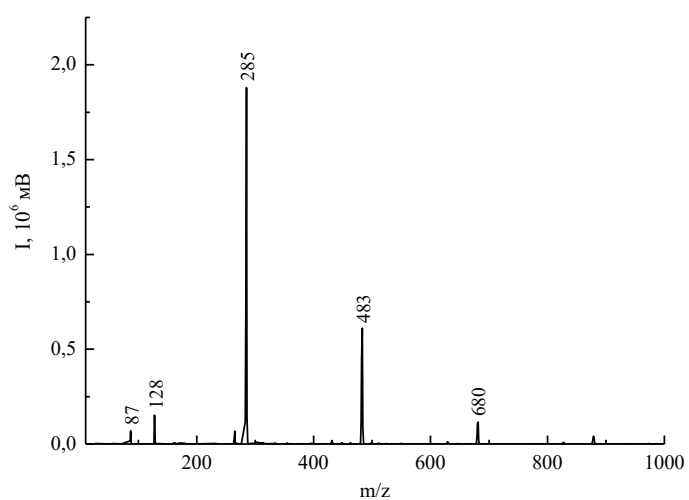
ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПЭГДА, ИОННОЙ ЖИДКОСТИ EMIBF₄

Один из возможных путей повышения проводимости и улучшения характеристик ПГЭ – замена карбонатных растворителей на ионные жидкости [313-315]. Ионные жидкости – низкотемпературные расплавы солей с объёмными, как правило, органическими катионами и неорганическими анионами. Уникальность ИЖ заключается в их повышенной электрохимической устойчивости, сравнительно высокой ионной проводимости и практически полном отсутствии давления насыщенных паров. Существуют ионные жидкости с электрохимическим окном 5÷9 В, причем они могут использоваться многократно без потери свойств и разрушения структуры [316]. Наряду с преимуществами, введение ионной жидкости в электролит с содержанием ионов лития имеет недостатки, связанные с эффектом ионной конкуренции. Из-за избытка фоновых катионов самой ИЖ эффективная подвижность и числа переноса целевых катионов Li⁺ снижаются, что ограничивает общую скорость транспорта целевых ионов [317]. Для решения этой задачи при создании электролитов для литиевых аккумуляторов, как правило, используются различные органические растворители.

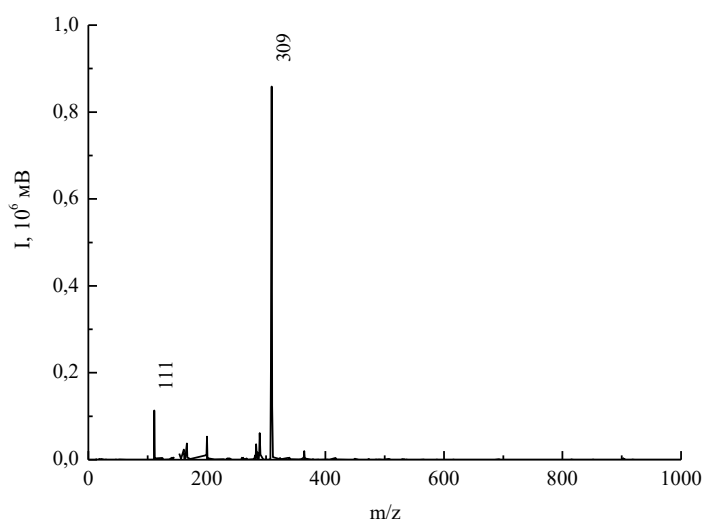
Ионные жидкости с апротонными имидазольевыми катионами подходят для литиевых источников тока. По этой причине в дальнейшей работе использовали ионную жидкость на основе именно этого катиона. Тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия (EMIBF₄), имеет высокую проводимость 14 мСм/см [318] и окно электрохимической стабильности 4.0 В при комнатной температуре [319].

4.1. Особенности синтеза сетчатых ПГЭ в среде ионной жидкости

С целью определения природы катионов и анионов ранее было проведено исследование состава EMIBF₄ методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии (см. рис. 4.1 и табл. 4.1) [320].



(a)



(б)

Рис. 4.1. Хромато-масс-спектр EMIBF₄, (a) – анионы, (б) – катионы

Таблица 4.1.

Масс-спектры ионной жидкости EMIBF₄

	m/z	$I_{\text{отн}} (\%)$	Отнесение
Анионы	87	9.7	$[\text{BF}_4]^-$
	128	13.9	$[(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^-$
	285	100.0	$[(\text{EMI})^+(\text{BF}_4)_2]^-$
	483	30.6	$[(\text{EMI})_2(\text{BF}_4)_3]^-$
	680	3.6	$[(\text{EMI})_3(\text{BF}_4)_4]^-$
Катионы	111	32.8	$[\text{EMI}]^+$
	309	85.6	$[(\text{EMI})_2(\text{BF}_4)]^+$

В связи с высокой упорядоченностью ионных жидкостей они являются очень хорошей средой для проведения синтезов органических соединений и полимеров, что используется на практике [321]. Кроме того, ИЖ можно регенерировать и многократно использовать, что используется в катализе и органических синтезах, а также как адсорбент, например, для сбора продуктов жизнедеятельности на космических кораблях NASA. ИЖ способны формировать доменную структуру за счёт кулоновских взаимодействий и водородных связей, что позволяет использовать их для синтеза наночастиц (например, ZnS, как было описано в главе 1 Литературного обзора), а также получать материалы с заданными свойствами.

В случае полимерного гель-электролита прежде всего необходимо было изучить процесс образования сетчатого полимера в среде EMIBF₄.

Ранее в работе [322] была изучена реакция полимеризации образцов состава ПЭГДА - LiBF₄ в зависимости от количества ионной жидкости тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия, BMIBF₄ (23, 45.5, 67.4 мас.%) в присутствии 1 мас.% перекиси бензоила. Содержание соли LiBF₄ фиксировали (1 моль/г). Показано, что полимеризация ПЭГДА идет по двум механизмам: радикальному (которая начинается при T~80 °C) и катионному, вызванному анионами BF₄⁻. Причем при исследовании методом ИК-спектроскопии структурных изменений в сетке ПЭГДА и ИЖ не обнаружено, что показывает, что ИЖ не вступает в реакцию полимеризации.

В данной главе был исследован процесс полимеризации методом ДСК и ИК-спектроскопией для составов на основе ПЭГДА/LiBF₄/EMIBF₄ (1:1:6 моль) + ПБ 1%. Кроме базового состава исследовали составы с введением различных растворителей: этиленкарбоната (ЭК), 1,3-диоксолана (ДОЛ), диглима (G2) и тетраглима (G4) в мольном соотношении к соли лития 4, 4, 2, 1, соответственно.

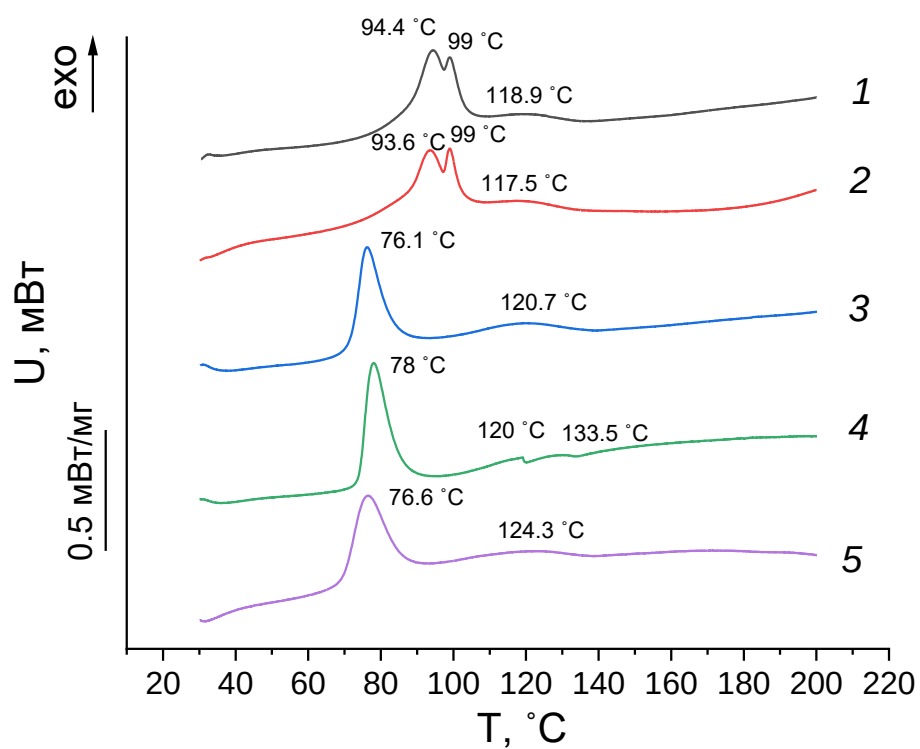


Рис. 4.2. ДСК-диаграммы образцов ПЭ на основе ПЭГДА/ LiBF_4 / EMIBF_4 (1:1:6) (1), где введены ЭК (2), ДОЛ (3), G2 (4), G4 (5)

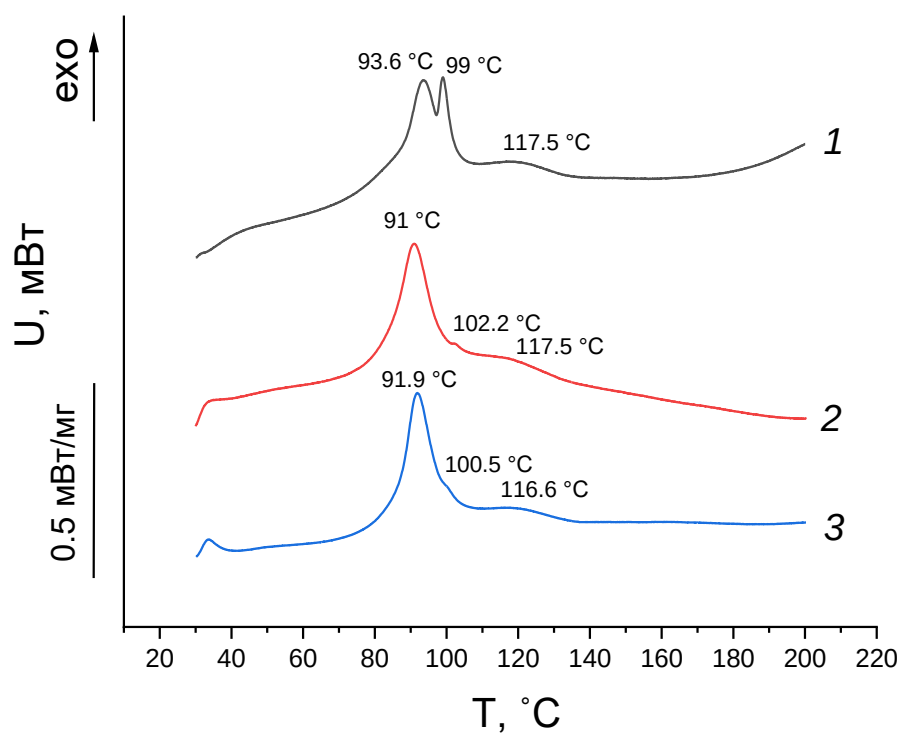


Рис. 4.3. ДСК-диаграммы образцов ПЭ на основе ПЭГДА/ LiBF_4 / EMIBF_4 /ЭК (1:1:6:4) (1), где введены TiO_2 (2), SiO_2 (3)

Из рис. 4.2 видно, что существует 2 пика: первый с началом от 70 °С отвечает радикальному механизму и второй широкий с пиком в районе 117-124 °С – катионному, вызванному BF_4^- (который присутствует как в соли лития, так и в ИЖ).

В присутствии наночастиц SiO_2 и TiO_2 состав электролита ПЭГДА/ LiBF_4 /ИЖ/ЭК (1:1:6:4 моль) полимеризуется (по данным ДСК) аналогично исходному (кривая 1 рис. 4.3 и кривая 2 рис. 4.2). Пики при этом смещаются только на 1-2 °С.

Методом ИК-спектроскопии изучены изменения структуры компонентов во время образования сетчатой матрицы. На рис.4.4 приведен общий вид спектров до и после полимеризации исходной смеси ПЭГДА/ LiBF_4 /EMIBF₄ (1:1:6). Для дальнейшей расшифровки спектров на рис. 4.5 приведен теоретический спектр EMIBF₄, полученный методом квантово-химического моделирования.

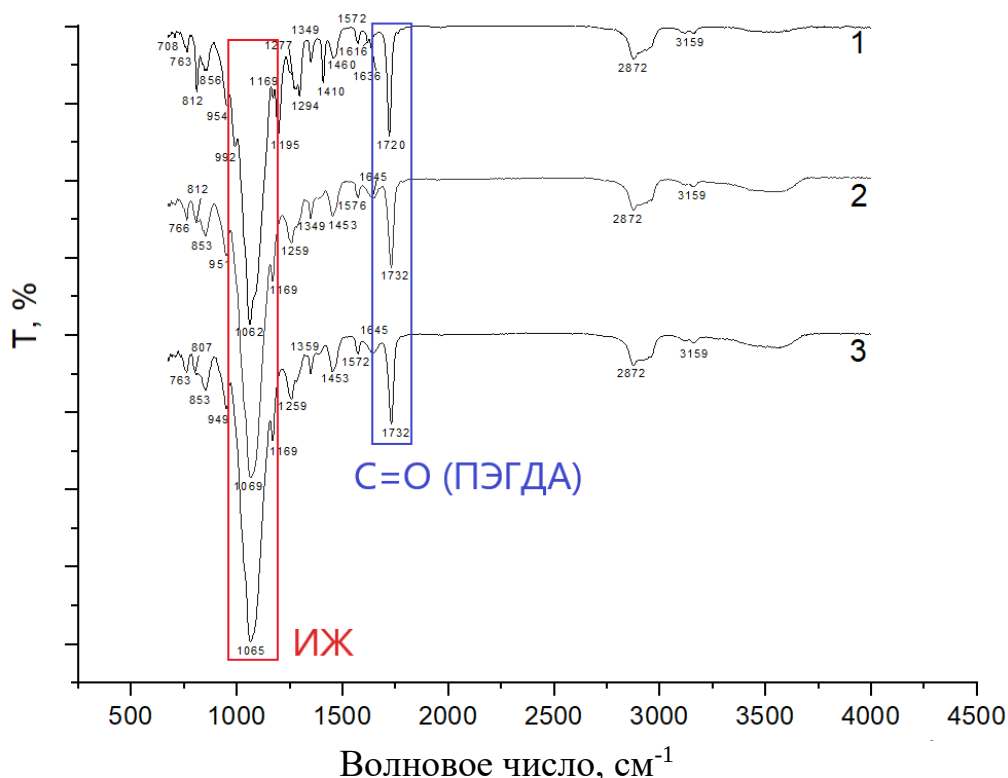


Рис. 4.4. ИК-спектры реакционной смеси состава ПЭГДА/ LiBF_4 /EMIBF₄ (1:1:6):
1 – до полимеризации; 2 – 1 ч; 3 – 5 ч нагревания при 80 °С

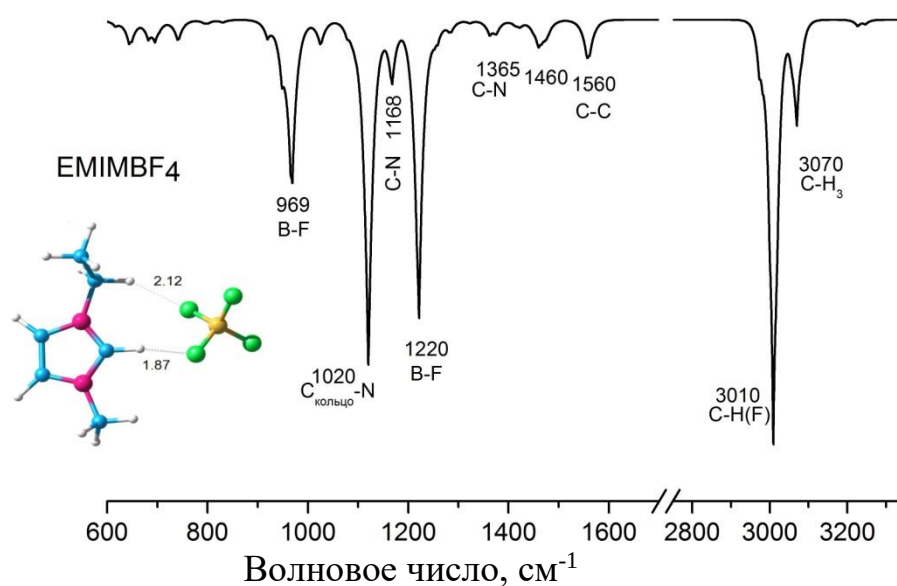
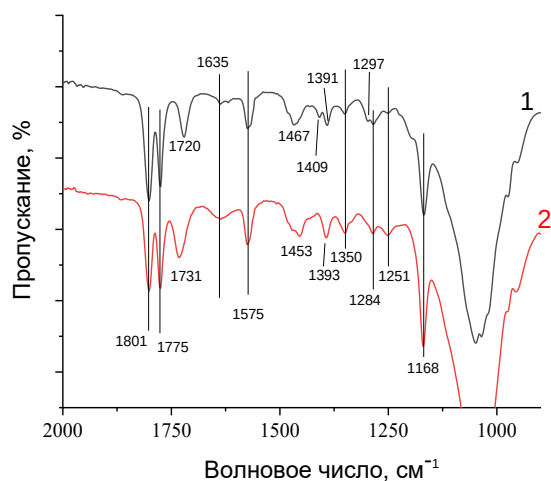


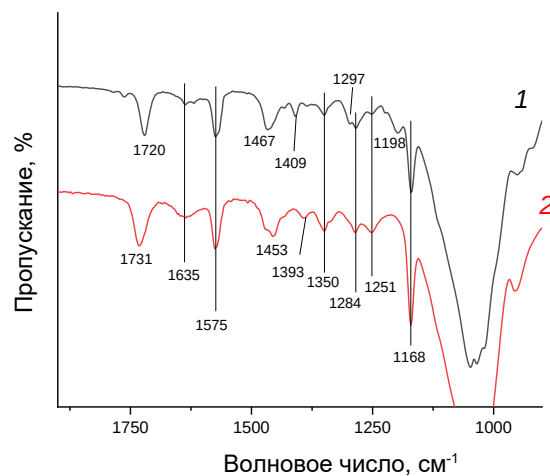
Рис. 4.5. Теоретический ИК-спектр ионной жидкости EMIBF₄

Аналогичные спектры были получены для составов с добавлением 4-х органических растворителей (рис. 4.6). Изменения пиков при полимеризации качественно были похожи. Для наглядности на рис. 4.5 выделены области ИК-спектров с изменениями в положениях пиков в большем масштабе.

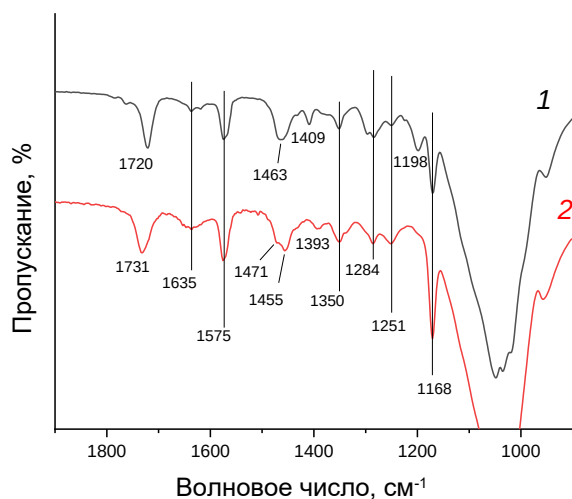
Из рис. 4.5-4.6 видно, что изменения наблюдаются в области 1393-1471 см⁻¹, отвечающих за деформационные колебания связей C-H в -CH₂- и -CH₃ группах растворителей и полимерной матрицы. Это вызвано тем, что в присутствии литиевой соли LiBF₄ происходит координация катионов Li⁺ по карбонильной и простой эфирной группам, что и вызывает такое смещение пиков.



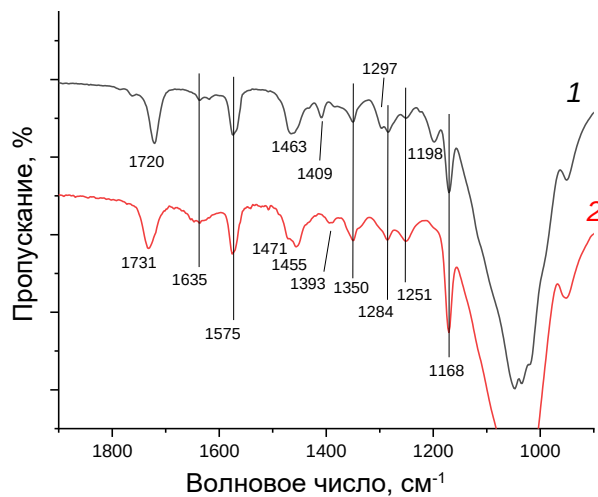
(а)



(б)



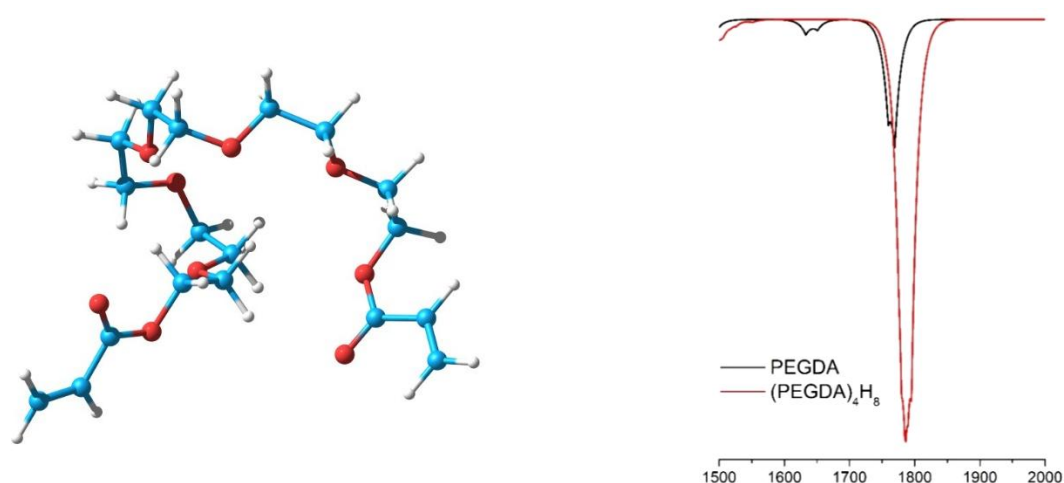
(в)



(г)

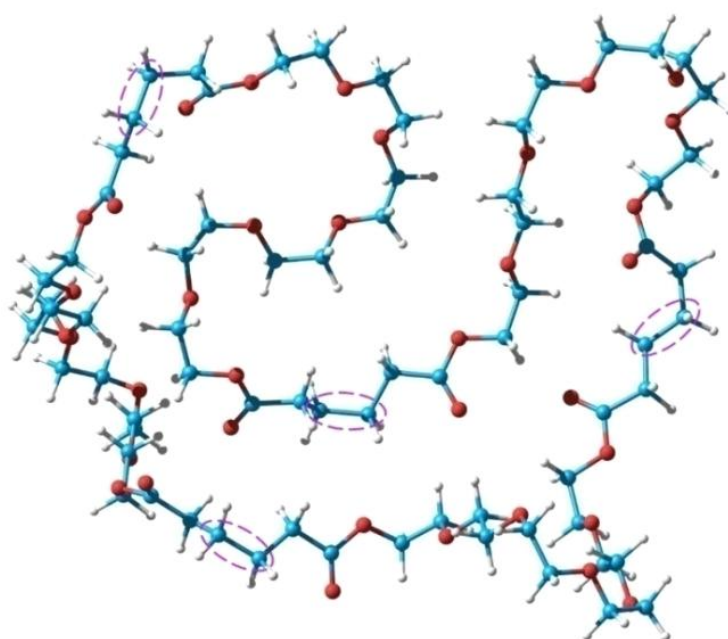
Рис. 4.6. ИК-спектры реакционной смеси состава на основе ПЭГДА/ LiBF_4 / EMIBF_4 (1:1:6) с добавлением (а) ЭК, (б) ДОЛ, (в) G2, (г) G4, где: 1 – до полимеризации; 2 – после полимеризации. Вертикальные линии проведены у пиков, не подвергшихся изменениям

Представленные на рис. 4.5-4.6 данные также свидетельствуют о том, что наибольшие изменения претерпевают пик карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ ПЭГДА. Пик карбонильной группы ПЭГДА при 1721 см^{-1} смещается в диапазон 1731 см^{-1} , что обусловлено трехмерным сшиванием диакрилата в среде с большим количеством жидкой фазы, как показано квантово-химическим моделированием сшивки ПЭГДА (рис. 4.7) и подтверждено экспериментально в работе [323].



(a)

(b)



(б)

Рис. 4.7. Расчетные структуры (a) исходной полимерной цепи ПЭГДА (PEGDA), состоящей из 6 звеньев ($\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—}$); (б) элементарной ячейки полимерной сетки, состоящего из 4 соединенных фрагментов ПЭГДА, где пунктирной линией обозначены места их сшивания, в которых разорванные связи C—C замещаются связями C—H ; и (в) теоретические ИК-спектры этих моделей

4.2. Полимерные электролиты на основе ПЭГДА, ионной жидкости EMIBF_4 с введением ЭК и SiO_2 [324]

При создании нанокомпозитных полимерных электролитов методом радикальной полимеризации необходимо учитывать все сложности проведения данного процесса, что подробно было описано в главе 2 (п. 2.3.3).

Данный раздел главы [324] посвящен изучению свойств новых сетчатых полимерных электролитов на основе ионной жидкости EMIBF₄ с введением наночастиц SiO₂ (Aerosil 380) в количестве 0, 2, 4, 6 мас.%. Наночастицы SiO₂ имеют очень малый размер частиц 7 нм с узким распределением и развитую удельную поверхность 380 г/м² по BET. На такой поверхности ионные пары Li·BF₄ могут адсорбироваться и диссоциировать на свободные ионы [302- 327], как было показано в главе 3 (п.3.4.2).

4.2.1. Физико-химические свойства полимерных электролитов

Шесть составов полимерных гель-электролитов, пластифицированных этиленкарбонатом, были синтезированы методом радикальной полимеризации. Составы НПЭ приведены в таблице 4.2. Пленки ПЭ без наночастиц и НПЭ с добавками наночастиц SiO₂ были прозрачны (рис. 2.6а, глава 2).

Таблица 4.2.

Составы нанокомпозитных полимерных электролитов*

№	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

Все составы НПЭ и исходной ионной жидкости были изучены методом ДСК. Ионная жидкость имела только один фазовый переход с температурой стеклования $T_g = -103$ °С. Все образцы НПЭ имели два значения T_g , характерные для EMIBF₄ и ПЭГДА. Результаты представлены в таблице 4.3.

На рис. 4.7 в качестве примера показаны диаграммы ДСК для EMIBF₄, Si-НПЭ1, Si-НПЭ4 и Si-НПЭ5.

Таблица 4.3

Температуры стеклования НПЭ и ИЖ по данным ДСК*

№	T_{01} , °С	T_{g1} , °С	ΔT_1 , °С	T_{g2} , °С	ΔT_2 , °С
EMIBF ₄	—	—	—	-103.0	3.0
НПЭ0	-78.0	-61.5	32.9	-102.3	4.3
Si-НПЭ1	-54.5	-48.7	9.57	—	—
Si-НПЭ2	-64.5	-56.2	12.5	-98.2	4.2
Si-НПЭ3	-68.9	-57.9	18.5	-98.3	4.0
Si-НПЭ4	-72.9	-65.0	17.9	-99.0	3.9
Si-НПЭ5	-74.5	-61.0	16.2	-97.7	3.2

* T_{01} – начало релаксационного перехода; T_{g1} – температура первого релаксационного перехода (релаксационного перехода сшитой полимерной матрицы); ΔT_1 – диапазон первого релаксационного перехода; T_{g2} – температура стеклования второго релаксационного перехода; ΔT_2 – диапазон второго релаксационного перехода.

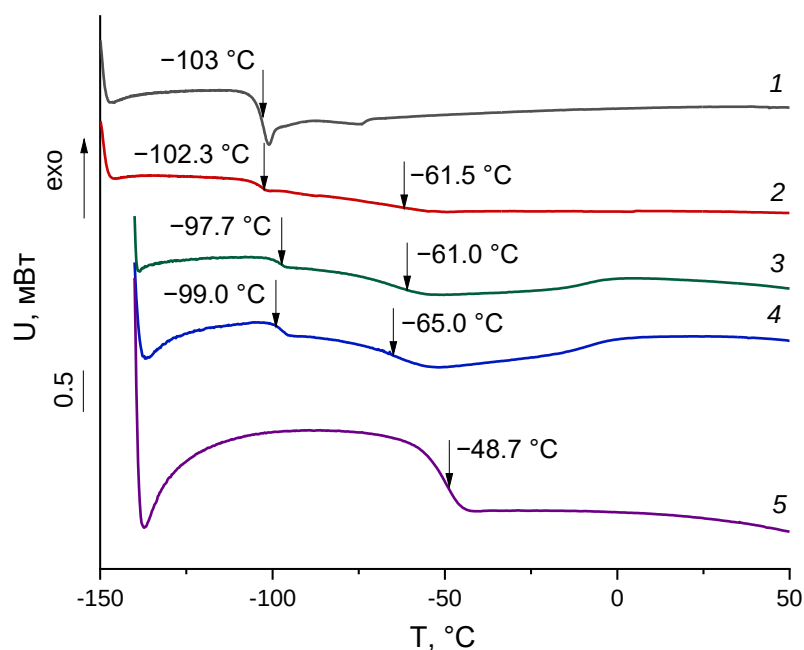


Рис. 4.8. ДСК диаграммы исходной EMIBF_4 (1), НПЭ0 без SiO_2 (2), Si-НПЭ5 (3) Si-НПЭ4 (4) и Si-НПЭ1 (5)

На ДСК-диаграммах (рис. 4.8) видны только фазовые переходы второго рода, что говорит о гомогенности системы.

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.

Были измерены пленки НПЭ всех составов методом ТГА. Результаты показаны на рис. 4.9.

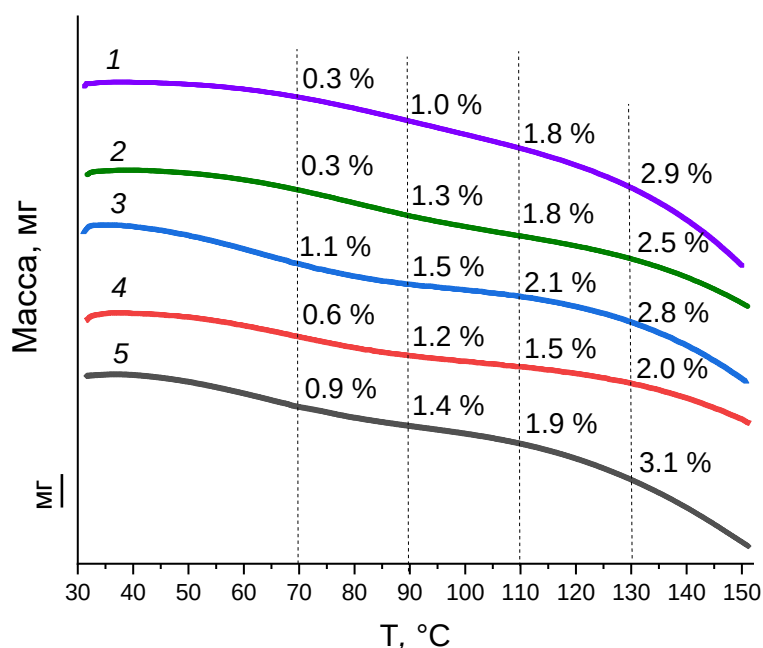


Рис. 4.9. ТГА-диаграммы всех составов НПЭ в диапазоне температур от комнатной до 150 °С (скорость нагрева 5 К/мин в атмосфере азота). Номера у кривых – составы электролитов из табл.4.2

Из рис. 4.9 видно, что полимерные электролиты стабильны до 100 °С. Незначительная потеря массы на первом этапе разложения во всех образцах составляет примерно 1÷3% при температуре ниже 100 °С, которая отвечает влаге, поглощенной во время подготовки образцов для измерения на приборе методом ТГА.

На рис. 4.10 показаны диаграммы ТГА до 600 °С и более подробно до 150 °С только для составов Si-НПЭ4 и Si-НПЭ5. Для сравнения также приведен график для НПЭ0.

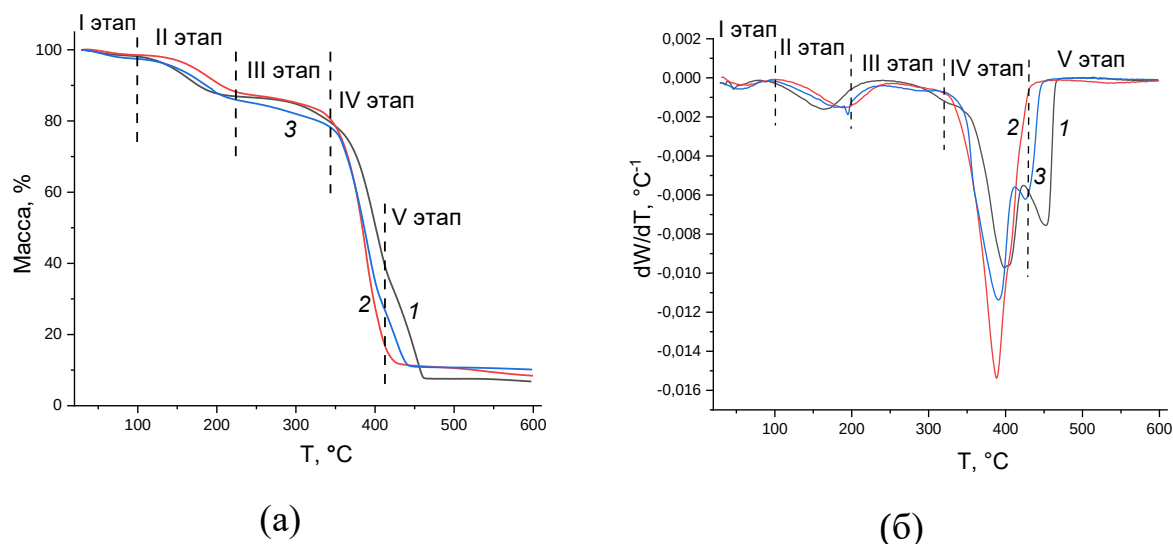


Рис. 4.10. Кривые ТГА (а) и ДТГ (б) составов НПЭ0 (1), Si-НПЭ4 (2) и Si-НПЭ5 (3) до 600 °С (скорость нагрева 5 К/мин, азот)

Представленные на рис. 4.10 данные свидетельствуют о том, что наблюдается многостадийный характер потери веса образцов, что объясняет постепенную потерю каждого компонента. Сначала происходит потеря этиленкарбоната ($T_{\text{кип}} = 248\text{ °C}$), наблюдаемая в диапазоне от 100 до 230 °С, при этом значимых изменений в структуре композитов не происходит, что подтверждается ИК-спектрами образцов, подвергнутых температурной выдержке (150 °С) в сравнении с исходными (рис. 4.11). 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 °С остаётся в жидком состоянии, как известно из литературных данных [328-329]. Однако при этой температуре у EMIBF_4 начинается термическое разложение, что показано данными ТГА (см. рис. 4.10).

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

потери масс внесены в таблицу 4.4. Для сравнения приводятся данные и для НПЭ0.

Таблица 4.4.

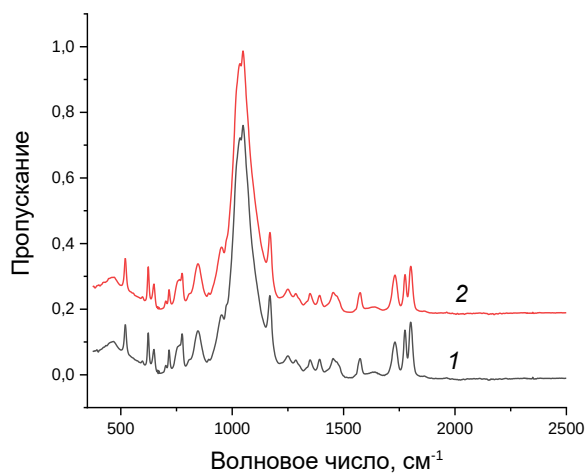
Термические свойства электролитов

НПЭ	Стадия	Диапазон [°C]	ΔW , [%]	$T_{\max}$, [°C]	$T_{5\%}$, [°C]	$T_{50\%}$, [°C]	Остаток при 600 °C [%]
НПЭ0	1	30-80	1.49	46	143	400	6.81
	2	81-241	11.80	165			
	3	242-330	5.01	286			
	4	331-423	49.14	396			
	5	424-600	25.69	449			
Si-НПЭ4	1	30-102	3.37	59	171	392	11.01
	2	103-236	5.57	187			
	3	237-323	8.49	303			
	4	324-410	43.87	383;397			
	5	411-600	27.69	447			
Si-НПЭ5	1	30-103	2.14	59	189	396	13.33
	2	104-244	6.45	196			
	3	245-320	8.17	302			
	4	321-407	37.83	379			
	5	408-600	32.06	437			

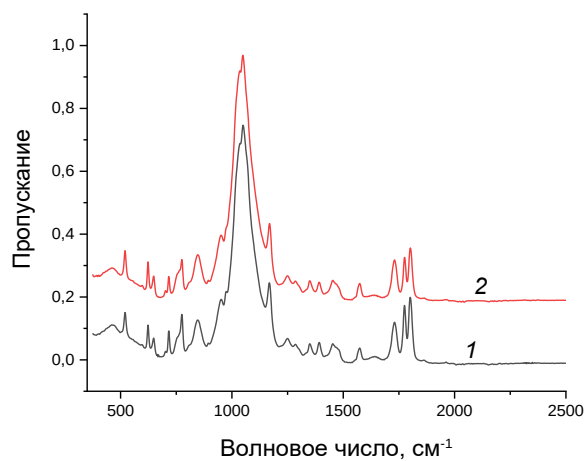
$T_{5\%}, T_{50\%}$ – температуры 5% и 50% потери массы, соответственно; $T_{\max}$ – температура максимальной скорости разложения согласно ДТГ кривой

На рис. 4.11 приведены ИК-спектры образцов Si-НПЭ4 (а); Si-НПЭ5 (б) до и после термогравиметрического анализа при температуре до 150 °C.

Из рис. 4.11 следует, что основные пики всех компонентов не изменились при исследовании образцов методом ИК-спектроскопии до и после нагрева до 150 °C.



(а)



(б)

Рис. 4.11. ИК-спектры Si-НПЭ4 (а); Si-НПЭ5 (б) до (1) и после (2) термогравиметрического анализа при температуре до 150 °С

Рассмотрим структурные изменения электролитов при введении наночастиц диоксида кремния методом ИК-спектроскопии. Результаты измерения приведены на рис.4.12.

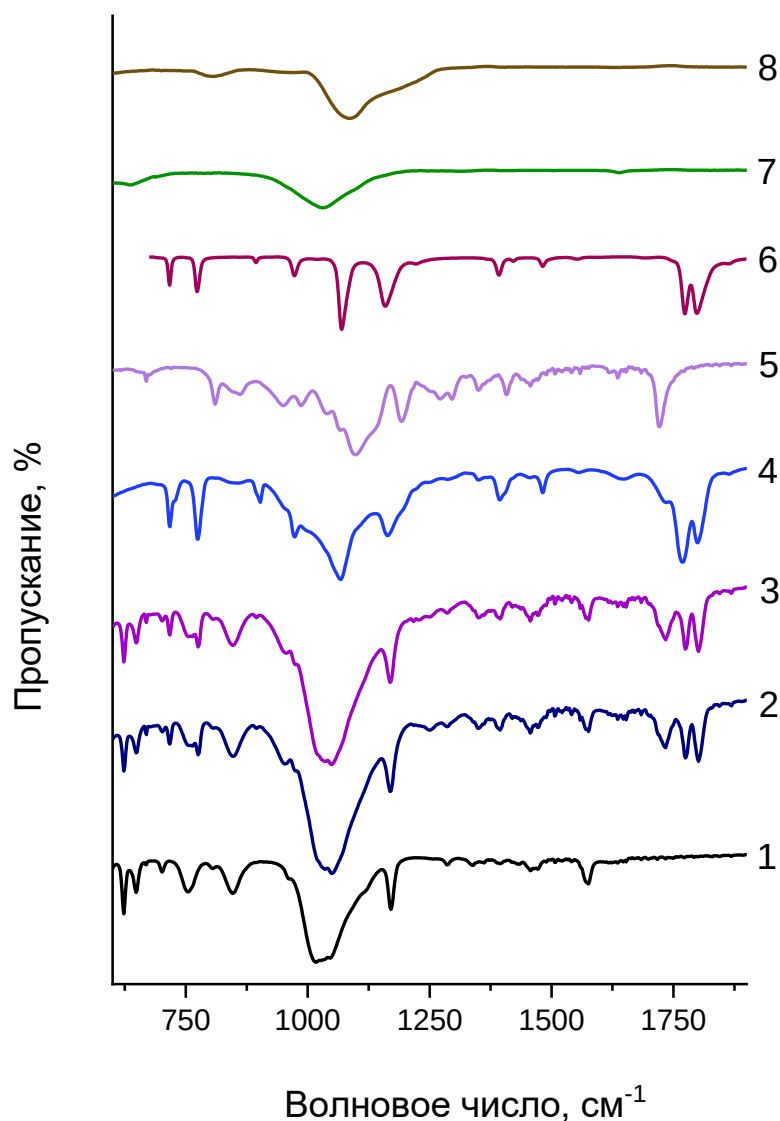


Рис. 4.12. Экспериментальные ИК-спектры: (1) ионная жидкость EMIBF_4 , (2) Si-НПЭ4 , (3) Si-НПЭ5 , (4) полимерный электролит ($\text{ПЭГДА} - \text{LiBF}_4\text{-3ЭК}$), (5) олигомер ПЭГДА , (6) ЭК (жидкость при 40°C), (7) соль LiBF_4 , (8) порошок SiO_2

Из рис. 4.12 видно, что пик карбонильной группы этиленкарбоната в составе $\text{ПЭГДА-LiBF}_4\text{-3ЭК}$ претерпевает сильный сдвиг. Это связано с образованием сольватной оболочки катиона лития молекулами ЭК. Теоретические ИК-спектры сольвата $\text{LiBF}_4\text{-3ЭК}$ показали этот же эффект (рис. 4.13).

Пики карбонильной группы ЭК при добавлении наночастиц SiO_2 возвращаются в исходное положение (рис. 4.12). Скорее всего, они вышли из

сольватной среды ЭК. На рис. 4.14 показаны увеличенные спектры карбонильных групп всех НПЭ.

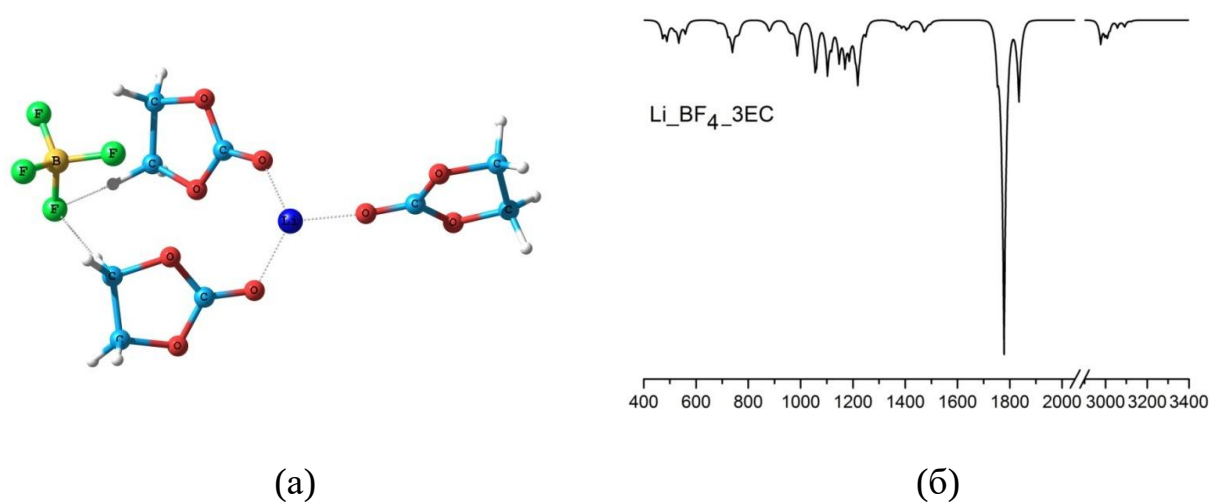


Рис. 4.13. Расчетная структура (а) сольватного комплекса катиона Li^+ с тремя молекулами ЭК и противоионом BF_4^- ; и (б) теоретический ИК-спектр данного сольватного комплекса

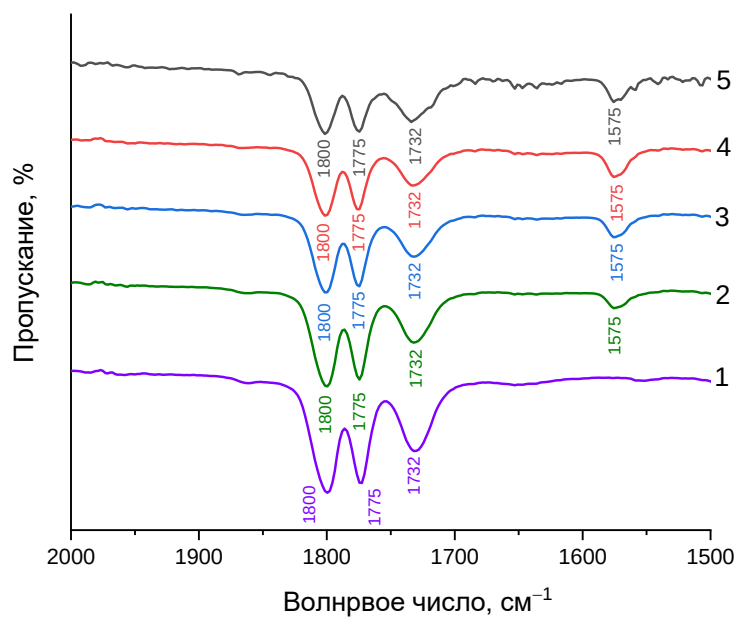


Рис. 4.14. Экспериментальные ИК-спектры составов: Si-НПЭ1 (1), Si-НПЭ2 (2), Si-НПЭ3 (3), Si-НПЭ4 (4), Si-НПЭ5 (5)

На рис. 4.15. представлены увеличенные фрагменты экспериментальных ИК-спектров составов Si-НПЭ4 и Si-НПЭ5 в присутствии растворителя ЭК,

олигомера ПЭГДА и полимерного электролита без SiO_2 и EMIBF_4 в диапазоне $1650\text{--}1900\text{ см}^{-1}$.

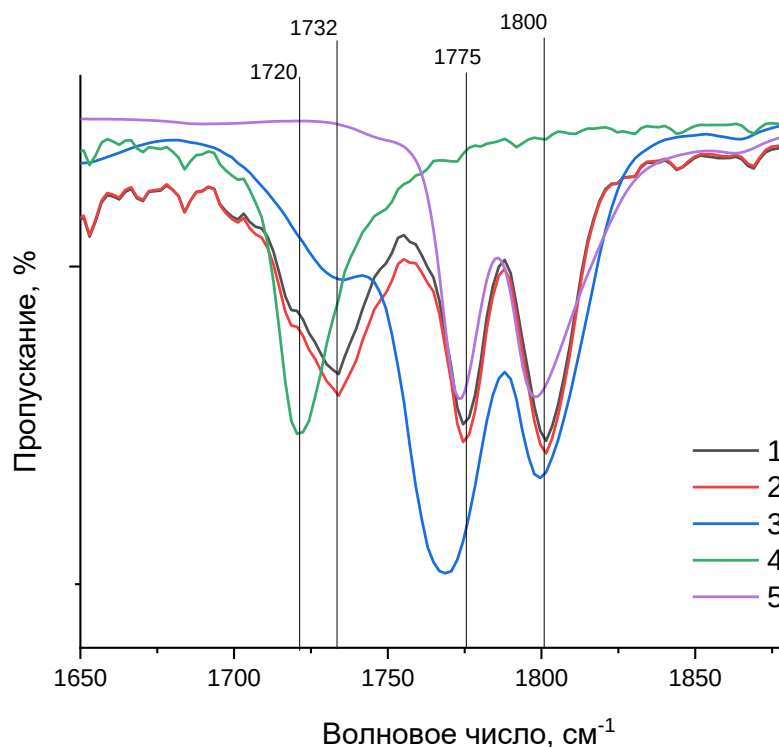
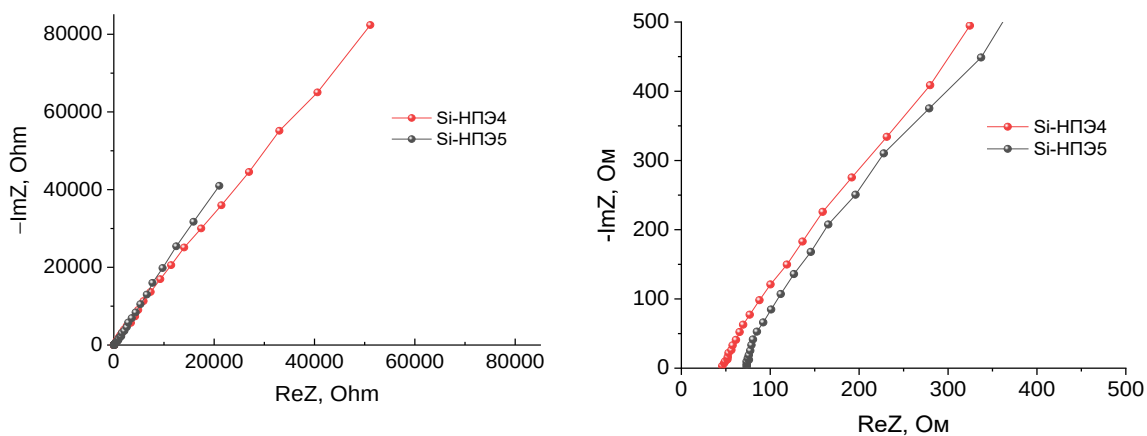


Рис. 4.15. Экспериментальные ИК-спектры Si-НПЭ4 (1); Si-НПЭ5 (2); состава ПЭГДА/ LiBF_4 /ЭК (1:1:3 по моль) (3); олигомера ПЭГДА₇₀₀ (4) и чистого ЭК (жидк. при 40 °С) (5) в диапазоне $1650\text{--}1900\text{ см}^{-1}$

Из рис. 4.15 видно, что область $1775\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям карбонильных $\text{C}=\text{O}$ групп этиленкарбоната. Смещение полос в область меньших волновых чисел свидетельствует об усилении координации молекул растворителя с катионом лития.

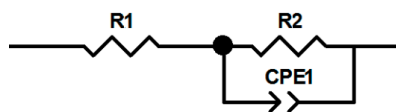
4.2.2. Электрохимические свойства полимерных электролитов

Проводимость полученных образцов НПЭ измеряли методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках НС//НС в диапазоне температур от -40 °С до 100 °С . Типичные годографы импеданса ячеек показаны на рис. 4.16. Результаты измерений приведены в таблице 4.5 и на рис. 4.17.



(а)

(б)



(в)

Рис. 4.16. Годографы ячеек НС/НПЭ/НС при комнатной температуре (а-б разный масштаб) и эквивалентная схема (в), где R1 – сопротивление электролита, R2 – сопротивление на границе раздела SiO₂/электролит; CPE1 – емкость двойного электрического слоя

Таблица 4.5.

Проводимость нанокомпозитных полимерных гель-электролитов

T, °C	σ, мСм/см				
	Si-НПЭ1	Si-НПЭ2	Si-НПЭ3	Si-НПЭ4	Si-НПЭ5
–40	0.0004	0.01	0.04	0.3	0.5
–21	0.0016	0.05	0.2	0.8	1.3
–15	0.0019	0.08	0.3	1.2	1.8
0	0.007	0.2	0.6	2.2	3.4
15	0.02	0.5	1.1	3.3	5.0
25	0.03	0.8	1.8	5.0	6.2
40	0.05	1.4	2.7	7.8	9.6
60	0.13	3.0	4.1	10.6	13.4
80	0.20	4.5	5.8	13.6	16.2
100	0.34	5.8	8.2	15.8	19.8

Температурная зависимость проводимости по уравнению Аррениуса для всех составов, кроме первого (рис. 4.17), имела излом в температурном диапазоне от 15 до 25 °С, и, следовательно, эффективная энергия активации проводимости была рассчитана в двух диапазонах (табл. 4.6), используя формулу (2) из гл. 2, пункт 2.2.

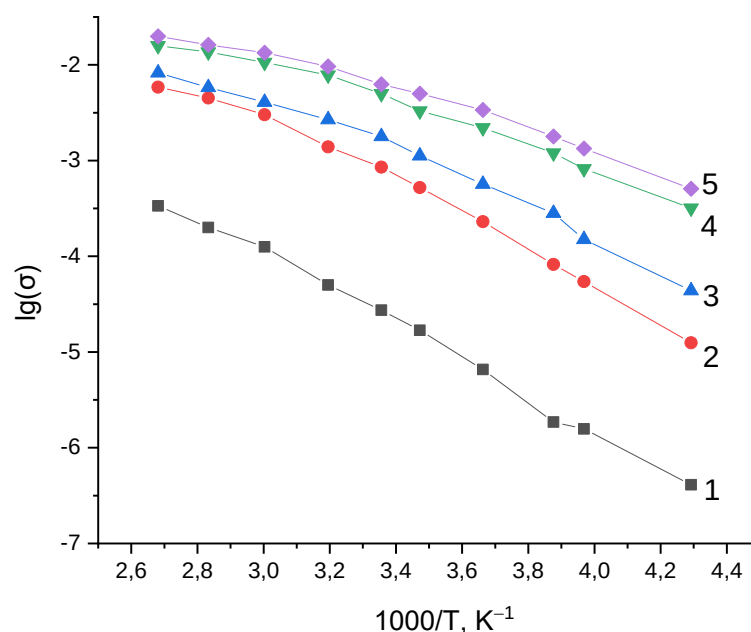


Рис. 4.17. Аррениусовская зависимость проводимости НПЭ, где σ выражено в См/см. Цифрами обозначены номера составов Si-НПЭ 1-5

Таблица 4.6

Проводимость НПЭ и ее эффективная энергия активации

№ состава	σ , мСм/см (25 °С)	E_a , кДж/моль	
		–40 ÷ 15°С	25 ÷ 100°С
Si-НПЭ1	0.03	34.5 ± 2.0	
Si-НПЭ2	0.8	38.0 ± 0.3	24.5 ± 2.0
Si-НПЭ3	1.8	33.2 ± 1.6	18.6 ± 0.3
Si-НПЭ4	5.0	24.1 ± 1.1	14.0 ± 1.4
Si-НПЭ5	6.2	23.5 ± 0.9	13.7 ± 1.4

Сравнивая энергии активации проводимости, можно сказать, что E_a проводимости с увеличением содержания ионной жидкости уменьшаются. Из

рис. 4.17 и таблицы 4.6 видно, что составы с 6 моль ИЖ (Si-НПЭ4 и Si-НПЭ5) обладают самой высокой проводимостью и оптимальной энергией активации среди всех тонкопленочных электролитов. Однако эти значения выше для состава Si-НПЭ5 (с 6 мас.% SiO₂). Это указывает на положительный вклад наночастиц SiO₂.

Коэффициенты диффузии на ядрах ⁷Li (табл. 4.8) также, как и проводимость (табл. 4.6) увеличиваются в ряду Si-НПЭ1 < Si-НПЭ5, причем заселение фазы $p = 1$, что видно из рис.4.18. Подробное описание алгоритма расчета D_s и p было приведено в п.3.3.2 (глава 3), где показана линейная зависимость (рис. 4.18), которая обозначает один коэффициент диффузии. Методом ЯМР наблюдается одно заселение фазы, что свидетельствует о среднем значении коэффициента диффузии из-за быстрого обмена ядер лития. Это говорит о быстрой пересольватации катиона лития.

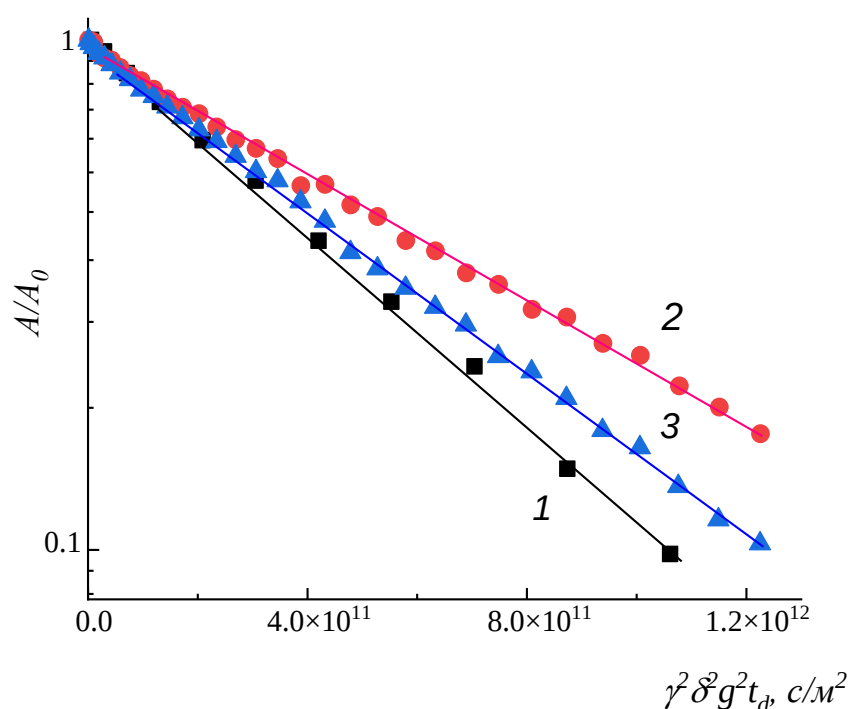


Рис.4.18. Диффузионное затухание для ядра ⁷Li в образцах Si-НПЭ4 и Si-НПЭ5

Результаты измерения коэффициентов самодиффузии D_s на ядрах ¹H методом ЯМР с импульсным градиентом поля для составов Si-НПЭ1–5 приведены в таблице 4.7. Для сравнения представлены значения D_s для чистой ионной жидкости EMIBF₄.

Коэффициенты самодиффузии на ядрах ^1H

$D_s, \text{м}^2/\text{с}$		
Состав	ЭК	EMIBF ₄
НПЭ0		
Si-НПЭ1	3.99×10^{-12}	—
Si-НПЭ2	8.52×10^{-12}	4.33×10^{-12}
Si-НПЭ3	1.70×10^{-11}	9.99×10^{-12}
Si-НПЭ4	2.62×10^{-11}	1.62×10^{-11}
Si-НПЭ5	2.70×10^{-11}	1.70×10^{-11}
EMIBF ₄	—	5.15×10^{-11}

Значение D_s электролита увеличивается более чем в шесть раз при увеличении массового содержания ионной жидкости от 0 до 6% (составы Si-НПЭ1 – 4 из табл. 4.2). В этом случае значение D_s ионной жидкости увеличивается в четыре раза. Это, вероятно, связано с «разрыхлением» полимерной сетки электролита при введении молекул ионной жидкости. В этом случае значение D_s чистой ионной жидкости более чем на порядок выше, чем значение D_s ионной жидкости в полимерном электролите (Si-НПЭ2). Увеличение содержания добавки SiO₂ при том же массовом содержании ионной жидкости (Si-НПЭ4 и Si-НПЭ5) не приводит к существенному изменению подвижности компонентов НПЭ.

По зависимости Аррениуса были рассчитаны энергии активации диффузии. Показано, что увеличение содержания ИЖ в составе полимерного электролита приводит к снижению энергии активации диффузии молекул ЭК и ИЖ до ~40–30 кДж/моль. Энергия активации диффузии чистой ионной жидкости составила 21 кДж/моль.

Результаты измерения коэффициентов самодиффузии D_s на ядрах ^7Li и ^{19}F для составов Si-НПЭ1–5 приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8.

Коэффициенты самодиффузии частиц на ядрах ^7Li и ^{19}F

$D_s, \text{м}^2/\text{с}$		
Состав	^7Li	^{19}F ($\text{LiBF}_4 + \text{EMIBF}_4$)
Si-НПЭ1	1.15×10^{-13}	1.42×10^{-12}
Si-НПЭ2	3.19×10^{-13}	3.41×10^{-12}
Si-НПЭ3	7.26×10^{-13}	6.85×10^{-12}
Si-НПЭ4	1.47×10^{-12}	1.24×10^{-11}
Si-НПЭ5	1.90×10^{-12}	1.30×10^{-11}
EMIBF ₄	—	3.90×10^{-11}

Наблюдалось увеличение коэффициента самодиффузии для катионов Li^+ с увеличением содержания ионной жидкости в полимерном электролите, как и в случае молекулярной подвижности его компонентов: ионной жидкости и этиленкарбоната. Значение D_s для катионов лития увеличивается более чем на порядок (при увеличении массового содержания ионной жидкости от 0 до 6 мас.%).

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. Следует отметить, что коэффициент самодиффузии Li^+ в десять раз ниже, чем D_s для EMIBF₄, несмотря на малый размер катиона лития по сравнению с молекулой ионной жидкости.

По зависимости Аррениуса были рассчитаны энергии активации диффузии. С уменьшением содержания ИЖ в составе электролита значения E_a на ядрах ^7Li и ^{19}F увеличиваются при переходе от состава Si-НПЭ5 к составу Si-НПЭ1. Показано, что увеличение содержания ИЖ в составе полимерного электролита приводит к снижению энергии активации диффузии Li^+ с ~ 50 до ~ 35 кДж/моль.

Значения коэффициентов самодиффузии, измеренные на ядрах ^{19}F , представляют собой взвешенное среднее подвижности анионов BF_4^- от соли лития LiBF_4 и EMIBF_4 .

В таблице 4.8 показано, что подвижность BF_4^- увеличивается на порядок с увеличением массового содержания ионной жидкости от 0 до 6% (составы Si-НПЭ1–4). Увеличение содержания добавки SiO_2 при том же массовом содержании ионной жидкости (составы 4 и 5) не приводит к существенному изменению подвижности катионов BF_4^- в НПЭ.

Катион Li^+ имеет самый низкий коэффициент диффузии D_s . Согласно полученным данным, $D_s(\text{EMI}^+) > D_s(\text{BF}_4^-) \gg D_s(\text{Li}^+)$. Увеличение добавки SiO_2 от 2 до 6 мас. % (переход от состава 4 к составу 5) приводит к незначительному увеличению D_s катионов лития.

4.3. Ресурсные испытания НПЭ с введением SiO_2 в литиевых 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. 4.19. Каждая молекула LiOTAP может подвергаться восьмиэлектронному окислению, высвобождая также восемь катионов Li^+ , что соответствует теоретической удельной емкости 468 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$.

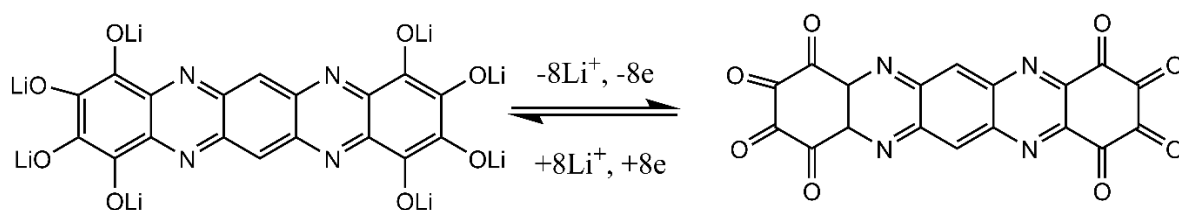


Рис. 4.19. Электрохимическое восстановление и окисление LiOTAP

Методом электрохимического импеданса сначала 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 ДОЛ/ДМЭ (1:1 по объему), аналогично работе [330]. Результаты показаны на рис.4.20.

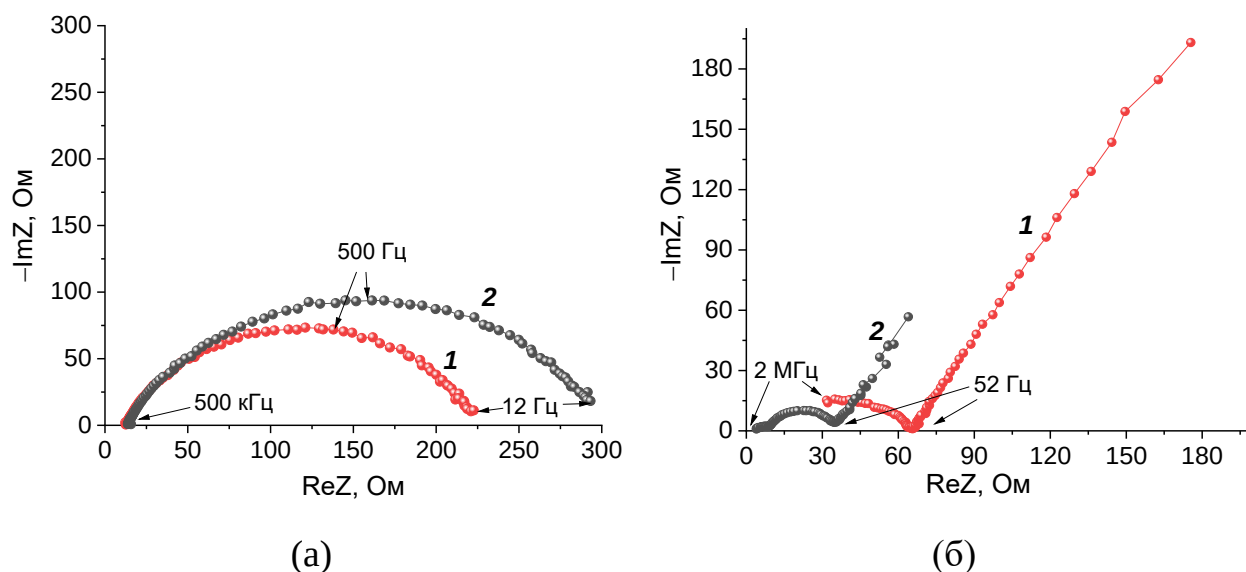
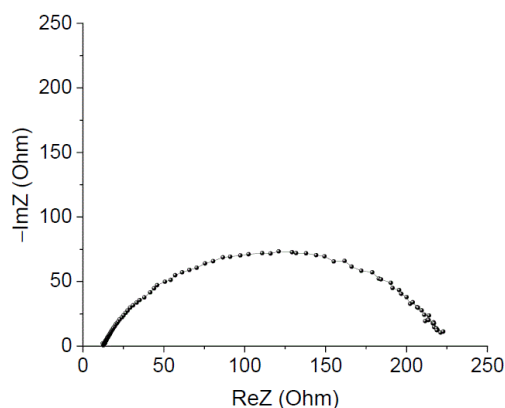


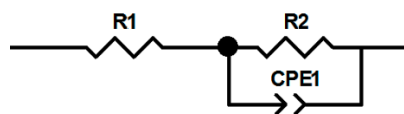
Рис. 4.20. Годографы импеданса для ячеек (а) Li//Li (1 – Si-НПЭ4; 2 – Si-НПЭ5) и (б) LiOTAP/Si-НПЭ4/LiOTAP (1 – без обработки, 2 – с жидкофазной обработкой поверхности электрода)

Из рис. 4.20 видно, что оба электродных материала совместимы с полученными НПЭ. Об этом свидетельствуют относительно низкие значения сопротивления на границе электрод/электролит, как для литиевых симметричных ячеек, так и катодов на основе LiOTAP.

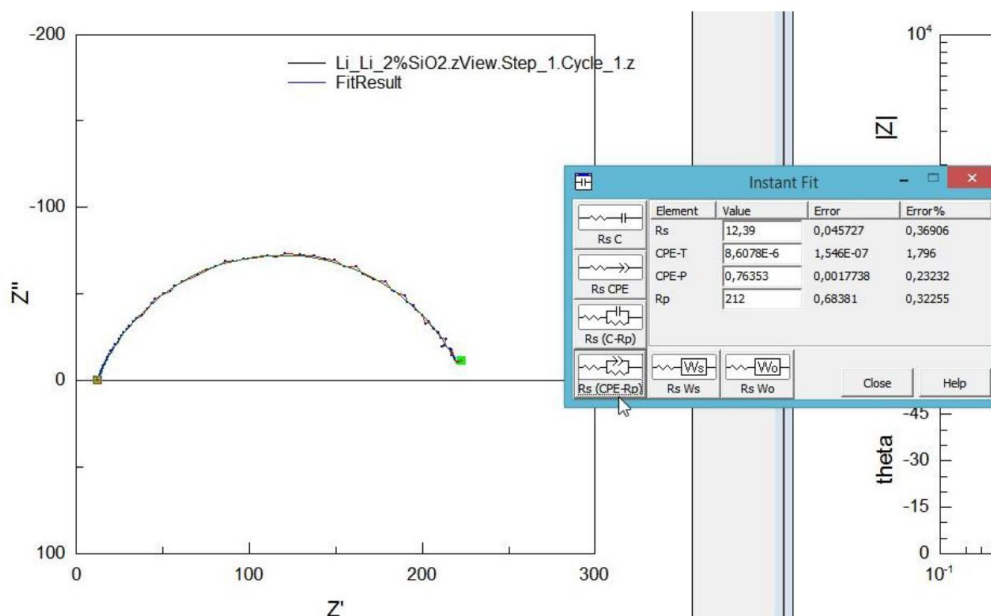
Для примера на рис. 4.21 показан расчет параметров эквивалентной схемы для ячейки Li/ Si-НПЭ4/Li, из которого видно, что сопротивление электролита $R1 \sim 12$ Ом, сопротивление на границе электрод/электролит ($R2$) составляет порядка ~ 200 Ом, CPE1 относится к емкости двойного электрического слоя, так как $CPE-P=0.76$ и $CPE-T=8.6 \times 10^{-6}$ Ф.



(a)



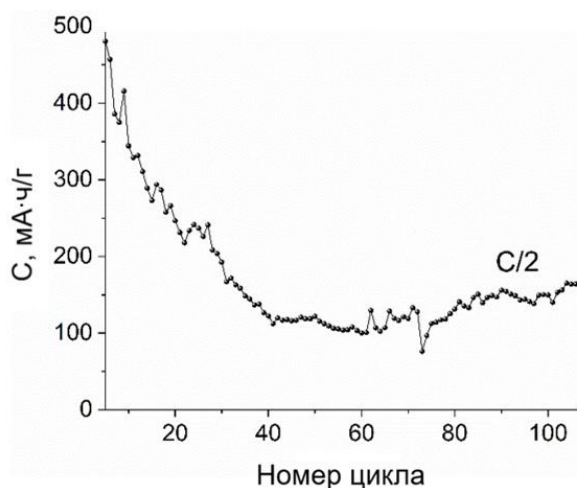
(б)



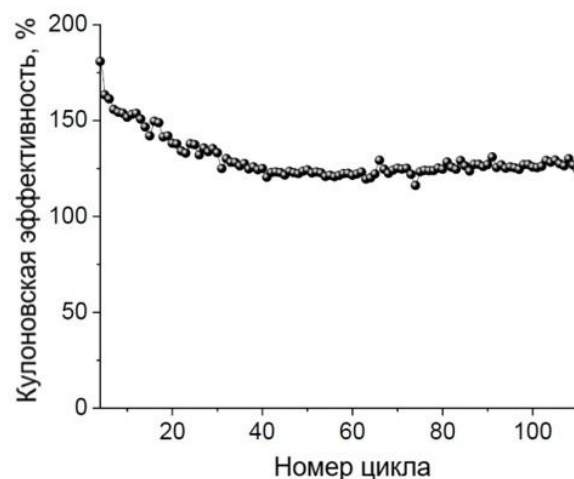
(в)

Рис. 4.21. Годографы импеданса ячеек Li/ Si-НПЭ4/Li сразу после сборки (а); соответствующая им эквивалентная схема (б), где R1 – сопротивление электролита, R2 – сопротивление на границе раздела Li/ Si-НПЭ4, CPE1 – емкость двойного электрического слоя; вид параметров эквивалентной схемы, рассчитанных с помощью программы ZView2 (в)

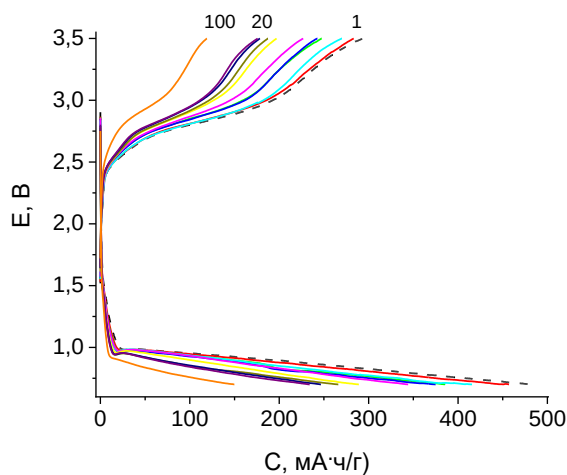
Обработка поверхности пористого катода LiOTAP жидким электролитом снижает сопротивление на границе раздела фаз. Таким образом, для ресурсных испытаний были выбраны ячейки Li/Si-НПЭ3/LiOTAP с обработанным катодом. Результаты испытаний показаны на рис. 4.22.



(а)



(б)



(в)

Рис. 4.22. Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (б) от номера цикла для ячеек Li/Si-НПЭЗ/LiOTAP при скорости тока ($C/2$ в диапазоне напряжений 0.7–3.5 В. Профили заряда-разряда (в) ячеек Li/Si-НПЭЗ/LiOTAP при плотности тока $C/2$ для 1–20, 100 циклов.

На рис. 4.22б показана кулоновская эффективность во время циклирования этой ячейки. Профили заряда-разряда ячеек Li/Si-НПЭЗ/LiOTAP при плотности тока $C/2$ для 1–20, 100 циклов показаны на рис.4.22в.

Из рис.4.22а 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. Эффект растворения LiOTAP в жидком электролите

наблюдался в работе [267]. Однако при использовании полимерного электролита в данной работе растворения LiOTAP не наблюдалось. Это было подтверждено ИК-спектроскопией при исследовании образцов Si-НПЭ4 до и после циклов заряда-разряда. Вскрытие ячейки после циклирования проводилось в перчаточном боксе с аргоном. Литиевый анод оставался блестящим. Характерных пиков ИК-спектров материала LiOTAP в составе пленки не наблюдалось (рис. 4.23).

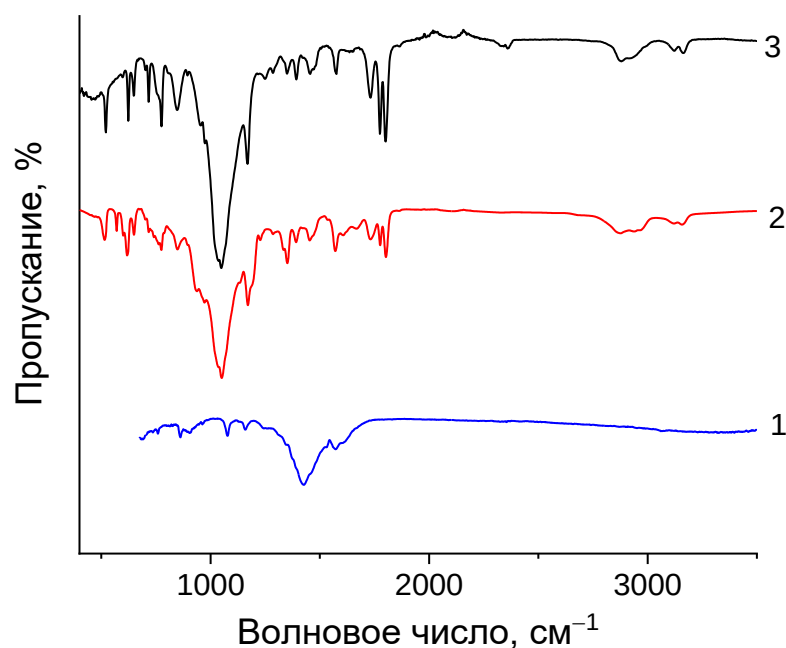


Рис. 4.23. ИК-спектры катодного материала LiOTAP (1); полимерных электролитов Si-НПЭ3 после (2) и до (3) циклирования ячеек

Значительное превышение кулоновской эффективности выше 100% (рис. 4.22б) говорит о протекании параллельной электрохимической реакции, на которую затрачивается ток. При испытании ячейки Li/EMIBF₄/LiOTAP, где в качестве электролита выступает чистая ИЖ (без наночастиц SiO₂), циклирование было обратимо, хотя кратковременно (рис. 4.24). Это связано с отсутствием целевого катиона лития, участвующего в электродных реакциях.

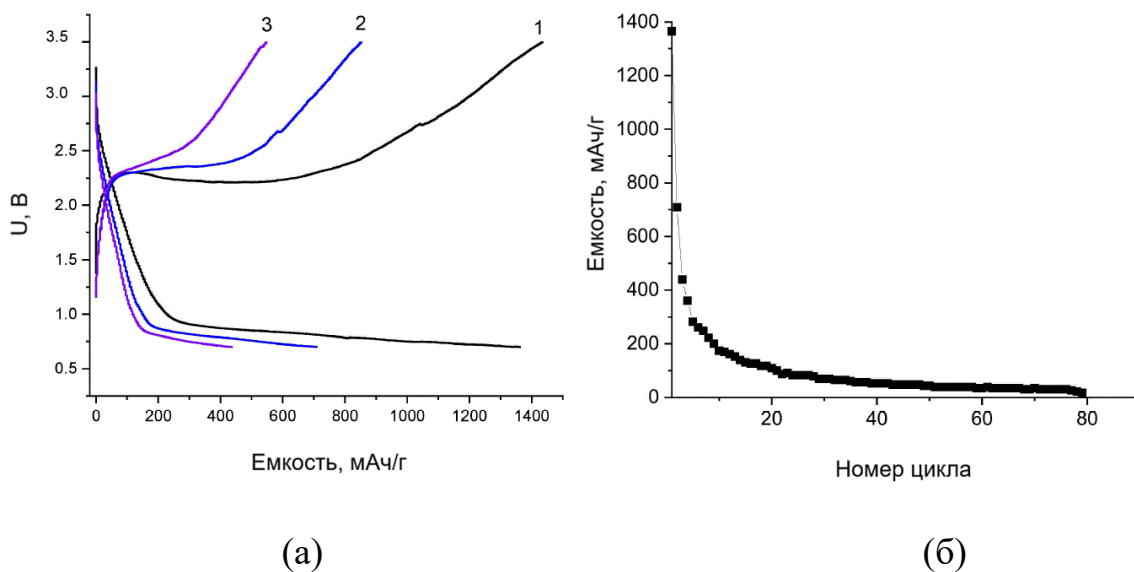


Рис. 4.24. Профили заряда-разряда (а) (цифры у кривых – номера циклов) и зависимость разрядной емкости от номера цикла для ячеек Li/EMIBF₄/LiOTAP при в режиме C/10 в диапазоне напряжений 0.7–3.5 В(б)

Было предположено, что превышение кулоновской эффективности выше 100 %, вероятно связано с побочной реакцией превращения ионной жидкости в составе НПЭ. Можно предположить реакцию восстановления катиона EMI⁺ на поверхности наночастиц SiO₂. Квантово-химические расчеты показывают значительную энергию связи (49.4 ккал/моль или 2.14 эВ) двух радикалов, образующихся при восстановлении EMI⁺ (рис. 4.25). При низких потенциалах 0.7 В наблюдается избыток разрядной емкости над зарядной (рис. 4.22в).

По-видимому, здесь наблюдается реакционная способность ионной жидкости по отношению к углеродному материалу (50 мас.% катода), подобно суперконденсаторам или двухграфитовой батарее, описанных в литературе другими авторами [331- 335].

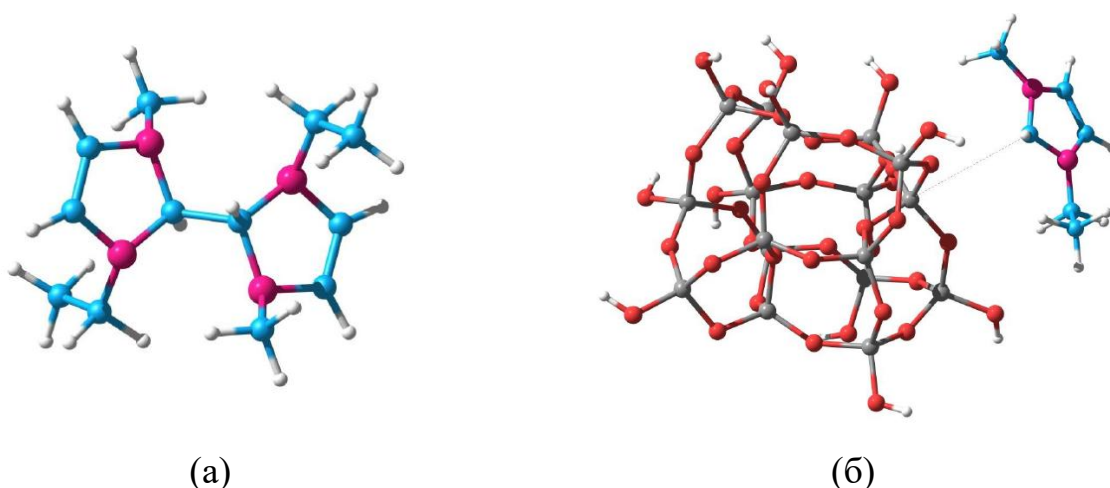
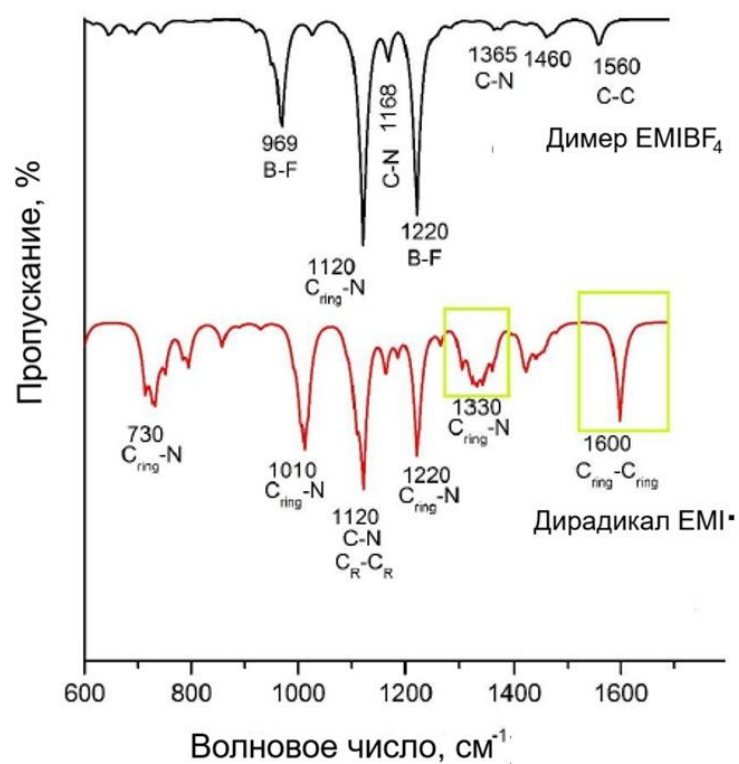


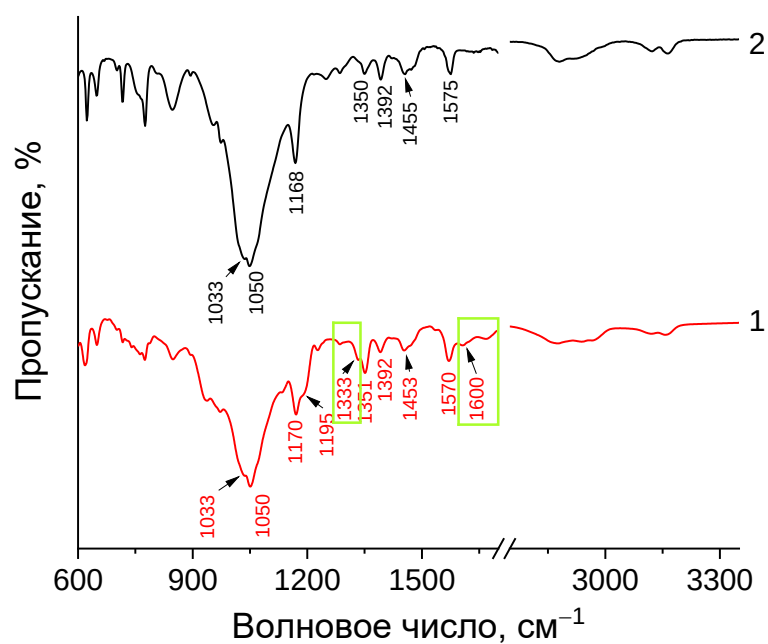
Рис. 4.25. Модели дирадикала из катиона имидазолия (а) и адсорбция EMI^+ – радикала на поверхности наночастицы SiO_2 (б)

Кулоновская эффективность составила бы 100%, если бы EMIBF_4 оставался стабильным. Исходя из рис. 4.25 можно предположить, что в течение длительного цикла (24 ч) имеет место следующий процесс: электрон от углеродного материала переносится к имидазолиевому катиону, и образовавшийся дирадикал (рис. 4.25а) связывается с поверхностью наночастицы SiO_2 (рис. 4.25б). Дальнейшее присоединение радикалов сопровождается со значительным увеличением энергии. Этот механизм был подтвержден наличием изменений в ИК-спектрах полимерного электролита до и после циклирования (рис. 4.26).

Из рис.4.22а также видно, что разрядная емкость в первом цикле близка к теоретической (8-электронный окислительно-восстановительный переход LiOTAP). Впоследствии она снижается до 150 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, что соответствует двухэлектронному переходу. Поскольку мы рассматриваем активное участие катиона EMI^+ в этих процессах, можно предположить, что во время разряда происходит частичное внедрение объемного катиона EMI^+ вместо Li^+ . Эти объемные катионы экранируют редокс-активные группы LiOTAP , и эффективность емкости снижается в течение первых 40 циклов заряда-разряда.



(a)



(б)

Рис. 4.26. Теоретические ИК-спектры димера EMIBF₄ и дирадикала EMI (а), экспериментальные спектры образца Si-НПЭЗ до (2) и после (1) циклирования ячейки (б)

С помощью квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности были построены модели соли LiBF_4 и ионной жидкости EMIBF_4 в виде ассоциата двух ионных пар, а также кластера $(\text{LiBF}_4)_2(\text{EMIBF}_4)_2$, содержащего оба типа ассоциатов (рис. 4.27).

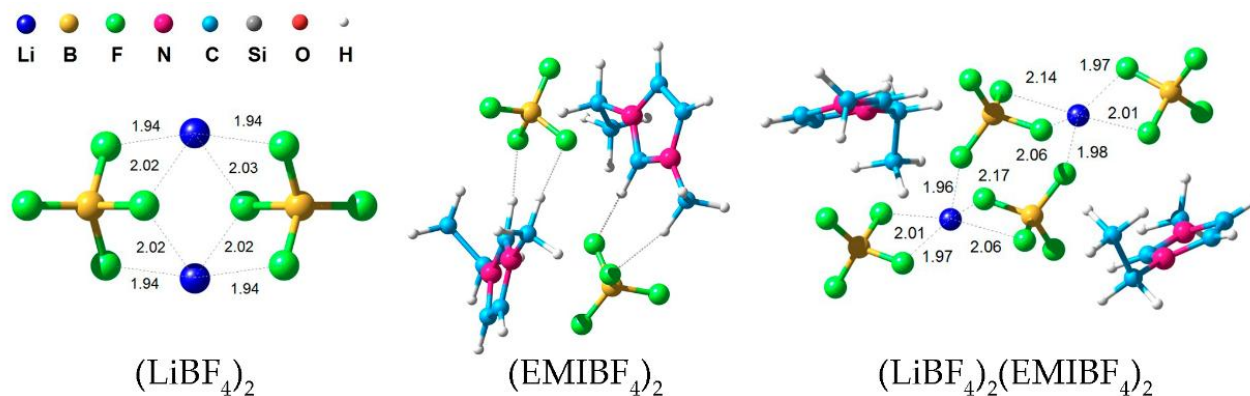
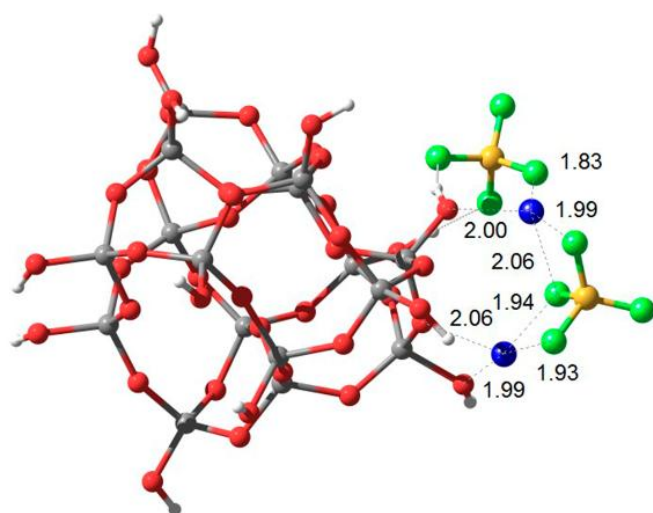


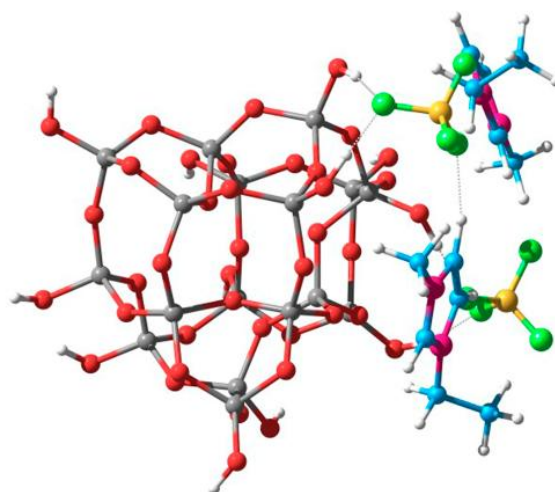
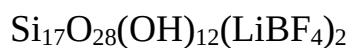
Рис. 4.27. Кластерные модели соли LiBF_4 и ионной жидкости EMIBF_4

В качестве модели наночастиц SiO_2 был рассмотрен кластер с ядром из 17 связанных молекул SiO_2 и гидратированной поверхностью, образовавшейся в результате добавления 6 молекул H_2O (рис. 4.28).

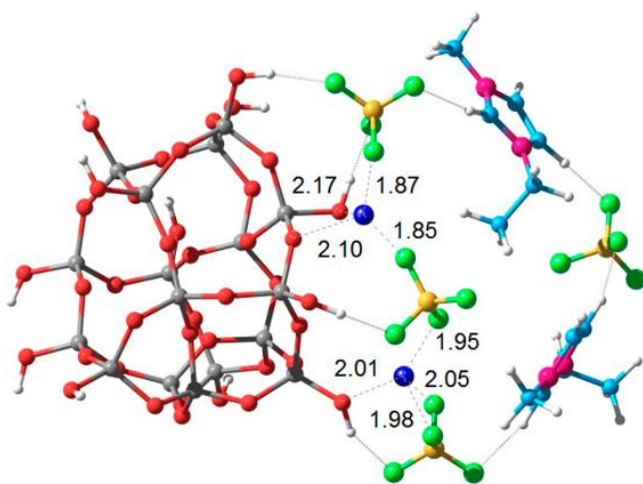
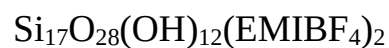
Взаимодействие кластера $\text{Si}_{17}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}$ и соли LiBF_4 (модель 1) приводит к образованию дополнительных координационных связей $\text{Li}-\text{O}$ и водородных связей $\text{OH}\dots\text{FBF}_3^-$, что ведет к снижению энергии системы на 23.5 ккал/моль. При взаимодействии наночастицы диоксида кремния и ионной жидкости образуются только сильные водородные связи (модель 2), что также сопровождается увеличением энергии на 33.6 ккал/моль.



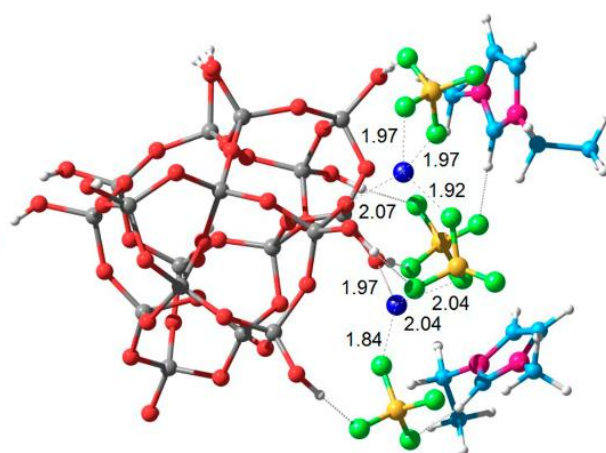
Модель 1



Модель 2



Модель 3а



Модель 3б



Рис. 4.28. Различные модели адсорбции ионных комплексов на поверхности наночастиц SiO_2

Модели 3а и 3б описывающие взаимодействие наночастицы со смешанным кластером $(\text{LiBF}_4)_2(\text{EMIBF}_4)_2$, различаются количеством ионов BF_4^- , непосредственно контактирующих с поверхностью SiO_2 . Процесс адсорбции кластера $(\text{LiBF}_4)_2(\text{EMIBF}_4)_2$ на поверхности наночастицы SiO_2 протекает с

выигрышем энергии 17.4 и 33.9 ккал/моль при образовании структур Модели 3а и Модели 3б, соответственно.

В то же время, включение кластера $(\text{EMIBF}_4)_2$ в поверхностный слой ионов для Модели 1 приводит к большему выигрышу энергии (34.6 и 51.1 ккал/моль, соответственно). Это указывает на преимущество смешанного процесса адсорбции, который приводит к образованию отрицательно заряженного поверхностного слоя ионов Li^+ и BF_4^- .

Этот вывод согласуется с результатами экспериментальной работы [336] по изучению взаимодействия SiO_2 (Aerosil 200), наночастиц LiBF_4 и BMIBF_4 с использованием рамановской спектроскопии.

4.4. Выводы

Синтезированы и изучены новые нанокомпозитные гель-полимерные электролиты на основе диакрилата полиэтиленгликоля, соли LiBF_4 и тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия и наночастиц SiO_2 (Aerosil 380). Максимальная проводимость НПЭ (с 6 мас.% SiO_2) составила 0.5 мСм/см (-40°C), 6.2 мСм/см (25°C) и 20 мСм/см (100°C).

Квантово-химическое моделирование адсорбции ионных комплексов на поверхности наночастицы SiO_2 показало, что наиболее энергоэффективным процессом является образование смешанной адсорбции, при котором на частицах диоксида кремния образуется отрицательно заряженный поверхностный слой из ионов $\text{Li}^+ \text{BF}_4^-$, а затем из ионов $\text{EMI}^+ \text{BF}_4^-$.

Предварительные испытания литиевого элемента с органическим электродом на основе производного тетразапентацена в течение 110 циклов заряда-разряда показали, что данные нананокомпозитные полимерные электролиты перспективны для использования в литиевых и литий-ионных источниках питания.

ГЛАВА 5

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПЭГДА, ИОННОЙ ЖИДКОСТИ EMIBF₄ И НАНОЧАСТИЦ TiO₂

Наночастицы TiO₂ представляют интерес во многих областях применения [160], а именно в процессе катализа и фотокатализа, в качестве эффективного УФ-фильтра и пигмента для красок, в фармацевтике, а также в качестве компонентов электролитов и электродов в источниках питания. Более того, возможно синтезировать TiO₂ в процессе получения нанокомпозитов с полимерными сетками [166]. TiO₂ существует в нескольких кристаллических модификациях [160]. В природе встречаются анатаз и рутил (тетрагональная сингония) и брукит (ромбическая сингония). Анатаз имеет низкую диэлектрическую постоянную ($\epsilon = 48$), достаточно низкую плотность порядка $3.78 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Данная глава [337] посвящена исследованию электролитной системы на основе ПЭГДА, соли LiBF₄, ионной жидкости тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия с добавками этиленкарбоната и введением наночастиц TiO₂ в количестве 2 и 6 мас. %.

5.1. Физико-химические свойства НПЭ

Для исследований на данном этапе работы количество нанопорошка в составе электролита было выбрано равным 2 и 6 мас. % в связи с аналогичными исследованиями сетчатых полимерных электролитов на основе ПЭГДА в работе [302], где было показано, что наибольшая проводимость характерна для составов с добавками 2 и 6 мас. % наночастиц SiO₂ у электролитов на основе ПЭГДА, LiBF₄ и γ -бутиролактон. Кроме того, в данной работе [302] была изучена зависимость проводимости НПЭ, содержащего ПЭГДА, LiBF₄ и ЭК, от количества наночастиц TiO₂ (0, 2, 4, 6 и 8 мас. %) без EMIBF₄. Составы НПЭ приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1.

Составы нанокомпозитных гель-полимерных электролитов без ИЖ*

№	ПЭГДА, мас.%	LiBF ₄ :ЭК (1:3 по моль), мас.%	TiO ₂ , мас.%
НПЭ0	30	69	0
Ti-НПЭ2	30	67	2
Ti-НПЭ4	30	65	4
Ti-НПЭ6	30	63	6
Ti-НПЭ8	30	61	8

*в каждый состав входил 1 мас.% перекиси бензоила

На рис. 5.1 приведены результаты исследования зависимости проводимости ТПЭ от количества TiO₂. Установлено, что состав с 6 мас.% TiO₂ 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 по поверхности наночастиц TiO₂ [338]. Таким образом, в данной электролитной системе достигается порог перколяции при введении 6 мас.% TiO₂. Дальнейшее увеличение содержания наночастиц вызывает блокирующий эффект ионного транспорта катиона Li⁺ вдоль поверхности TiO₂. Фиксируемая экстремальная зависимость ионной проводимости (рис. 5.1) 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 [339].

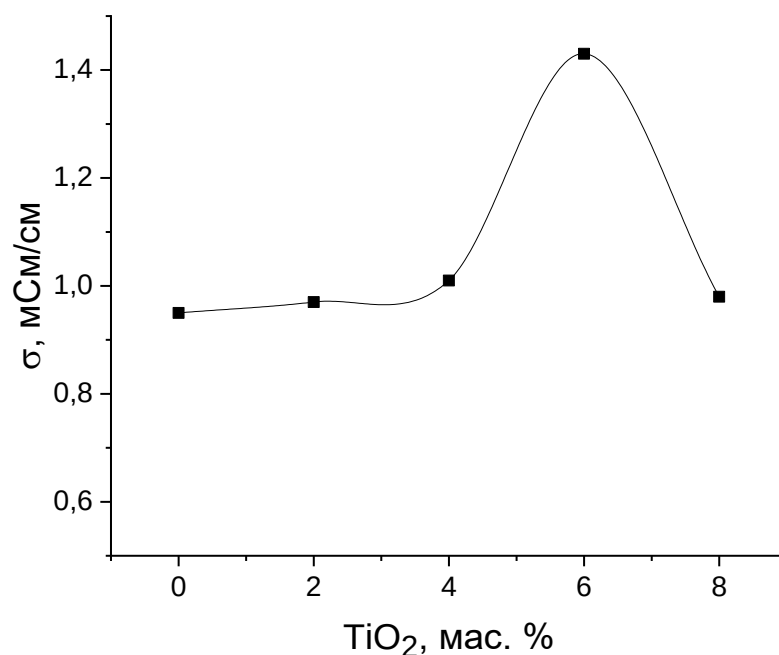


Рис. 5.1. Зависимость проводимости НПЭ от содержания наночастиц TiO₂

Составы нанокомпозитных полимерных электролитов, синтезированных на данном этапе работы [337] с добавлением 2 и 6 мас.% нанопорошка TiO₂, приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2.

Составы нанокомпозитных полимерных гель-электролитов с ИЖ*

№	Состав	ПЭГДА	LiBF ₄	EMIBF ₄	ЭК	TiO ₂
НПЭ0	моль	1	1	6	3	
	мас.%	27	4	55	12	0
Ti-НПЭ2	моль	1	1	6	3	
	мас.%	30	4	51	12	2
Ti-НПЭ6	моль	1	1	6	3	
	мас.%	29	4	49	11	6

*в каждый состав входил 1 мас.% перекиси бензоила

Для сравнения представлен состав НПЭ0 без наночастиц, синтезированный и изученный ранее коллегами из нашей лаборатории [75].

Для количественной оценки и определения термических свойств электролитов, ДСК-диаграммы для трех составов полимерного электролита (таблица 5.2) и исходной ионной жидкости EMIBF₄ представлены на рис.5.2.

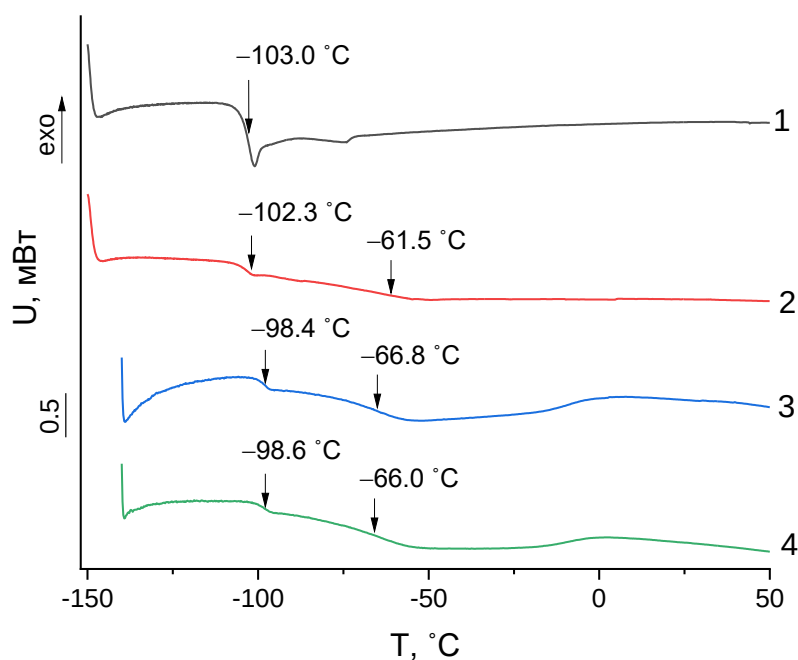


Рис. 5.2. ДСК-диаграммы для ионной жидкости EMIBF_4 (1) и составов НПЭ0 (2), Ti-НПЭ2 (3), Ti-НПЭ6 (4)

Таблица 5.3

Температуры стеклования НПЭ и ИЖ по данным ДСК*

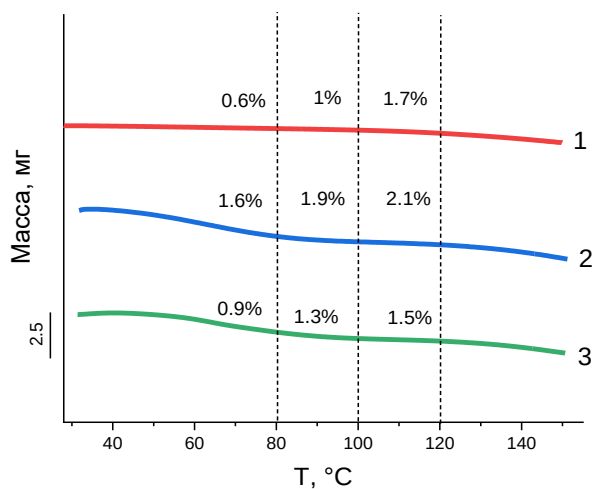
№	T_{01} , °C	T_{g1} , °C	ΔT_1 , °C	T_{g2} , °C	ΔT_2 , °C
НПЭ0	-78.0	-61.5	32.9	-102.3	4.3
Ti-НПЭ2	-78.9	-66.0	22.0	-98.6	3.9
Ti-НПЭ6	-83.0	-66.8	28.4	-98.4	3.5
EMIBF_4	—	—	—	-103.0	4.0

* T_{01} – начало релаксационного перехода; T_{g1} – температура первого релаксационного перехода (релаксационного перехода сшитой полимерной матрицы); ΔT_1 – диапазон первого релаксационного перехода; T_{g2} – температура стеклования второго релаксационного перехода; ΔT_2 – диапазон второго релаксационного перехода.

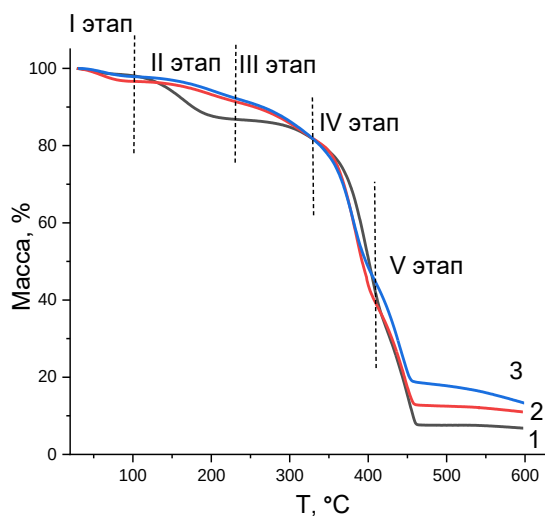
На рис. 5.2 и в табл.5.3 показано, что во всех составах НПЭ наблюдаются только фазовые переходы температуры стеклования. Кроме того, все составы НПЭ демонстрируют две температуры стеклования. Первая температура стеклования соответствует сетчатой полимерной матрице на основе ПЭГДА.

Этот переход очень протяженный (22–33 °С). Он указывает на медленный процесс стеклования трехмерной полимерной матрицы ПЭГДА (табл.5.3).

Вторая температура стеклования соответствует фазовому переходу ионной жидкости (–103 °С) в НПЭ (согласно данным ДСК). Этот переход происходит очень быстро, в пределах 3–4 градусов (табл. 5.3). Более ранние исследования [340] методом изотермической калориметрии показали, что радикальная трехмерная полимеризация ПЭГДА в ионной жидкости происходит с высокой скоростью вплоть до предельной глубины полимеризации при температурах 60 и 80 °С. Установленный факт уменьшения толщины сшивки трехмерной полимерной матрицы объясняет образование полостей, в которых может концентрироваться ионная жидкость, склонная к ассоциации. Избыток ионной жидкости (6 моль) образует отдельную фазу, при этом появляется вторая температура стеклования (T_g), соответствующая температуре стеклования самой ионной жидкости.



(а)



(б)

Рис. 5.3. Кривые ТГА для всех составов: НПЭ0 (1), Ti-НПЭ2 (2), Ti-НПЭ6 (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 электропроводности, 3-я стадия — разложение соли LiBF_4 , 4-я стадия — потеря ионной жидкости, 5-я стадия — разложение полимера

На рис. 5.3 показаны зависимости ТГА для трех составов НПЭ. На рис. 5.3а показано, что полимерные электролиты стабильны до 100 °С. Инструментальная погрешность составляет 1% потери массы. Как видно из рис. 5.3, кривые термического разложения ненаполненного НПЭ0 и нанокомпозитных полимерных электролитов Ti-НПЭ2 и Ti-НПЭ6 имеют схожий характер разложения, при этом можно выделить пять основных этапов потери массы. Наблюдаемые диапазоны потери масс внесены в таблицу 5.4. Остаточная масса при 600 °С составляет 7÷13 мас. %.

На рис. 5.3б показан многостадийный характер потери веса образцов. Это объясняет постепенную потерю каждого компонента: на первом этапе разложение во всех образцах составляет примерно 1÷3% при температуре ниже 100 °С и может указывать на потерю влаги воздуха, поглощенной во время подготовки образцов для ТГА и обращения с ними. Это подтверждается завершением первой стадии диаграммы ТГА при 100 °С.

Второй этап разложения, наблюдаемый в диапазоне от 100 до 230 °С, соответствует потере ЭК (температура кипения = 248 °С), при этом значимых изменений в структуре композитов не происходит, что подтверждается ИК-спектрами образцов, подвергнутых температурной выдержки (150 °С) в сравнении с исходными [324]. Следует отметить, что потеря этиленкарбоната происходит быстрее в ненаполненном образце НПЭ0, а добавление наночастиц смещает максимальную скорость испарения с 165 до 192÷196 °С для пленок, содержащих TiO₂. Термостабильность полученных НПЭ практически не меняется с увеличением содержания наночастиц и увеличивается на 8÷10 °С при использовании TiO₂ вместо SiO₂ в аналогичных условиях.

Третий этап потери массы в диапазоне 240÷330 °С можно отнести к разложению аниона соли LiBF₄ на газообразный BF₃.

Таблица 5.4.

Термические свойства электролитов

НПЭ	Стадия	Диапазон [°C]	ΔW , [%]	T_{max} , [°C]	$T_{5\%}$, [°C]	$T_{50\%}$, [°C]	Остаток при 600°C [%]
НПЭ0	1	30-80	1.49	46	143	400	6.81
	2	81-241	11.80	165			
	3	242-330	5.01	286			
	4	331-423	49.14	396			
	5	424-600	25.69	449			
Ti-НПЭ2	1	30-100	1.46	57	170	384	8.43
	2	101-253	11.48	191			
	3	254-320	3.16	288			
	4	320-405	60.13	387			
	5	405-600	15.14	424			
Ti-НПЭ6	1	30-100	2.54	56	147	386	10.16
	2	101-237	11.56	178;194			
	3	238-320	4.73	288			
	4	321-412	53.27	387			
	5	413-600	16.90	425			

Четвертая стадия разложения, сопровождающаяся потерей массы от 35 до 50 % и наблюдаемая в диапазоне 330÷410, соответствует разложению ионной жидкости [341], которая, по-видимому, разлагается вместе с полимерной матрицей при 390 °C. При этом разложение ИЖ у образцов, наполненных TiO_2 (Ti-НПЭ2 и Ti-НПЭ6) происходит не полностью в указанном диапазоне, что

может быть обусловлено более сильными взаимодействиями наночастиц TiO_2 с тетрафторборатом 1-этил-3-метилимидазолия. Матрица полимерного геля электролита, представляющая собой химически сшитый диакрилат полиэтиленгликоля стабильна до $400\text{ }^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с данными других исследователей [342]. Диоксид титана остается в остатке. В экстремальных условиях возможно, что TiO_2 будет изолировать электроды (если они стабильны до этих температур), как и SiO_2 (глава 4, п.4.2).

Согласно ДТГ кривым скорость разложения звеньев ПЭГДА уменьшается в ряду $\text{НПЭ0} \ll \text{Ti-НПЭ2} < \text{Ti-НПЭ6}$.

На рис. 5.4 приведены ИК-спектры образцов Ti-НПЭ2 (а); Ti-НПЭ6 (б) до и после термогравиметрического анализа при температуре до $150\text{ }^\circ\text{C}$.

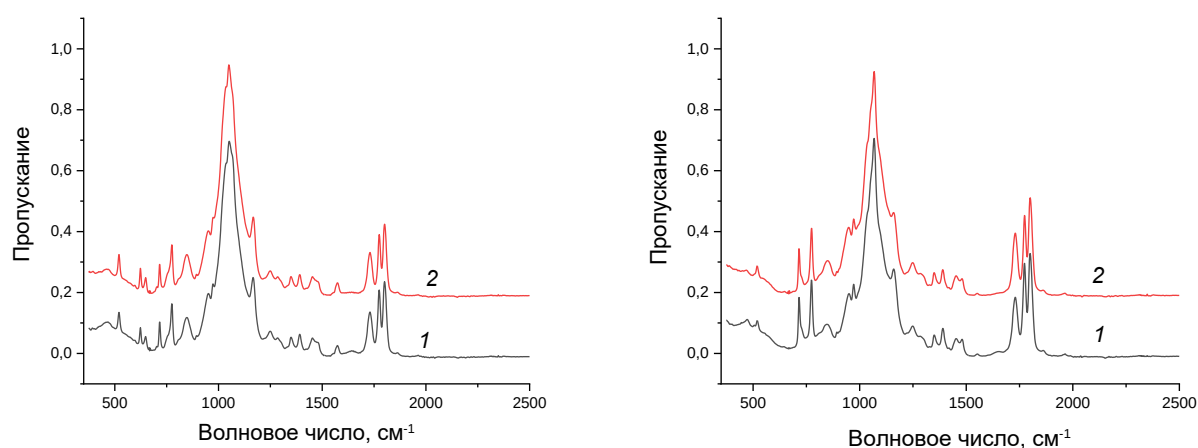
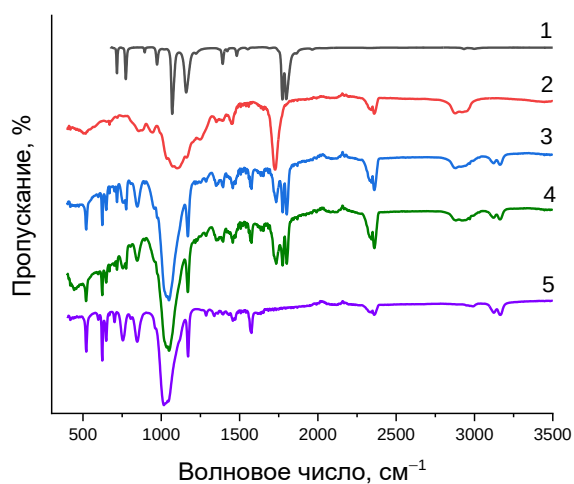


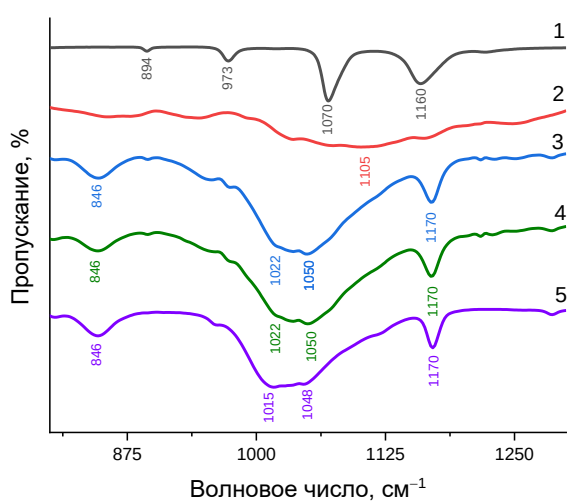
Рис. 5.4. ИК-спектры Ti-НПЭ2 (а); Ti-НПЭ6 (б) до (1) и после (2) термогравиметрического анализа при температуре до $150\text{ }^\circ\text{C}$

Из рис. 5.4 следует, что основные пики всех компонентов не изменились при исследовании образцов методом ИК-спектроскопии до и после нагрева до $150\text{ }^\circ\text{C}$.

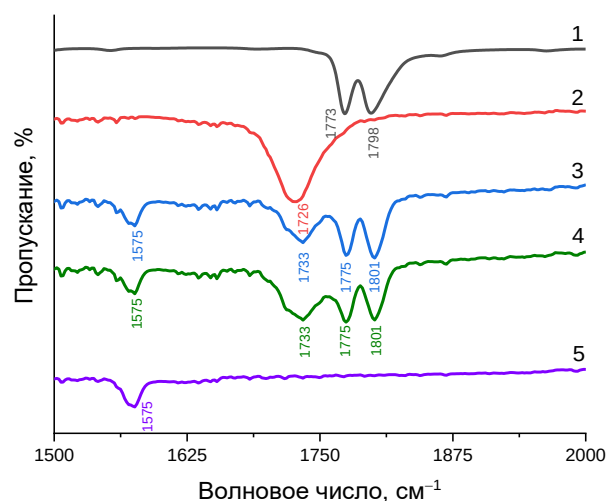
Зарегистрированные ИК-спектры образцов Ti-НПЭ2, Ti-НПЭ6 в сравнении с растворителем ЭК, полимером ПЭГДА и ионной жидкостью EMIBF_4 в интервале от 500 до 3500 см^{-1} приведены на рис. 5.5а, а в диапазоне от 800 до 1300 см^{-1} – на рис. 5.5б и от 1500 до 2000 см^{-1} – на рис. 5.5в



(а)



(б)



(в)

Рис. 5.5. ИК-спектры: ЭК (1), ПЭГДА (2), Ti-НПЭ2 (3), Ti-НПЭ6 (4), EMIBF₄ (5) в интервалах волновых чисел: от 500 до 3500 см⁻¹ (а); от 800 до 1300 см⁻¹ (б); 1500 до 2000 см⁻¹ (в)

Из рис. 5.5а видно, что ИК-спектры нанокомпозитных полимерных электролитов представляют собой суперпозицию пиков всех исходных компонентов. На рис. 5.5в показан диапазон, относящийся к карбонильным группам полимера и этиленкарбоната. Пик карбонильной группы ПЭГДА при 1726 см⁻¹ смещается в область 1733 см⁻¹, что обусловлено трехмерным сшиванием диакрилата в среде с большим количеством жидкой фазы.

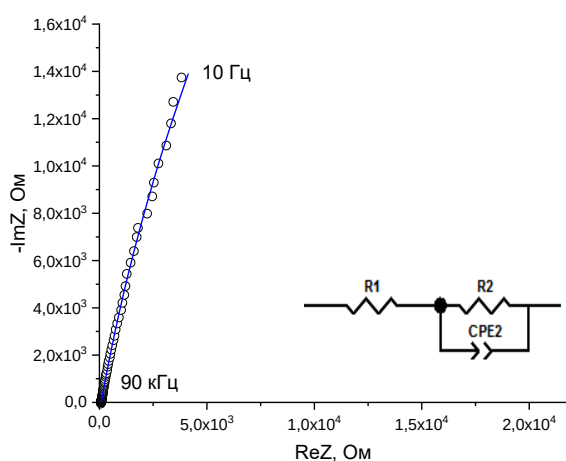
Пики карбонильной группы этиленкарбоната при 1775 и 1800 см⁻¹ не смещаются, что указывает на отсутствие взаимодействия ионов с молекулами

растворителя, в отличие от состава ПЭГДА/LiBF₄/ЭК (1:1:3 по моль), представленного на рис. 5.4в.

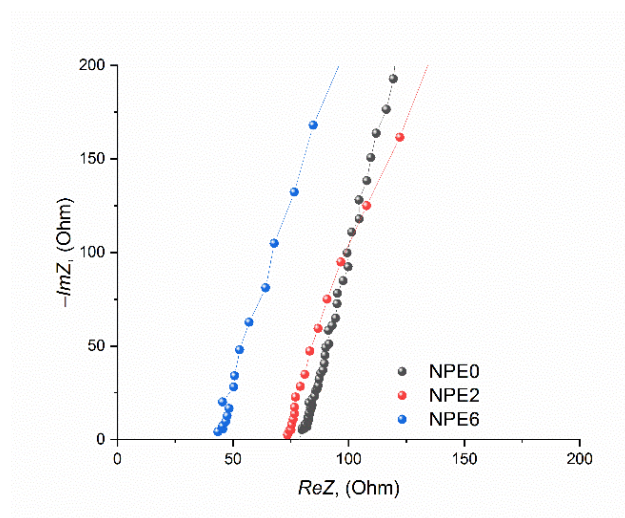
Введение наночастиц TiO₂ в полимерный электролит состава ПЭГДА/LiBF₄/ЭК (1/1/3 по моль) также не оказывает влияния на пики в ИК спектрах НПЭ (рис. 5.4в). Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия наночастиц с ионами, а также обусловлено тем, что пик исходного порошка TiO₂ лежит в другом диапазоне (432 см⁻¹).

5.2. Электрохимические свойства НПЭ

Проводимость полученных образцов НПЭ измеряли методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках НС//НС при комнатной температуре. Типичные годографы импеданса ячеек показаны на рис. 5.6.



(а)



(б)

Рис. 5.6. Годографы импеданса ячеек НС/НПЭ/НС при комнатной температуре: (а) для Ti-НПЭ2 и эквивалентная схема годографов ячеек, где R1 – сопротивление электролита, R2 – сопротивление на границе раздела TiO₂/электролит; CPE1 – емкость двойного электрического слоя; (б) высокочастотная область годографов импеданса ячеек для всех НПЭ

Проводимость всех образцов НПЭ измеряли в диапазоне температур от – 40 °С до 100 °С. Результаты измерений приведены в таблице 5.6 и на рис.5.7.

Таблица 5.5.

Расчетные параметры эквивалентных схем для годографов импеданса ячеек
НС//НС

Параметры эквивалентной схемы	НПЭ0	Ti-НПЭ2	Ti-НПЭ6
R, Ом	79.6	57.4	42.8
CPE–T, Ф	1.9×10^{-6}	2.1×10^{-6}	2.3×10^{-6}
CPE–P	0.87	0.77	0.78

Таблица 5.6.

Температурная зависимость проводимости нанокompозитных полимерных
электролитов

T, °C	σ , мСм/см		
	НПЭ0	Ti-НПЭ2	Ti-НПЭ6
–40	0.1	0.2	0.2
–21	0.4	0.4	0.5
–15	–	0.6	0.7
0	0.9	1.1	1.2
15	–	2.0	2.2
25	2.1	3.4	3.8
40	3.9	5.6	6.5
60	6.2	9.0	10.9
80	8.7	12.0	15.0
100	15.1	17.0	21.0

Аррениусовская зависимость проводимости для всех составов, кроме НПЭ0 (рис. 5.8), имела излом в температурном диапазоне от 15 до 25 °C, и, следовательно, эффективная энергия активации проводимости была рассчитана в двух диапазонах (табл. 5.7).

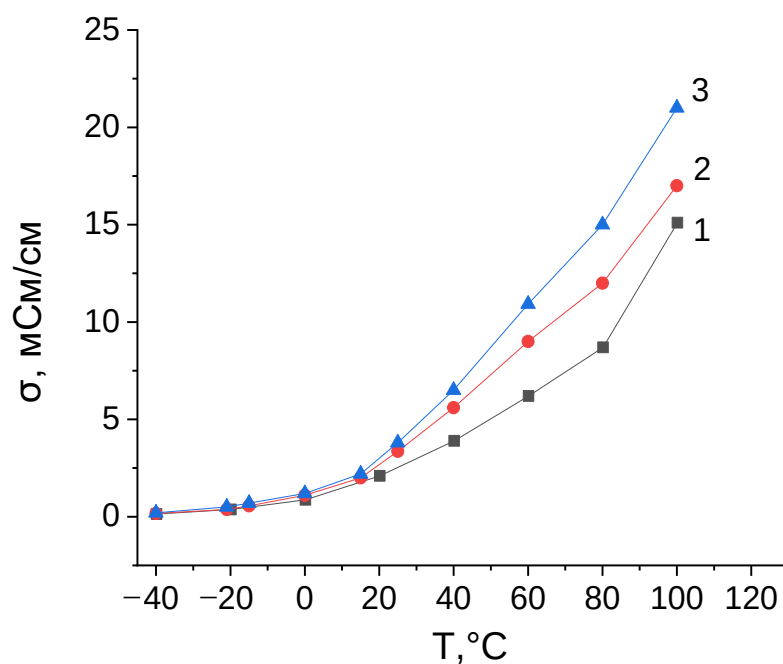


Рис. 5.7. Температурные зависимости проводимости составов: НПЭ0 (1), Ti-НПЭ2 (2), Ti-НПЭ6 (3)

Таблица 5.7.

Проводимость НПЭ и ее эффективная энергия активации

Состав	σ , мСм/см (25 °С)	E_a , кДж моль ⁻¹	
		-40 до +15°С	25 до 100°С
НПЭ0	2.1	23.3±1.3	
Ti-НПЭ2	3.4	25.5±1.3	19.4±1.2
Ti-НПЭ6	3.8	24.1±0.5	20.7±1.3

На рис. 5.7 и в табл. 5.7 показано, что состав с 6 мас.% TiO₂ обладает самой высокой проводимостью среди всех трех исследованных тонкопленочных электролитов

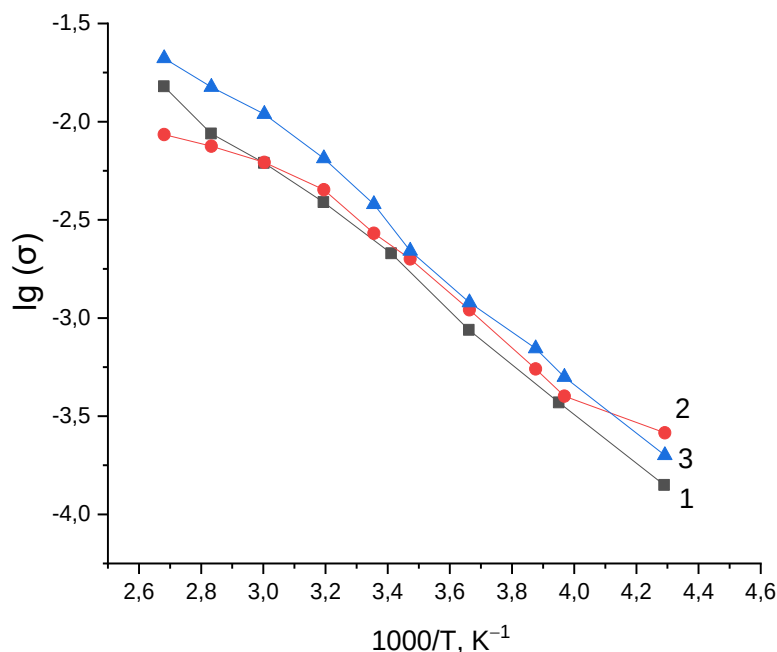


Рис. 5.8. Аррениусовская зависимость логарифма проводимости составов:

НПЭ0 (1), Ti-НПЭ2 (2), Ti-НПЭ6 (3), где σ выражено в См/см

Проводимость НПЭ увеличивается в присутствии TiO_2 , причем увеличение проводимости пропорционально содержанию TiO_2 . Этот эффект можно объяснить увеличением степени диссоциации ионных пар EMIBF_4 и LiBF_4 в приповерхностном слое наночастиц. С повышением температуры отношение проводимости составов Ti-НПЭ6 и Ti-НПЭ2 увеличивается; это указывает на различие в приповерхностном слое при высоком содержании TiO_2 . Очевидно, что при низком содержании TiO_2 эти слои вокруг наночастиц в наибольшей степени изолированы. Увеличение проводимости с повышением температуры связано как с увеличением подвижности ионов, так и с увеличением степени диссоциации. Для состава Ti-НПЭ2 энергия активации проводимости в высокотемпературной области заметно ниже энергии активации коэффициентов самодиффузии всех компонентов состава (см. ниже). Следовательно, можно считать, что решающее значение имеет увеличение степени диссоциации. Для состава Ti-НПЭ6 разница в этих энергиях активации сглаживается. Можно предположить, что увеличение проводимости по

сравнению с НПЭ0 происходит за счет подвижности ионов в соседних приповерхностных слоях.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля измерены коэффициенты самодиффузии частиц на ядрах ^1H , ^7Li и ^{19}F в составах Ti-НПЭ2 и Ti-НПЭ6. Нужно отметить, что исследования значения D_s на ^7Li соответствует подвижности катионов лития, а на ^{19}F – подвижности аниона BF_4^- . Исследование соединения на ^1H предоставляет информацию о подвижности катиона 1-этил-3-метилимидазолия и молекул этиленкарбоната.

На рис. 5.9 приведены диффузионные затухания на ядрах ^7Li для образцов НПЭ без наночастиц TiO_2 , Ti-НПЭ2 и Ti-НПЭ6. Измерение коэффициентов самодиффузии лития методом ЯМР с ИГМП показали два коэффициента самодиффузии D_s . Эти данные были рассчитаны по алгоритму, приведенному на рис. 3.166 (п.3.3.2, глава 3).

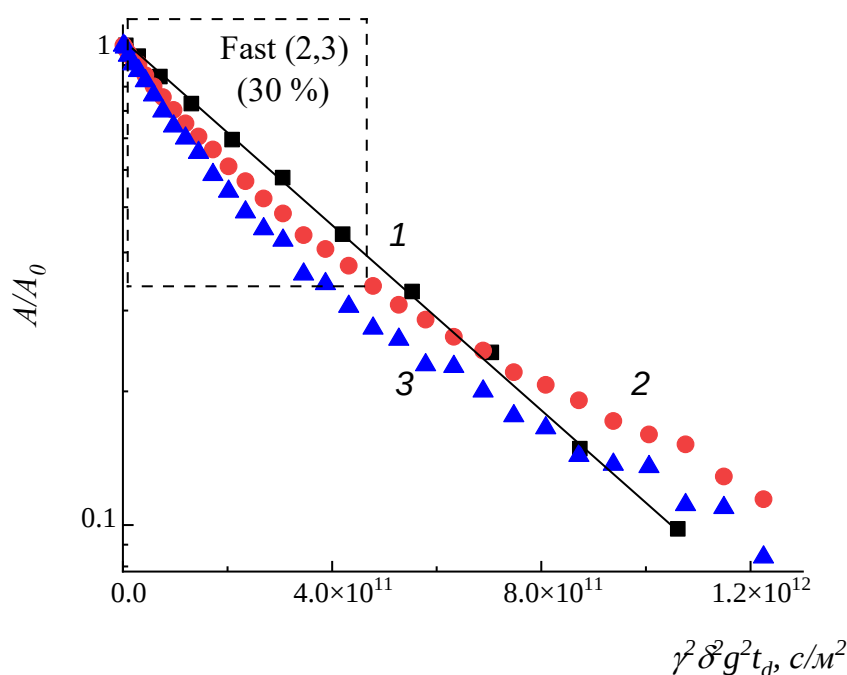


Рис. 5.9. Диффузионные затухания на ядрах ^7Li для образцов НПЭ0 (1), Ti-НПЭ2 (2) и Ti-НПЭ6 (3)

Результаты измерения D_s для этих составов приведены в таблицах 5.8 и 5.9. Для сравнения представлены значения D_s для чистой ионной жидкости EMIBF₄ при 24 °С.

Таблица 5.8.

Коэффициенты диффузии на ядрах ^7Li и ^{19}F , где p – заселенность фазы

Составы	$D_s, \text{м}^2/\text{с} (10^{-12})$			
	$^7\text{Li} (p)$		$^{19}\text{F} (p)$	
НПЭ0	4.09 (1)		13.6	
Ti-НПЭ2	5.47 (0.7)	1.19 (0.3)	21.4 (0.7)	4.29 (0.3)
Ti-НПЭ6	6.56 (0.7)	1.31 (0.3)	29.9 (0.7)	6.35 (0.3)
EMIBF ₄	–		38.5 (1)	

Таблица 5.9.

Коэффициенты диффузии ^1H (EMI^+ , растворитель), где p – заселенность фазы

Составы	$D_s, \text{м}^2/\text{с} (10^{-12})$			
	$^1\text{H} (p), \text{EMI}^+$		$^1\text{H} (p), \text{ЭК}$	
НПЭ0	19.3		44.6	
Ti-НПЭ2	30.6 (0.7)	7.40 (0.3)	46.1 (0.7)	11.8 (0.3)
Ti-НПЭ6	33.6 (0.7)	6.56 (0.3)	51.7 (0.7)	9.22 (0.3)
EMIBF ₄	51.5 (1)		–	

При добавлении наночастиц TiO_2 наблюдается различное распределение ядер по подвижности. Около 70 % всех ядер ^1H , ^7Li и ^{19}F имеют высокое значение D_s , которое увеличивается при переходе от 2 до 6 мас. % добавки наночастиц.

Для чистой ионной жидкости коэффициент самодиффузии на ядрах ^{19}F (подвижность BF_4^-) ниже, чем на ^1H (подвижность EMI^+). Коэффициенты самодиффузии становятся близкими $(2.5\text{--}3.0)\times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, когда анион и катион ионной жидкости EMIBF_4 локализованы в сетке полимерной матрицы. При добавлении TiO_2 до 6 мас. % подвижность аниона и катиона ионной жидкости становится почти равной. Это также приводит к небольшому увеличению D_s катионов лития.

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

В главе 4 система с введением наночастица SiO_2 была смоделирована кластером $\text{Si}_{17}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}$. При изучении его взаимодействия с компонентами электролита было обнаружено, что образование адсорбционного комплекса $\{\text{Si}_{17}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Li BF}_4)_2 (\text{EMI BF}_4)_2\}$ снижает энергию системы на 1.47 эВ. Этот комплекс содержит 5 водородных связей поверхностных $-\text{OH}$ групп с атомами F аниона BF_4^- в диапазоне 1.98–2.17 Å.

В этой главе наночастицы TiO_2 были смоделированы кластером $\text{Ti}_{15}\text{O}_{30}$ (рис. 5.10), который, согласно данным ИК-спектроскопии, не имеет поверхностных $-\text{OH}$ групп (рис. 5.11). 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.

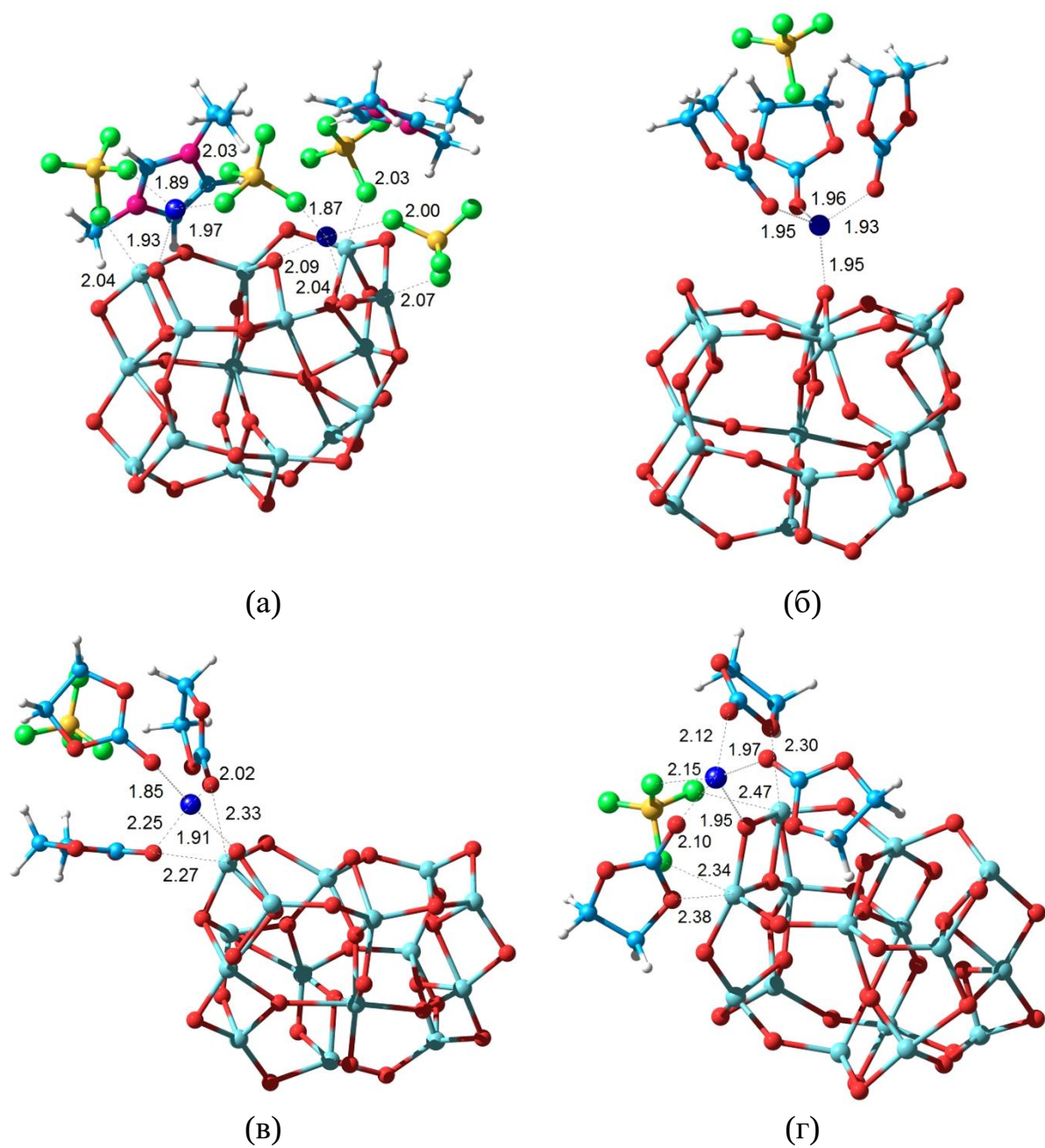


Рис. 5.10. Расчетные структуры поверхностных комплексов $\{\text{Ti}_{15}\text{O}_{30} (\text{LiBF}_4)_2 (\text{EMIBF}_4)_2\}$ (а) и изомеров $\{\text{Ti}_{15}\text{O}_{30} (\text{LiBF}_4)(\text{ЭК})_3\}$ (б-г)

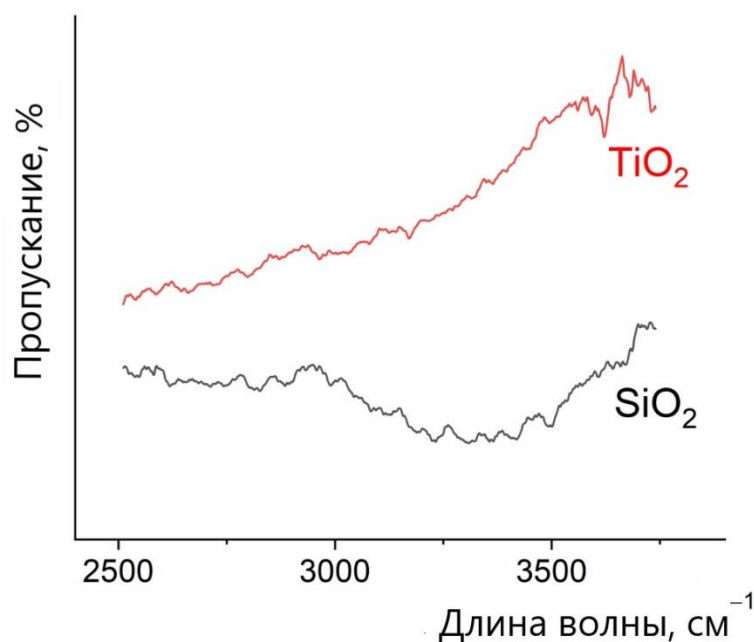


Рис. 5.11. ИК-спектры наночастиц TiO_2 и SiO_2

Согласно данным расчетов, добавление молекулы воды к кластеру $\text{Ti}_{15}\text{O}_{30}$ дает выигрыш в энергии 1.34 эВ, что заметно ниже энергии добавления H_2O к кластеру $\text{Si}_{17}\text{O}_{34}$, составляющей 2.69 эВ. Эта разница объясняет наблюдаемую гидратацию поверхности наночастиц SiO_2 .

Присутствие координационно ненасыщенных атомов Ti на поверхности наночастицы приводит к нескольким эффектам. Они способны образовывать дополнительные короткие контакты как с атомами O молекул растворителя (рис. 5.10в), так и с атомами F анионов BF_4^- , входящих в первую координационную сферу ионов Li^+ (рис. 5.10г). В результате происходит значительное увеличение энергии взаимодействия с сольватированной ионной парой $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-(\text{ЭК})_3\}$ до 1.50 эВ и 1.77 эВ, соответственно. В отсутствие таких взаимодействий энергия образования поверхностного комплекса с участием мостикового атома кислорода составляет 0.63 эВ (рис. 5.10б) и практически совпадает с энергией образования наночастицы SiO_2 .

Заметное увеличение энергии образования поверхностного комплекса $\{\text{Ti}_{15}\text{O}_{30}(\text{Li BF}_4)_2 (\text{EMI BF}_4)_2\}$ 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 через электролит появляется промежуточная стадия, когда они некоторое время удерживаются в приповерхностном слое наночастиц. Эта задержка непосредственно проявляется в исследовании образцов с наночастицами TiO_2 методом ЯМР с импульсным градиентом поля, которое показало наличие двух типов молекулярной подвижности с очень разными коэффициентами самодиффузии.

Эти молекулярные модели соответствуют стехиометрическому молярному соотношению $\text{LiBF}_4:\text{ЭК} = 1:3$. Очевидно, что при увеличении относительного содержания ЭК до соотношения 1:4 дополнительная молекула ЭК не будет входить в хемосорбированный комплекс. Таким образом, содержание ЭК в электролите увеличится, что будет способствовать лучшей подвижности ионов Li^+ .

Таким образом, исходя из квантово-химических расчетов, было решено увеличить содержание этиленкарбоната на 1 моль, и были получены новые образцы тонкопленочных НПЭ с молярным содержанием компонентов ПЭГДА/ LiBF_4 /EMIBF₄/ЭК = 1:1:6:4 с содержанием TiO_2 0, 2 и 6 мас.%. Ионная проводимость полученных пленок без TiO_2 составляла 4.8 мСм/см, тогда как для образцов с 2 и 6 мас.% TiO_2 она была такой же и равнялась 4.4 мСм/см.

На рис. 5.12 приведена зависимость коэффициентов самодиффузии для образцов состава ПЭГДА/ LiBF_4 /EMIBF₄/ЭК (1:1:6:3) и с увеличенным молярным содержанием ЭК.

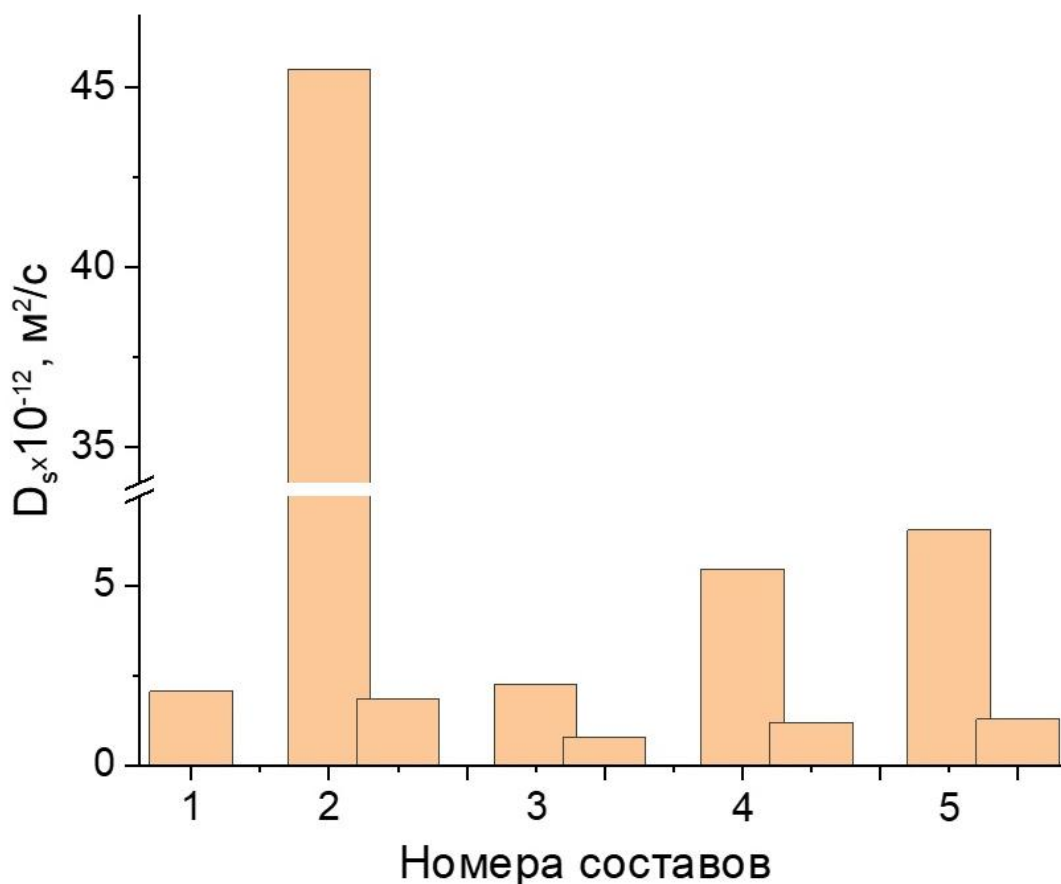


Рис. 5.12. Зависимость коэффициентов самодиффузии от ядер ^7Li для образцов с мольным соотношением $\text{LiBF}_4:\text{ЭК} = 1:4$ – (1) НПЭ0 ($p_1=1$), (2) Ti-НПЭ2 ($p_1=0.1, p_2=0.9$), (3) Ti-НПЭ6 ($p_1=0.7, p_2=0.3$) и с мольным соотношением $\text{LiBF}_4:\text{ЭК} = 1:3$ – (4) Ti-НПЭ2 ($p_1=0.7, p_2=0.3$), (5) Ti-НПЭ6 ($p_1=0.7, p_2=0.3$).

Из данных ЯМР с ИГМП видно (рис. 5.12), что в случае Ti-НПЭ2 с мольным соотношением $\text{LiBF}_4:\text{ЭК} = 1:4$ подвижность лития увеличивается. Это свидетельствует об образовании высокоподвижного иона лития.

Можно ожидать, что вклад переноса ионов лития через приповерхностные слои наночастиц будет увеличиваться с увеличением содержания наночастиц. Согласно результатам измерения коэффициентов самодиффузии (табл. 5.8), это справедливо для составов Ti-НПЭ2 и Ti-НПЭ6. Однако, по мере увеличения содержания ЭК для составов Ti-НПЭ2 и Ti-НПЭ6 с мольным соотношением $\text{LiBF}_4:\text{ЭК} = 1:4$, соотношение подвижности меняется на противоположное (рис.

5.12), с резким увеличением коэффициента быстрой самодиффузии ионов лития. Понимание причин этого явления требует специальных исследований.

Таким образом, синтезированные новые нанокompозитные полимерные гель-электролиты на основе сетчатой матрицы диакрилата полиэтиленгликоля, иммобилизованной ионной жидкостью тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия, солью LiBF_4 , небольшим количеством этиленкарбоната и нанопорошком TiO_2 ($d \sim 21$ нм) показали высокую проводимость порядка 4.8 мСм/см при комнатной температуре. Рабочая температура варьировалась от -40 до 100 °С. Синтезированные пленки обладали хорошей термической стабильностью и высокой проводимостью в заданном температурном диапазоне.

При изучении ионного и молекулярного транспорта в этих системах в присутствии наночастиц TiO_2 методом ЯМР установлено, что все частицы обладают двумя коэффициентами диффузии для быстрой и медленной подвижности.

Согласно квантово-химическому моделированию, этот эффект является результатом сильной хемосорбции анионов BF_4^- на поверхности TiO_2 , которые, в свою очередь, будут удерживать противоионы вокруг себя за счет кулоновских и координационных взаимодействий. Таким образом, во время транспорта некоторых ионов через электролит появляется промежуточная стадия, когда они некоторое время удерживаются в приповерхностном слое наночастиц.

Полученные фундаментальные знания о механизме взаимодействия между наночастицами TiO_2 и ионами позволили модифицировать состав путем добавления дополнительного моля этиленкарбоната. Коэффициент самодиффузии лития для образца с 2 мас.% TiO_2 увеличивается на порядок.

5.3. Исследование совместимости НПЭ с литиевым анодом

Следующим этапом работы [343] было изучение влияния наночастиц TiO_2 на сопротивление межфазной границы между нанокompозитным полимерным электролитом и анодом из лития, а также эффекта применения жидкофазной терапии с помощью обработки поверхности металлического лития 10 мкл 1М

LiTFSI в смеси диоксолан/диметоксиэтан (2:1). Аналогичным образом использовалась концепция жидкостной терапии для сборки ячеек в работе [330], где для смачивания поверхности электрода использовался тот же 1 М раствор LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (10 мкл), что привело к выводу, что такая методика позволяет значительно снизить сопротивление на границе раздела НПЭ/электрод, поэтому в работе применялся именно такой подход.

Для сборки использовались пленки лучшего состава НПЭ с молярным содержанием компонентов ПЭГДА/LiBF₄/EMIBF₄/ЭК (1:1:6:4) с введением 2 мас.% TiO₂ (Ti-НПЭ2). Для сравнения взяли полимерный электролит без содержания нанопорошков TiO₂. В качестве литиевых анодов использовали литиевые чипсы, покрытые темной пассивной пленкой (образующейся во время хранения в боксе).

Собраны и изучены 4 вида ячеек Li//Li без и с обработкой поверхности лития электролитом 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ. Годографы импеданса ячеек при 20°C и соответствующая им эквивалентная схема приведены на рис. 5.13, где R1 – сопротивление электролита, R2 – сопротивление границы электрод/электролит, CPE1 - элемент постоянного угла сдвига фаз, W1 – закрытый элемент Варбурга, который характеризует сопротивление диффузии конечной длины с пропускающей границей. Результаты расчета параметров эквивалентной схемы для всех ячеек приведены в табл. 5.10.

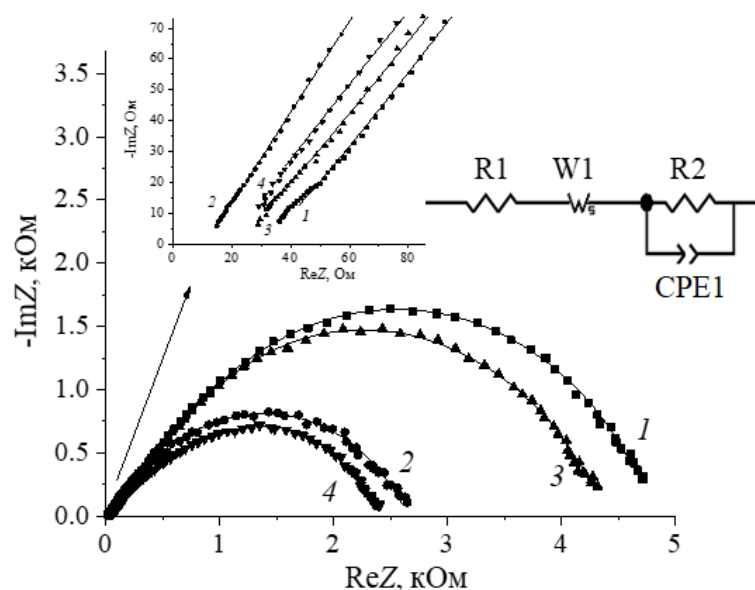


Рис. 5.13. Годографы импеданса ячеек Li//Li при 20 °С с электролитами НПЭО (1), НПЭО* (2), Ti-НПЭ2 (3) и Ti-НПЭ2* (4), где *обработанные 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ, и соответствующая им эквивалентная схема

Таблица 5.10.

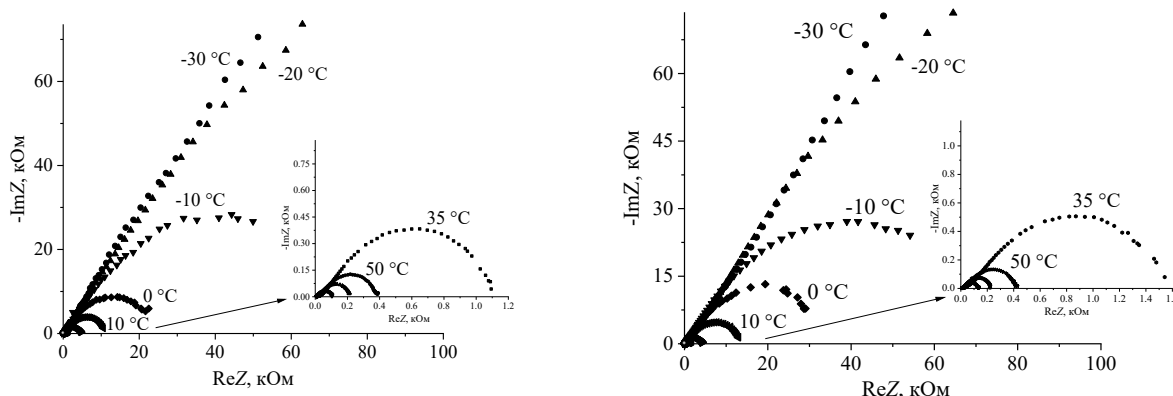
Расчет параметров эквивалентной схемы для ячеек Li//Li при 20 °С

Электролит	R1, Ом	W1-R, Ом	W1-T, с	W1-P	R2, Ом	CPE1-T, с	CPE1-P
НПЭО	29	1860	0.017	0.45	2900	7×10^{-6}	0.75
НПЭО*	10	752	0.006	0.48	1786	4×10^{-6}	0.71
Ti-НПЭ2	21	1750	0.008	0.46	2600	8×10^{-6}	0.73
Ti-НПЭ2*	19	600	0.003	0.52	1820	6×10^{-6}	0.60

*обработанные 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ

Из рис. 5.13 и таблицы 5.10 видно, что жидкофазная терапия (10 мкл) поверхности лития уменьшает сопротивления R1, R2 и W1-R. Это может быть связано не с образованием SEI, а, наоборот, с присутствием жидкой фазы между двух твердых поверхностей для лучшей диффузии и растворения лития в органических электролитах. Тогда как ионная жидкость EMIBF₄, наоборот, способствует ассоциации катиона лития с двумя противоионами [344].

Для понимания полученного эффекта измерена зависимость импеданса ячеек от температуры в интервале от –30 до 80 °С. Результаты испытаний приведены на рис.5.14. Расчетные характеристики параметров эквивалентной схемы (см. рис. 5.13) для всех ячеек приведены в таблице 5.11.



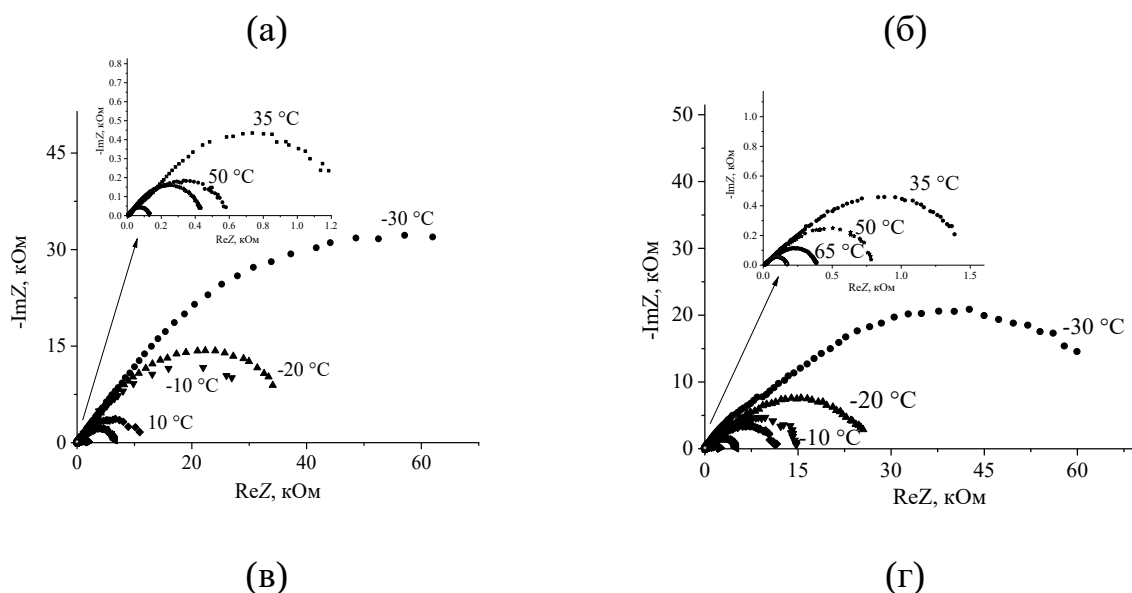


Рис. 5.14. Годографы импеданса ячеек Li//Li в температурном интервале от -30 до 80 °C с электролитами НПЭ (а) и Ti-НПЭ2 (б) без обработки; с НПЭ* (в) и Ti-НПЭ2* (г), обработанные 1M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ

Из рис. 5.11 видно, что для ячеек с жидкофазной обработкой годограф при -30 °C аналогичен годографам ячеек с НПЭ0 и Ti-НПЭ2 при -10 °C. Таким образом, можно сказать, что присутствие жидкого электролита в межфазной границе электрод/электролит увеличивает область рабочих температур до -30 °C. В высокотемпературном интервале 35, 50, 65 и 80 °C (рис. 5.13 врезки) вид годографов импеданса для разных ячеек не отличается.

Из табл. 5.11 видно, что все сопротивления уменьшаются с ростом температуры. Для ячеек с НПЭ0 и Ti-НПЭ2 без жидкофазной терапии значения $R_2 > 10^{10}$ Ом при -30 и -20 °C, что намного больше, чем у электролитов с жидкофазной обработкой.

Для всех ячеек была рассчитана эффективная энергия активации проводимости ($E_{эф}^a$) электролита (по данным R_1). Для НПЭ0 и НПЭ без жидкофазной обработки она составила 25.6 и 23.8 кДж/моль, а с обработкой – 17.1 и 14.9 кДж/моль, соответственно. Видно, что $E_{эф}^a$ уменьшается в 1.5 раза при обработке границы жидкой фазой.

Таблица 5.11.

Расчет параметров эквивалентной схемы, отвечающих за сопротивления для ячеек Li//Li при разных температурах, где R1, R2, W-R выражены в Ом

T, °C	НПЭ0			НПЭ0*			Ti-НПЭ2			Ti-НПЭ2*		
	R1, Ом	R2, Ом	W-R, Ом	R1, Ом	R2, Ом	W-R, Ом	R1, Ом	R2, Ом	W-R, Ом	R1, Ом	R2, Ом	W-R, Ом
-30	800	$>10^{10}$	$>10^6$	100	60800	31970	480	$>10^{10}$	$>10^6$	90	14340	41000
-20	370	$>10^{10}$	31190	32	26000	17100	220	$>10^{10}$	54230	60	7170	16240
-10	116	86600	20040	30	11000	9200	130	64050	22580	50	3880	8220
0	75	18720	6880	24	5090	4080	83	31920	8830	40	3100	5060
10	48	7670	3580	15	2550	3680	41	9190	4830	23	3510	1465
20	29	2900	1860	10	1786	752	21	2600	1750	19	1820	600
35	24	1105	910	10	980	700	30	640	570	15	780	500
50	19	120	240	11	220	260	20	48	350	10	270	390
65	13	115	90	7	125	230	15	49	160	7	88	295
80	10	30	60	5	70	55	13	18	100	6	60	196

* ячейки, обработанные 1M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ

5.4. Выводы

Синтезированы и изучены новые нанокомпозитные гель-полимерные электролиты на основе диакрилата полиэтиленгликоля, соли LiBF_4 и тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия и наночастиц TiO_2 (Aeroxide P25). Максимальная проводимость НПЭ (с 6 мас.% TiO_2) составила около 0.2 мСм/см (-40°C), 3.8 мСм/см (25°C), 21 мСм/см (100°C).

Квантово-химическое моделирование адсорбции ионных комплексов на поверхности наночастицы TiO_2 показало наличие эффекта сильной хемосорбции анионов из раствора, которые, в свою очередь удерживают вокруг себя противоионы за счет кулоновских и координационных взаимодействий. Таким образом, в ионном транспорте через электролит появляется промежуточная

стадия, когда они некоторое время удерживаются в приповерхностном слое наночастиц. Это подтверждено наличием двух типов ионной подвижности с разными коэффициентами самодиффузии.

Также другим выводом из данной главы является необходимость жидкофазной обработки раствором 1 М LiTFSI в смеси ДОЛ/ДМЭ (2:1 об.) в количестве 10 мкл не только пористых катодов, но и поверхности металлического лития в случае присутствия в полимерном электролите большого количества (50 мас.%) ионной жидкости EMIBF₄ с конкурентным ионным транспортом.

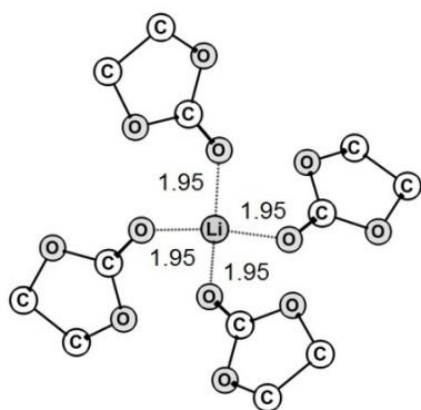
ГЛАВА 6

ПГЭ НА ОСНОВЕ ПЭГДА, ИОННОЙ ЖИДКОСТИ EMIBF₄ С ВВЕДЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И НАНОЧАСТИЦ TiO₂

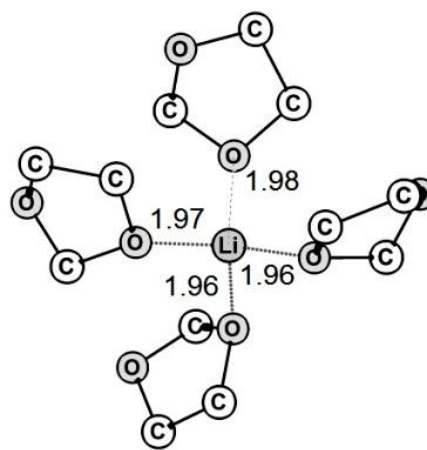
Данная глава посвящена результатам исследования влияния различных растворителей на свойства ПГЭ с введением EMIBF₄ для создания электролитных систем с высокой подвижностью по катионам Li⁺ и с широким окном рабочих температур. Для этой цели использовали такие растворители, как диоксолан (ДОЛ), диглим (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.

6.1. Влияние различных растворителей на свойства ПГЭ [345, 346]

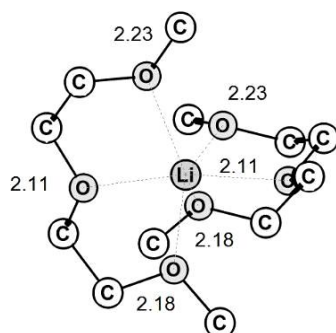
Синтезированы четыре состава полимерных гель-электролитов (табл. 6.1). Соотношение ПЭГДА/LiBF₄/EMIBF₄=1/1/6 брали, основываясь на данных предыдущих работ (см. гл. 4,5). Количество молей растворителей (ЭК, ДОЛ, G2, G4) брали в соответствии с квантово-химическим расчетом сольватной оболочки катиона Li⁺ с ЭК, ДОЛ, G2, G4 (рис. 6.1) [347]. Количество молекул в сольвате катиона лития в ЭК было рассчитано ранее в работе [348]. Числа в скобках на рис. 6.1 показывают значения свободных энергий образования этих комплексов в жидкой фазе в ккал/моль. Главная отличительная особенность этих растворителей то, что ДОЛ и ЭК образуют монодентантные комплексы (по 1 связи катион лития – растворитель), а диглим и тетраглим – мультидентантные, т.е. катион лития связан сразу несколькими связями (более 2-х) с молекулой растворителя (рис. 6.1).



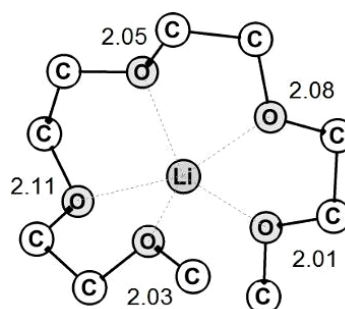
а) $\text{Li}^+(\text{ЭК})_4$ [96.6]



б) $\text{Li}^+(\text{ДОЛ})_4$ [-74.8]



в) $\text{Li}^+(\text{G2})_2$ [-99]



г) $\text{Li}^+(\text{G4})$ [-100]

Рис. 6.1. Модель сольватных комплексов катиона Li^+ с растворителями ЭК (а), ДОЛ (б), G2 (в) и G4 (г)

Таблица 6.1.

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

Общую ионную проводимость (σ) и ее кинетику измеряли методом электрохимического импеданса. Из рис. 6.2 видно, что общая проводимость ПГЭ во всем температурном интервале выше у состава ПГЭ4 с этиленкарбонатом.

Из рис. 6.2 и табл. 6.2 видно, что линейная зависимость проводимости в Аррениусовских координатах 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, но в двух диапазонах температур, так как в районе 21...35 °С наблюдался излом, кроме ПГЭ1 (рис. 6.2).

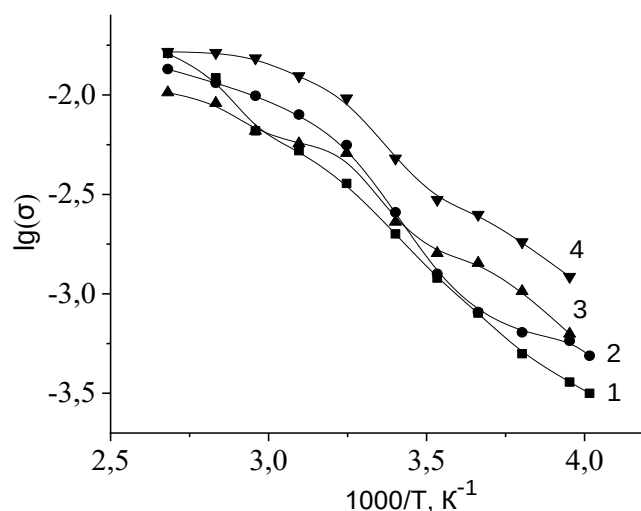


Рис. 6.2. Аррениусовская зависимость проводимости, где σ выражено в См/см.

Цифры у кривых – номера составов ПГЭ

Таблица 6.2.

Проводимость ПГЭ и ее эффективная энергия активации (E_a)

№ ПГЭ	σ , мСм/см			E_a , кДж/моль	
	-20°C	21°C	100°C	-24÷21°C	35÷100°C
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 табл.6.2 видно, что минимальная энергия активации проводимости у состава с ЭК, как и максимальная проводимость.

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 EMIBF₄ (T_{g2}). Результаты представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.3.

Температуры стеклования ПГЭ, ПЭГДА и ИЖ по данным ДСК

№ ПГЭ	Состав (моль)	T_{g1} , °C	T_{g2} , °C
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

На рис. 6.3а показаны ДСК- диаграммы для образцов ПГЭ1-4 в ограниченном интервале температур от -100 °C до 100°C. Из рис. 6.3а видно, что ПГЭ не имеют фазовых переходов 1 рода (кристаллизации и плавления) в интервале температур от -100 до 100 °C, что расширяет область рабочих температур электролитов до данных диапазонов.

Из таблицы 6.3 видно, что температура стеклования полимерной матрицы для составов ПГЭ1-2 и 4 одинакова (-57 °C), а для ПГЭ3 повышается до -45.8 °C. 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.

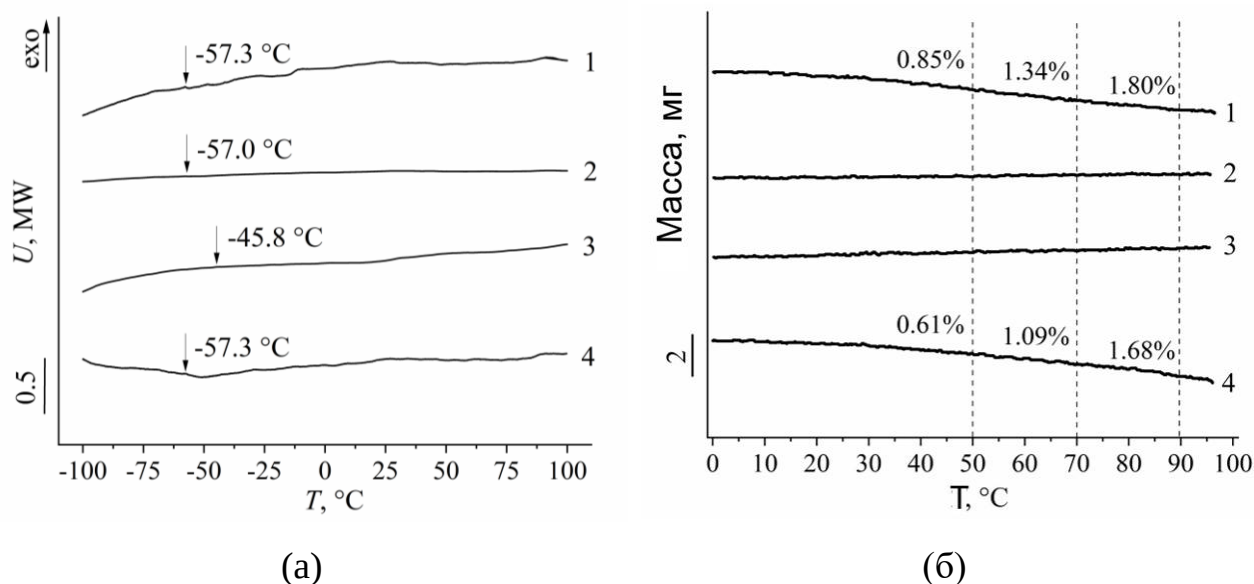


Рис. 6.3.(а) ДСК – диаграммы ПГЭ 1-4, где отмечены T_{g1} полимерной матрицы, (б) – ТГА кривые ПГЭ 1-4, где отмечена потеря массы образцов ПГЭ1 и ПГЭ4 при 50, 70 и 90 °C

Ионная жидкость в полимерных гель-электролитах имеет собственную температуру стеклования. Это особенность систем, где ИЖ находится в отдельной фазе. Из таблицы 6.3 видно, что для ПГЭ1 температура стеклования (-100.8 °C) наиболее близка к показателю T_g чистой ионной жидкости (-103 °C), а для ПГЭ2 и 4 она составляет -98 °C. То есть в данных ПГЭ ИЖ наиболее сшита и менее подвижна, о чем свидетельствует сдвиг T_{g2} на 5 °C

Данные ТГА (рис. 6.3б) образцов ПГЭ1-4 показывают, что для составов с диглимом и тетраглимом не происходит потеря массы вплоть до 100 °C, а для составов ПГЭ с ДОЛ и ЭК, потеря массы при температуре близкой к 100 °C составляет менее 2 %.

Зарегистрированные ИК-спектры образцов ПГЭ1-4 в сравнении с растворителями ЭК, ДОЛ, G2, G4 и ионной жидкости EMIBF₄ в интервале от 400 до 2000 см⁻¹ приведены на рис. 6.4.

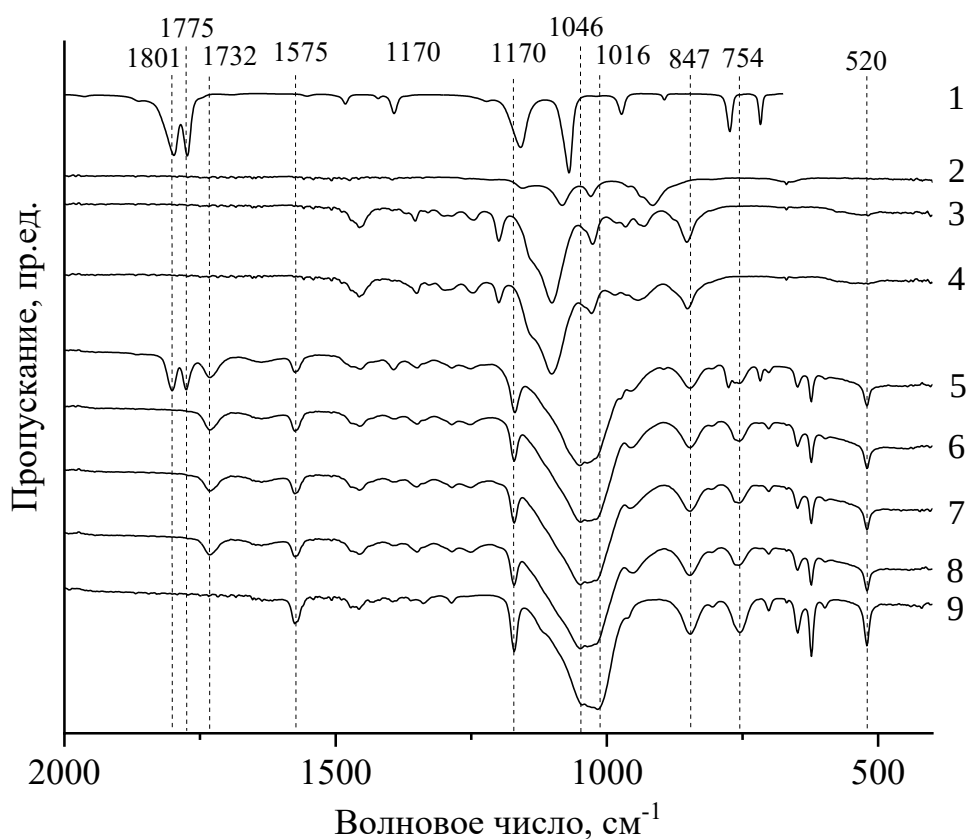


Рис. 6.4. ИК-спектры: 1 – ЭК, 2 – ДОЛ, 3 – G2, 4 – G4, 5 – ПЭ4, 6 – ПЭ1, 7 – ПЭ2, 8 – ПЭ3, 9 – EMIBF₄

Из рис. 6.4 видно, что характеристичные пики EMI^+ присущи всем полимерным электролитам на основе ИЖ, так как ее массовая доля достигает ~50 %. Пик 1575 см^{-1} относится к связи $\text{C}=\text{C}$ в кольце EMI^+ , а пики 1170 , 1046 , 1016 см^{-1} соответствуют колебаниям связей C-N и C-C (в этил- и бутил- заместителях). В присутствии диглима и тетраглима, имеющих широкие пики валентных колебаний C-O-C в области $1100\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, уширяется плечо пика 1046 см^{-1} . Пики 1775 и 1801 см^{-1} относятся к карбонильной группе этиленкарбоната, а пик 1732 см^{-1} к карбонильной группе ПЭГДА, который образует сетчатую матрицу (см. гл. 4).

На втором этапе данной работы изучалось влияние сольватного окружения катиона Li^+ на транспортные свойства ионов в ПГЭ с введением ионной жидкости, а также особенности конкурентного ионного и молекулярного транспорта этих составов полимерных гель-электролитов, а также был произведен поиск состава с наибольшей подвижностью катиона Li^+ с

применением ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и методом ЯМР с ИГМП. Результаты измерения D_s при 24°C для составов ПГЭ 1-4 при температуре 22.5°C приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4.

Коэффициенты диффузии ^1H (EMI^+ , растворитель), ^7Li (Li^+), ^{19}F (BF_4^-)

Составы	$D_{^7\text{Li}}^*$, м ² /с	$D_{^{19}\text{F}}$, м ² /с	$D_{^1\text{H}}(\text{EMI}^+)$, м ² /с	$D_{^1\text{H}}(\text{Sol})^{**}$, м ² /с
ПГЭ1	4.09×10^{-12}	1.36×10^{-11}	1.93×10^{-11}	4.46×10^{-11}
ПГЭ2	6.64×10^{-12}	1.34×10^{-11}	1.72×10^{-11}	2.05×10^{-11}
ПГЭ3	4.53×10^{-12}	8.41×10^{-12}	1.18×10^{-11}	6.78×10^{-12}
ПГЭ4	1.81×10^{-12}	1.32×10^{-11}	1.83×10^{-11}	3.08×10^{-11}

* - усредненные значения коэффициентов диффузии на ядре ^7Li

**Sol – растворитель (ДОЛ, G2, G4, ЭК)

Из полученных данных таблицы 6.4 можно отметить, что подвижность при комнатной температуре ионов EMI^+ , BF_4^- , согласно данным ЯМР с ИГМП, для составов ПЭ с ДОЛ, G2 и ЭК практически одинакова и составляет $1.7 \div 1.9 \times 10^{-11}$ м²/с для EMI^+ , $1.3 \div 1.4 \times 10^{-11}$ м²/с для BF_4^- . Для состава ПГЭ3 подвижность ионов EMI^+ , BF_4^- заметно ниже. Возможно, из-за длинной цепи тетраглим образует дополнительную сшивку в ПЭ, 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 °C представлены на рис. 6.5 вместе с удельной проводимостью всех составов ПГЭ.

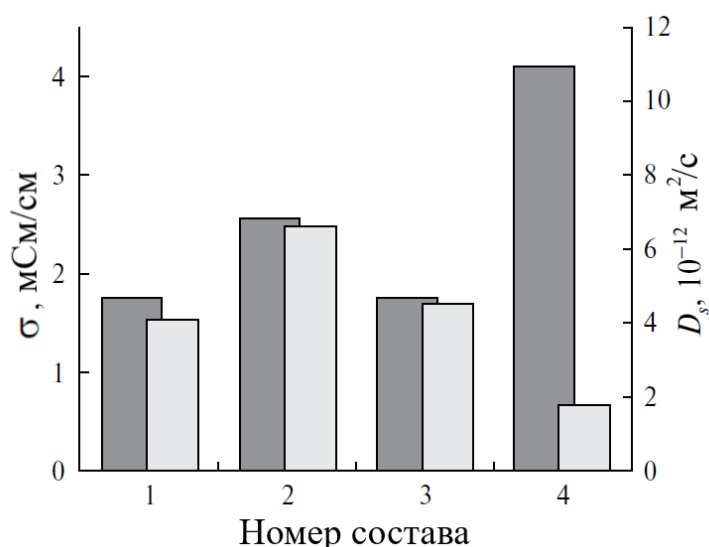


Рис. 6.5. Сравнение проводимости (темная колонка) и коэффициентов самодиффузии D_s на ядрах ^7Li (светлая колонка), где 1-4 – номера составов ПГЭ

Из рис. 6.5 видно, что в ПГЭ с сольватом $\text{Li}^+(\text{ЭК})_4$, общая проводимость выше, но подвижность катиона лития минимальная. Далее подвижность ^7Li при 21 °С увеличивается в ряду $\text{Li}^+(\text{ЭК})_4 < \text{Li}^+(\text{тетраглим}) < \text{Li}^+(\text{ДОЛ})_4 < \text{Li}^+(\text{диглим})_2$.

В работе [346] из данных ЯМР ИГМП по диффузии рассчитаны относительные гидродинамические радиусы для всех ионов и молекул четырех исследуемых растворителей. Найдено, что тетраглим проявляет аномальное поведение при изменении температуры. При понижении температуры его гидродинамических радиус R_{Li^+} уменьшается, что может быть связано с переходом катиона лития из молекулы тетраглима в линейные цепочки из звеньев $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, из которых состоит полимерная матрица.

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, имеет самые высокие значения.

6.1.2. Исследование совместимости ПГЭ с литиевым анодом

Следующим этапом работы явилось исследование границы ПГЭ/литий методом спектроскопии электрохимического импеданса в дисковых элементах марки CR2032 при 20 °С. Результаты приведены на рис. 6.6а-б, а результаты расчета данных годографов импеданса всех ячеек представлены в таблицах 6.5 и 6.6 для эквивалентных схем, изображенных на рис. 6.6в и 6.6г, соответственно.

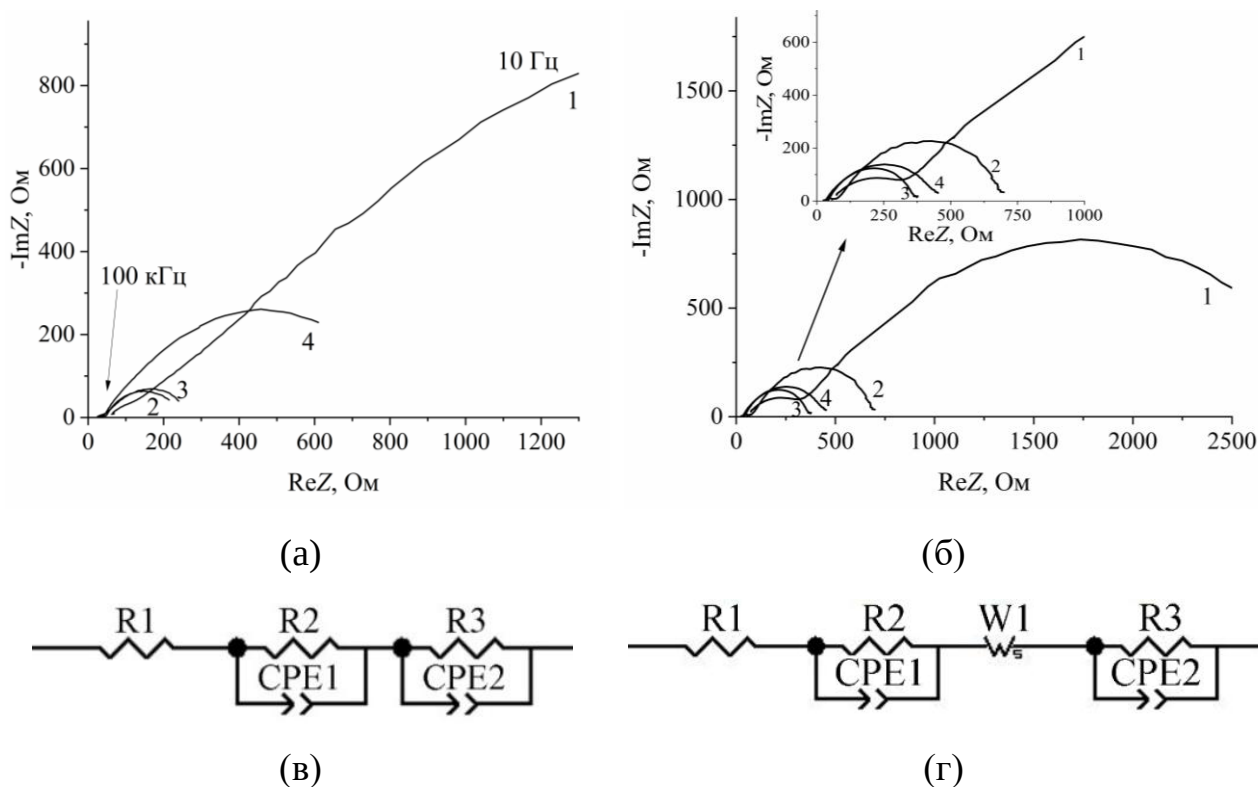


Рис. 6.6. Годографы ячеек Li/ПГЭ/Li при 20 °С сразу после сборки (а) и после недели хранения (б) (номера соответствуют номеру состава ПГЭ) и эквивалентные схемы для ПГЭ1 (в) и остальных ячеек (г)

Результаты расчета всех параметров эквивалентных схем приведены в таблицах 6.5-6.6, где $R1$ – сопротивление ПГЭ, $R2$ – сопротивление SEI на поверхности лития, $R3$ – сопротивление переноса заряда, $CPE1$ – емкость SEI, $CPE2$ – емкость двойного электрического слоя), $W1$ – закрытый диффузионный коэффициент Варбурга.

Таблица 6.5.

Расчет параметров эквивалентных схем для годографов импеданса ячеек

Li/ПГЭ/Li к рис. 6.6а

Параметры эквивалентной схемы	ПГЭ1 (ДОЛ)	ПГЭ2 (G2)	ПГЭ3 (G4)	ПГЭ4 (ЭК)
R1, Ом	51.3	36.0	22.6	31.6
R2, Ом	17.2	10.8	18.4	7.6
CPE1-T, Ф	4.7×10^{-7}	3.78×10^{-6}	5.2×10^{-5}	2.43×10^{-7}
CPE1-P	0.86	0.71	0.50	0.90
W-R, Ом	1930	-	35	147
W-T, с	0.09	-	0.00075	0.0126
W-P	0.35	-	0.34	0.53
R3, Ом	2100	203	196	700
CPE2-T, Ф	1.14×10^{-4}	8.0×10^{-5}	6.9×10^{-5}	5.8×10^{-5}
CPE2-P	0.70	0.71	0.74	0.64

Из рис. 6.6, табл. 6.5–6.6 видно, что для ПГЭ1 с ДОЛ наблюдаются высокие значения сопротивления импеданса ячейки, что может говорить о нежелательных побочных реакциях на границе ПЭ1/Li. Так значение R3 для ПЭ1 с ДОЛ равно 2100 и 2320 Ом для начального этапа и после недели хранения ячейки Li//Li. Для остальных ячеек эти значения на порядок и более меньше.

Таблица 6.6.

Расчет параметров эквивалентных схем для годографов импеданса ячеек

Li/ПГЭ/Li после недельного хранения (рис. 6.6б)

Параметры эквивалентной схемы	ПГЭ1 (ДОЛ)	ПГЭ2 (G2)	ПГЭ3 (G4)	ПГЭ4 (ЭК)
R1, Ом	54.5	63.4	34.0	24.6
R2, Ом	245	26.4	7.0	6.3
CPE1-T, Ф	1.3×10^{-6}	1.8×10^{-5}	2.9×10^{-6}	5.1×10^{-7}
CPE1-P	0.66	0.67	0.76	0.89
W-R, Ом	360	-	109	115
W-T, с	0.0082	-	0.0140	0.0173
W-P	0.38	-	0.52	0.49
R3, Ом	2320	644	210	9.2
CPE2-T, Ф	3.3×10^{-5}	2.7×10^{-5}	4.3×10^{-5}	1.5×10^{-6}
CPE2-P	0.75	0.77	0.83	0.72

Ячейки Li//Li типоразмера CR2032 со всеми электролитами после хранения были вскрыты. Оптические фото поверхности лития электродов после вскрытия элементов приведены на рис. 6.7.

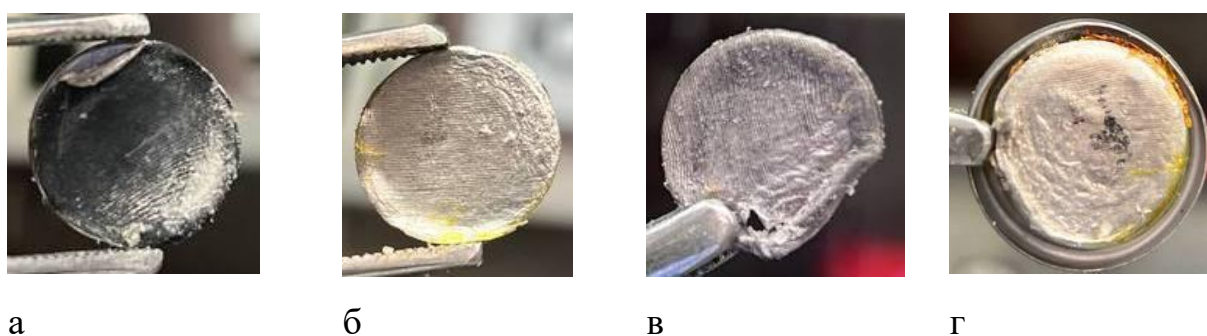


Рис. 6.7. Оптическое фото поверхности литиевых электродов после вскрытия элементов CR2032 с ПГЭ, содержащих а) ДОЛ, б) G2, в) G4, г) ЭК

Из рис.6.7 видно, что поверхность лития после контакта с ПГЭ1 с ДОЛ почернела, в то время как литий в остальных ячейках остался блестящим.

Причиной 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, как было доказано экспериментально и теоретически авторами работы [349]. Схема побочных реакций приведены на рис. 6.8.

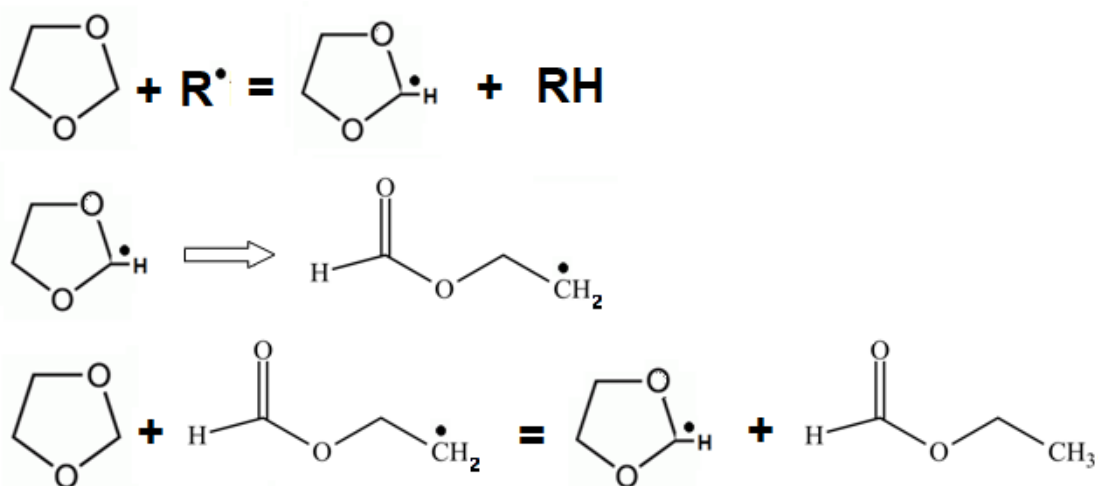


Рис. 6.8. Схема энергетически выгодного каталитического превращения 1,3-диоксолана в этилформиат, $\text{R}^\bullet$ – один из радикалов, присутствующих в системе.

Раскрытие цикла в промежуточном радикале и отрыв Н-атома от 1,3-диоксалана характеризуются небольшими активационными барьерами

В эквивалентной схеме годографа ячейки $\text{Li}/\text{ПГЭ1}/\text{Li}$ диффузионный импеданс Варбурга отсутствует, что согласуется с данными ЯМР с ИГМП о высокой подвижности катиона лития в данной системе. Для ПГЭ2 с диглимом со временем значение R_3 ухудшается в 3 раза, хотя на начальном этапе у данной ячейки был один из самых низких показателей сопротивления $\text{R}_3 \approx 200$ 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 $\text{R}_3 \approx 200$ Ом (при сборке и через неделю). Вероятно, это связано с тем, что при сольватации тетраглим координируется вокруг катиона лития, аналогично

15-краун-5 [350], что намного облегчает процесс сольватации/десольватации лития и возрастает обратимость электродной реакции: $\text{Li}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Li}^0$.

Для ПГЭ4 с ЭК сразу после сборки ячейки наблюдаются высокие сопротивления на границе, но со временем граница структурируется, и значение сопротивления переноса заряда уменьшается. Известно, что этиленкарбонат является основным компонентом всех коммерческих жидких органических электролитов в связи с его способностью образовывать SEI на поверхности анода литий-ионных аккумуляторов [351].

Следующим этапом работы [352] было более подробное исследование ПГЭ с диглимом и тетраглимом. Для поиска более выгодного транспорта катиона лития было проведено изучение влияния диглима и тетраглима в формировании транспортных путей для ионов в данной системе. Высокая сольватирующая способность глимов по отношению к катионам металлов обусловлена наличием электронодонорных эфирных центров, обеспечивающих эффективное комплексообразование. Выбор глимовых растворителей определяется отсутствием реакционноспособных функциональных групп в апротонных насыщенных полиэфирах, что делает их химически инертными. Кроме того, они менее летучи и менее токсичны, чем распространенные органические растворители [353-354]. Кроме того, полимерная матрица из полиэтиленгликоля имеет структуру олигоэфиров (глимов) (рис. 6.9), что также будет способствовать транспорту целевых ионов.

Для понимания различий механизма транспорта катиона лития в полимерных гель-электролитах ПГЭ2 и ПГЭ3 с G2 и G4 (табл. 6.1) было проведено квантово-химическое моделирование состава полимерного электролита и процесса транспорта катиона лития вдоль полимерной матрицы с сольватной оболочкой и без нее. Для моделирования структуры полимерного гель-электролита (рис. 6.9) использовался метод эффективного гамильтониана с учетом эффектов ван-дер-ваальсовых взаимодействий [263].

На рис. 6.9а изображена полимерная матрица, состоящая из 4 цепей ПЭГДА, соединенных в 4 местах по диакрилатным связям.

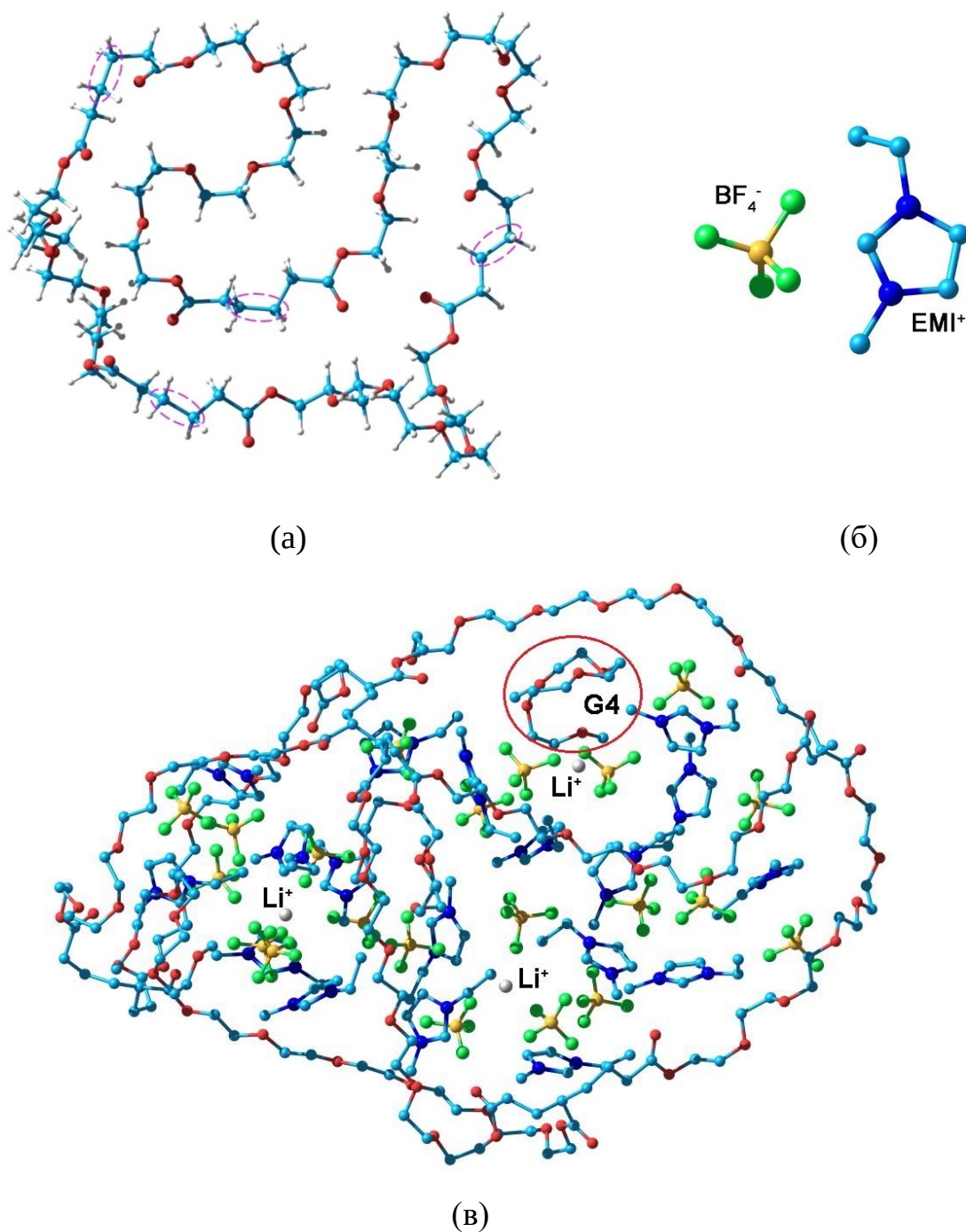


Рис. 6.9. Расчетные структуры: (а) полимерной матрицы, состоящей из 4 цепей ПЭГДА, включающих 6 звеньев ($\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—}$), где пунктирной линией обозначены места их сшивания, в которых разорванные связи C—C заменены связями C—N ; (б) ИЖ EMIBF_4 ; (в) полимерного гель-электролита состава ПЭГДА/ LiBF_4 / EMIBF_4 /G4 (1/1/6/1 по моль)

При заполнении полимерной матрицы молекулами ионной жидкости (рис. 6.9б) и сольватными комплексами $\text{Li}^+(\text{G4})$ получаем модель полимерного гелелектролита. Кругом обозначена молекула G4, которая приближается к полимерной цепи (рис. 6.9в). Рис. 6.9 имеет иллюстративный характер, а квантово-химические расчеты с определением энергий взаимодействия компонентов были проведены на более простых моделях (рис. 6.10).

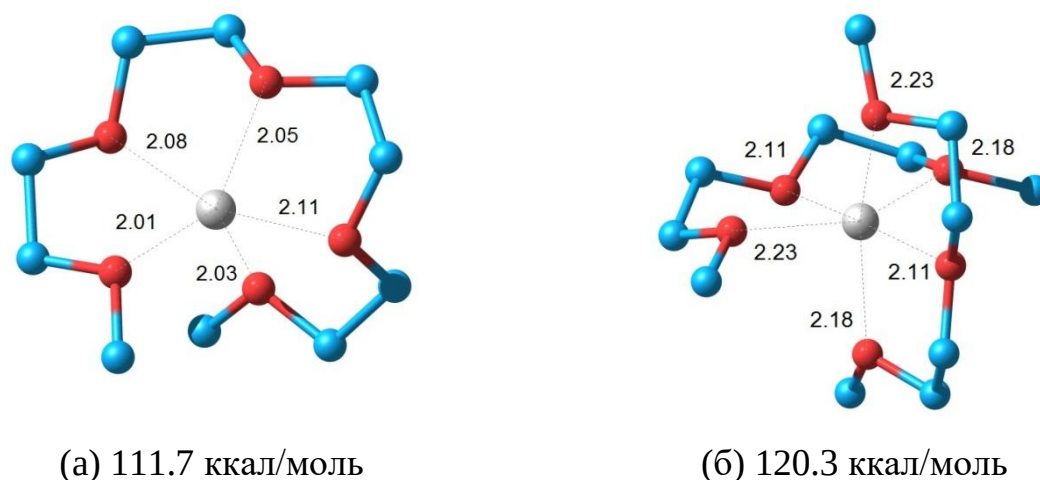


Рис. 6.10. Сольватные комплексы (а) $\text{Li}^+\text{G4}$ и (б) $\text{Li}^+(\text{G2})_2$ и энергия их комплексообразования

Обращает на себя внимание значительное (в несколько раз) (табл. 6.4) снижение коэффициента диффузии G4 по сравнению с G2 в полимерном гелелектролите. Проведенное квантово-химическое моделирование показало, что сольватные комплексы катиона Li^+ с G4 (рис. 6.10а) взаимодействуют с ПЭО-звеньями полимерной матрицы со значительным выигрышем энергии 19 ккал/моль. В случае сольватного комплекса Li^+ с двумя молекулами G2 (рис. 6.10б) такое взаимодействие сопровождается лишь небольшим понижением энергии и отщеплением одного G2-лиганда. Поэтому константа равновесия образования смешанных комплексов будет значительно выше в случае G4. В результате диффузия G4 замедляется из-за меньшей подвижности смешанного комплекса.

На рис.6.11 представлен предполагаемый механизм транспорта катиона лития для электролитов с введением диглима и тетраглима по данным коэффициентов самодиффузии D_s на ядрах ${}^7\text{Li}$ (табл. 6.7).

Таблица 6.7.

Проводимость ПЭ* и коэффициенты диффузии (D_s) на ядрах ${}^7\text{Li}$

№ ПГЭ	σ , мСм/см (20 °C)	Коэффициенты диффузии на ядрах ${}^7\text{Li}$, м ² /с			
		p_1	D_{s1}	p_2	D_{s2}
ПГЭ2	1.9	0.10	2.1×10^{-11}	0.90	5.4×10^{-12}
ПГЭ3	1.3	0.15	1.5×10^{-11}	0.85	2.2×10^{-12}

* составы ПГЭ 2 и ПГЭ 3 взяты из таблицы 6.1

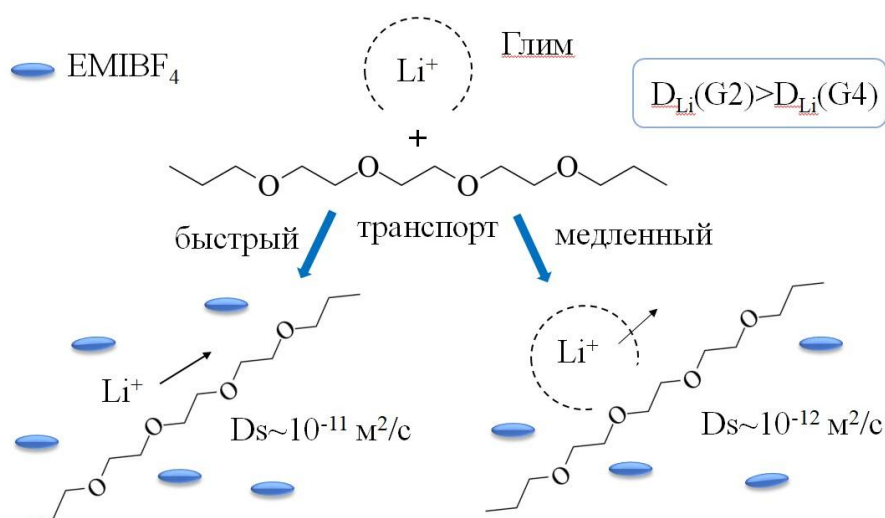


Рис. 6.11. Схема быстрого и медленного транспорта ионов Li^+ в среде глимовых растворителей в присутствии ионной жидкости EMIBF_4

Из рис. 6.11 видно, что медленный транспорт катиона лития осуществляется вдоль полимерной цепи в составе сольватной оболочки из тетраглима или 2-х молекул диглима (рис.6.10), а быстрый транспорт — миграция свободных ионов вдоль макромолекулярных цепей вне сольватных комплексов с пластификатором.

6.1.3. Влияние диглима и тетраглима на электрохимические свойства ПГЭ

Конечным этапом работы было исследование влияния G2 и G4 на электрохимических свойства ПГЭ. Верхний предел окна электрохимической стабильности ПГЭ2 составил 3.8 В, а ПГЭ3 – 4.6 В отн. Li/Li^+ (Рис. 6.12а). Небольшой пик при 3.5 В отн. Li/Li^+ , который относится к разложению ионной жидкости EMIBF_4 , для состава ПГЭ2 с G2 более выражен, чем для ПГЭ3 с тетраглимом, что свидетельствует о более прочном связывании ИЖ в полимерной матрице ПГЭ3.

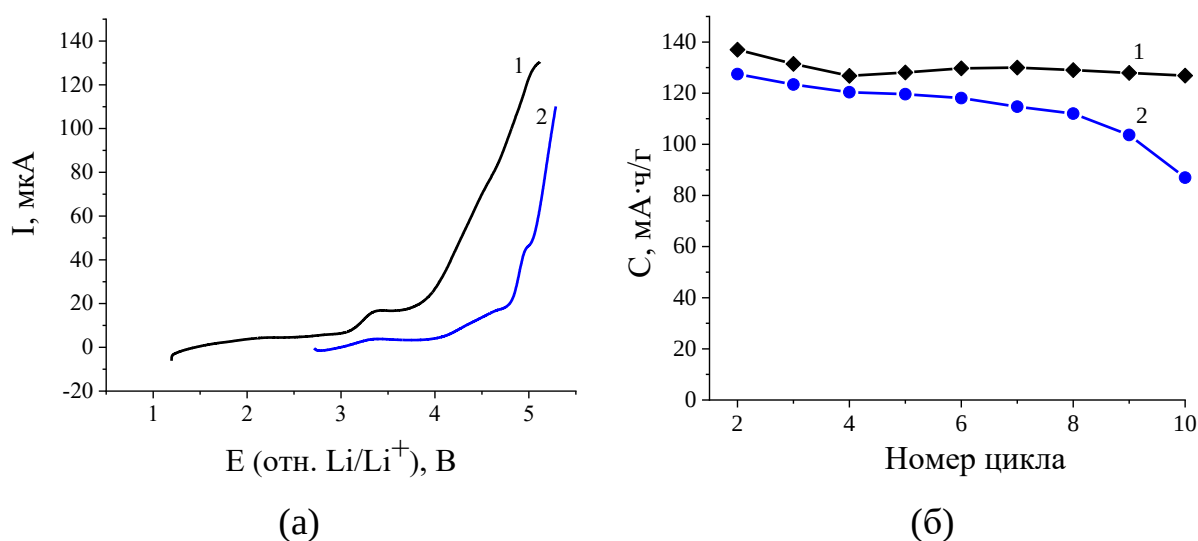
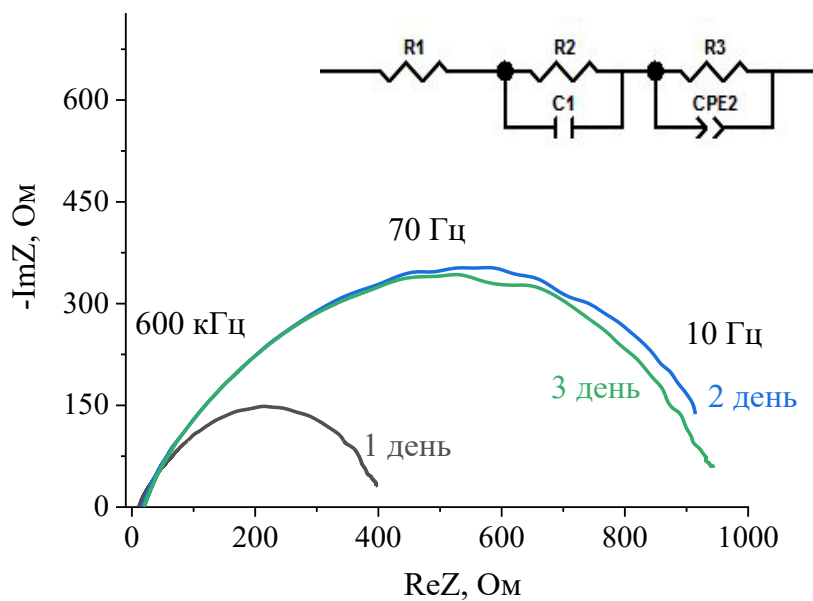
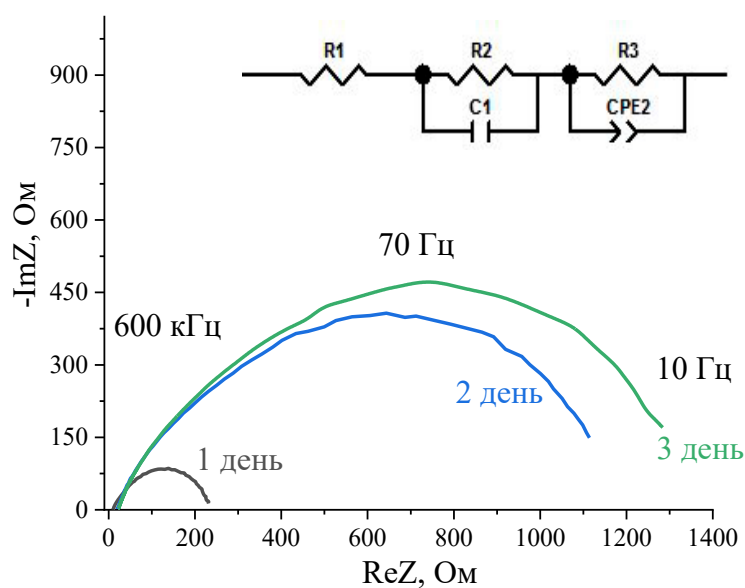


Рис. 6.12. Вольтамперные характеристики ячеек Li//NC с ПГЭ: (а) 1 – для состава с G2, 2 – для состава с G4; (б) зависимость разрядной емкости ячеек от номера цикла для ячеек Li//LiFePO_4 с ПГЭ: 1 – для состава с G2, 2 – для состава с G4 при скорости $C/10$ в интервале 2.6-3.8 В

Следующим этапом работы явилось исследование границы ПГЭ/литий методом спектроскопии электрохимического импеданса в дисковых элементах марки CR2032 при 20 °С. Результаты приведены на рис. 6.13а-б, а результаты расчета данных годографов импеданса всех ячеек представлены в таблице 6.8 для эквивалентных схем, изображенных на рис. 6.12.



(a)



(б)

Рис. 6.12. Годографы импеданса ячеек Li/Li с (а) ПГЭ2 с диглимом, (б) ПГЭ3 с тетраглимом, где $R1$ — сопротивление ПГЭ, $R2$ — сопротивление SEI на поверхности лития, $R3$ — сопротивление переноса заряда через границу, $\text{CPE}1$ — емкость SEI, $\text{CPE}2$ — емкость двойного электрического слоя

Таблица 6.8.

Расчет параметров эквивалентных схем для годографов импеданса ячеек

Li/ПГЭ*/Li в течение трех дней

	ПГЭ2 (G2)			ПГЭ3 (G4)		
	1 день	2 день	3 день	1 день	2 день	3 день
R1, Ом	11	17	19	10	20	22
R2, Ом	47	177	212	23	280	359
R3, Ом	344	784	717	202	871	960
CPE1-T, Ф	1.4×10^{-5}	1.4×10^{-5}	2×10^{-5}	1.4×10^{-5}	7.7×10^{-6}	9.7×10^{-6}
CPE1-P	0.76	0.74	0.72	0.8	0.75	0.74
CPE2-T, Ф	5×10^{-6}	6.35×10^{-6}	8×10^{-6}	6.6×10^{-6}	5.2×10^{-6}	6.2×10^{-6}
CPE2-P	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.88

* составы ПГЭ 2 и ПГЭ 3 указаны в таблице 6.1

Из рис. 6.12 и таблицы 6.8 видно, что общее сопротивление границы на третий день хранения в случае ПГЭ с тетраглимом больше, чем для состава с диглимом, что говорит о меньшем сопротивлении SEI на границе электрод/электролит в случае ПГЭ с диглимом.

Испытания ПГЭ в ячейке Li/ПГЭ/LiFePO₄ показали лучшие характеристики стабильности для состава с диглимом. Ухудшение стабильности для ячейки с G4 может быть вызвано более высоким сопротивлением на границе с электродами, о чем свидетельствует большая величина разности между плато заряда-разряда в случае G4 (рис. 6.13).

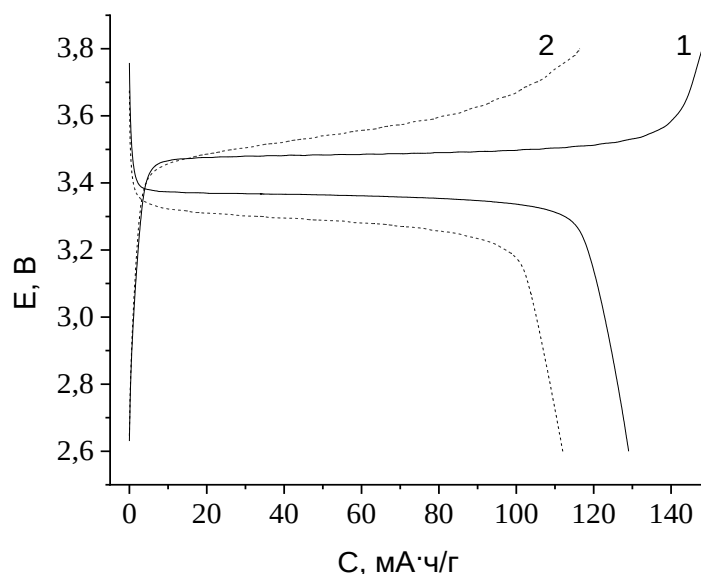


Рис. 6.13. Профили заряда-разряда ячеек Li//LiFePO₄ с ПГЭ2 с G2 (1) и ПГЭ3 с G4 (2) при скорости C/10 в диапазоне 2.6-3.8 В

Таким образом, можно сделать выводы, что синтезированные новые полимерные гель электролиты на основе ПЭГДА и термостабильной ионной жидкостью EMIBF₄ с различным сольватным окружением катиона лития показали хорошие результаты. Показано, что в полимерном электролите с сольватом Li⁺(ЭК)₄, общая проводимость выше, но подвижность катиона лития минимальная. Состав и чистота полученных полимерных гель электролитов подтверждена методом ЯМР высокого разрешения на ядрах ¹H, ¹³C, ⁷Li, ¹⁹F, ¹¹B. Измерены коэффициенты самодиффузии на ядрах ⁷Li, ¹⁹F, ¹¹B. Диффузионная подвижность ионов EMi⁺, BF₄⁻ для состава с тетраглимом наименьшая, но при этом диффузионная подвижности катионов лития заметно уступает только составу 2 с диглимом в качестве растворителя. Подвижность катиона Li⁺ уменьшается в ряду: Li⁺(ЭК)₄ < Li⁺(тетраглим) < Li⁺(ДОЛ)₄ < Li⁺(диглим)₂. Для ПГЭ показано, что состав на основе сольватов Li⁺(G2)₂ имеет самый высокий коэффициент самодиффузии на ядрах ⁷Li ($D_s = 6.85 \times 10^{-12}$ м²/с), но со временем происходит ухудшение электрохимических характеристик на границе Li/ПГЭ. Методом спектроскопии электрохимического импеданса показана совместимость границы с металлическим литием. Более подробное

исследование составов с диглимом и тетраглимом показало, что макроскопический массоперенос катионов Li^+ контролируется сольватным окружением как растворителей (G2 и G4), так и полимерной матрицей, которая в присутствии G4 образует более густую трехмерную сеть, что замедляет транспорт всех ионов. Электрохимическая стабильность ПГЭ при этом увеличивается, а характеристики границы ПГЭ/Li ухудшаются, что сказывается на работу ячеек Li/ПГЭ/LiFePO₄.

6.2. НПЭ на основе ПЭГДА, EMIBF₄, диглима и тетраглима с TiO₂

В главе 4 было сказано, что лучшие результаты по циклируемости НПЭ в прототипе аккумулятора показали составы с наночастицами TiO₂ марки Aeroxide P25. В главе 4 были исследованы НПЭ на основе ПЭГДА, соли LiBF₄, EMIBF₄ в присутствии монодентантного растворителя – этиленкарбоната.

В данной главе проводилось исследование влияния наночастиц TiO₂ этой же марки на термостабильность и электрохимические свойства НПЭ на основе ПЭГДА, EMIBF₄ с введением хелатных комплексов катиона лития с растворителями диглим и тетраглим.

6.2.1. Физико-химические свойства НПЭ

Были синтезированы шесть составов полимерных гель-электролитов без и с добавкой 2 и 6 мас.% TiO₂ (таблица 6.9). В каждый состав электролита добавляли 1 мас.% перекиси бензоила.

На первом этапе работы была исследована термостабильность пленок всех составов. Результаты приведены на рис.6.14 и в таблице 6.9.

Таблица 6.9.

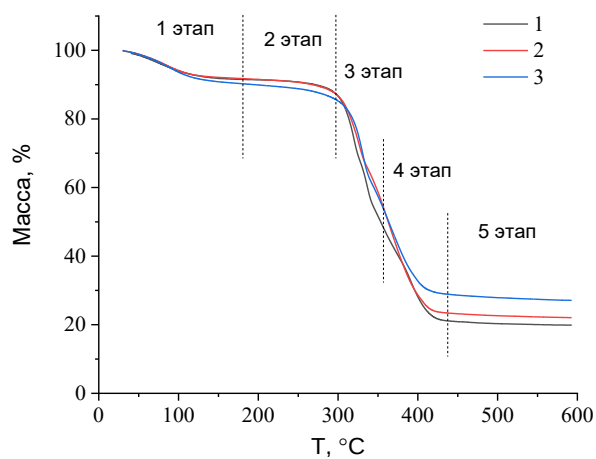
Составы полимерных электролитов с введением TiO_2^*

№ состава	ПЭ	Содержание	ПЭГДА	LiBF_4	EMIBF_4	G2	G4	TiO_2
1	ПГЭ2	моль	1	1	6	2	-	-
		мас. %	30.8	4.1	52.3	11.8	-	-
2	НПГЭ1	моль	1	1	6	2	-	-
		мас. %	30.2	4.0	51.2	11.6	-	2
3	НПГЭ2	моль	1	1	6	2	-	-
		мас. %	28.9	3.9	49.1	11.2	-	6
4	ПГЭ3	моль	1	1	6	-	1	-
		мас. %	32.0	3.8	54.3	-	8.9	-
5	НПГЭ3	моль	1	1	6	-	1	-
		мас. %	31.3	3.7	53.2	-	8.8	2
6	НПГЭ4	моль	1	1	6	-	1	-
		мас. %	30.1	3.6	51	-	8.4	6

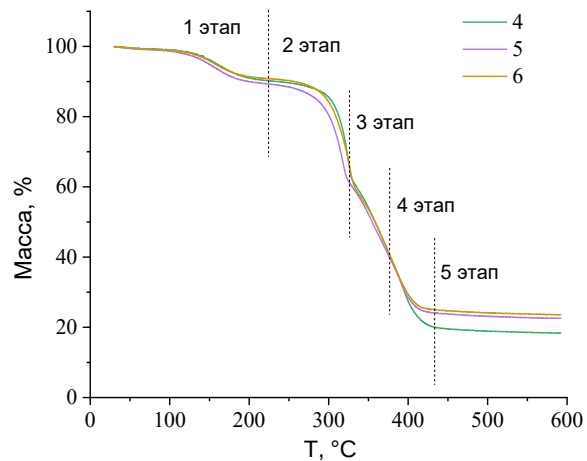
* составы ПГЭ 2 и ПГЭ 3 взяты из таблицы 6.1

Из рис. 6.14 видно, что пленки ПЭ в интервале температур от комнатной до 300 °С практически не теряют массу, изгиб соответствует разнице в температуре кипения диглима (162 °С) и тетраглима (276 °С). Но затем происходит резкое падение массы из-за испарения ионной жидкости (320 °С), которая является основным компонентом ПЭ (более 50 мас. %).

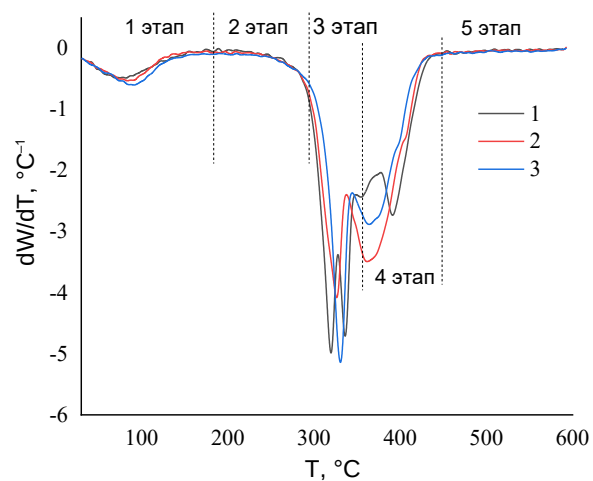
Кривые термического разложения всех ПЭ имеют схожий характер разложения, при этом можно выделить пять основных этапов потери массы. Наблюдаемые диапазоны потери масс внесены в таблицу 6.10. Остаточная масса при 600 °С составляет 18÷27 мас. %, что в 2 раза выше, чем для состава с моновалентным лигандом катиона лития – этиленкарбонатом (8÷13 мас. %) [182].



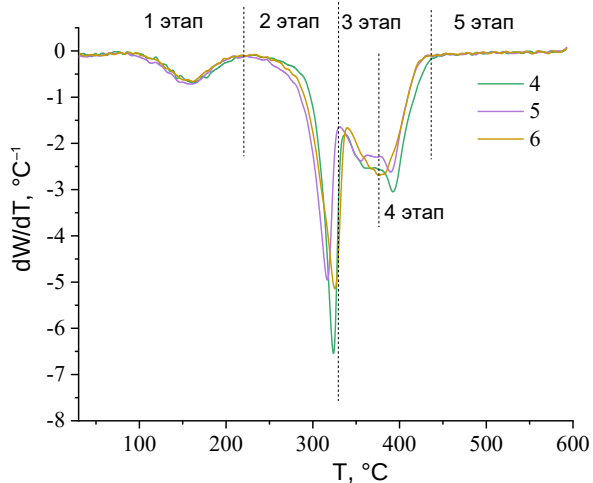
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 6.14. Кривые ТГА для составов ПЭ с диглимом (а) и тетраглимом (б), кривые ДТГ для составов ПЭ с диглимом (в) и тетраглимом (г), в диапазоне температур 30 до 600 °С (скорость нагрева 5 °С/мин, гелий). Цифры обозначают номера составов электролитов (табл. 6.9).

Таблица 6.10.

Термические свойства всех составов полимерных электролитов

ПЭ	Стадия	Диапазон [°C]	ΔW , [%]	T_{max} , [°C]	$T_{5\%}$, [°C]	$T_{50\%}$, [°C]	Остаток при 600 °C [%]
ПГЭ2	1	30-211	8.1	81.9	99.4	353.0	19.89
	2	212-328	23.8	319.8			
	3	329-378	28.7	336.2, 354.6			
	4	379-443	17.9	391.3			
	5	444-600	1.1	-			
НПГЭ1	1	30-155	8.1	83.6	90.8	362.9	22
	2	156-280	3.0	-			
	3	281-350	29.9	326.3, 347.0			
	4	351-435	35.8	361.5			
	5	436-600	1.4	405.0			
НПГЭ2	1	30-150	9.2	91.2	88.6	363.5	27
	2	151-281	3.5	-			
	3	282-344	26.9	330.7			
	4	345-438	32.5	364.0, 399.0			
	5	438-600	1.7	-			
ПГЭ3	1	30-231	9.9	161.7	158.8	357.8	18.4
	2	232-336	30.7	323.8			
	3	337-372	16.4	360.3			
	4	373-438	23.2	392.4			
	5	439-600	1.4	-			
НПГЭ3	1	30-223	10.7	159.1	149.0	355.2	22.6
	2	224-329	29.4	316.7			
	3	330-379	21.2	355.2			
	4	380-433	14.7	389.8			
	5	434-600	1.5	-			
НПГЭ4	1	30-230	9.3	161.6	156.9	358.1	23.6
	2	231-338	33.0	325.5			
	3	339-435	32.7	375.9			
	4	436-600	1.4	-			

$T_{5\%}$, $T_{50\%}$ – температуры 5% и 50% потери массы, соответственно; T_{max} – температура максимальной скорости разложения согласно ДТГ кривой

Незначительная потеря массы на первом этапе разложения во всех образцах соответствует потере диглима и тетраглима.

Второй этап разложения, наблюдаемый в диапазоне от 200 до 300 °С, можно отнести к разложению аниона BF_4^- соли на газообразный BF_3 .

Третья стадия разложения в диапазоне 330÷380 °С, сопровождающаяся потерей массы от 16 до 30%, соответствует разложению ионной жидкости ($T_{\text{кип}} \sim 320$ °С). Матрица полимерного геля электролита, представляющая собой химически сшитый диакрилат полиэтиленгликоля стабильна до 400 °С, что хорошо согласуется с данными других исследователей [342].

6.2.2. Электрохимические свойства НПЭ

Аррениусовская зависимость проводимости для всех составов имеет линейный характер во всем температурном интервале от –25 °С до 80 °С, рассчитана эффективная энергия активации. Результаты приведены в таблице 6.11 и на рис. 6.15.

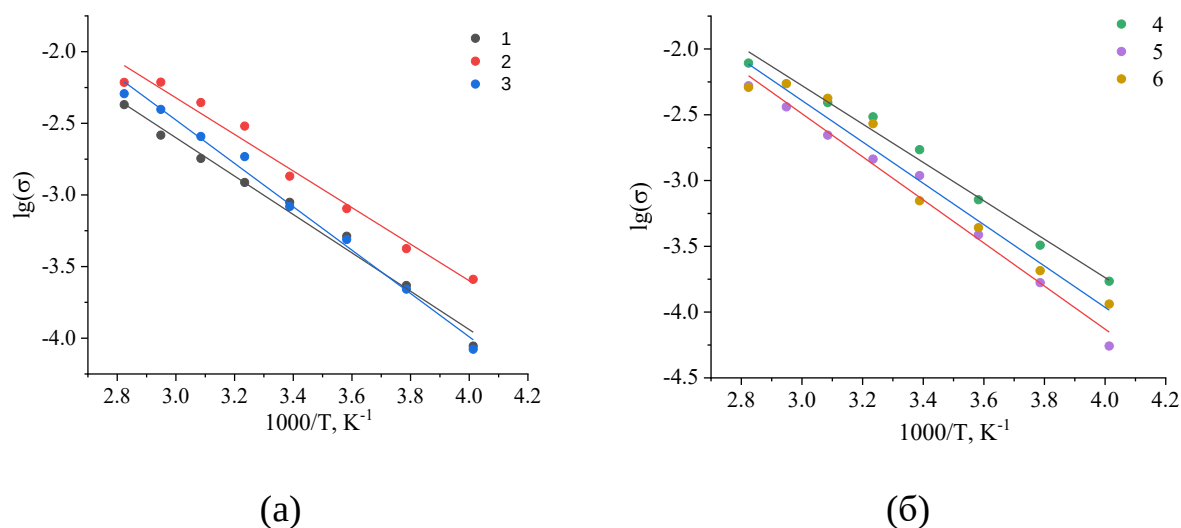


Рис. 6.15. Аррениусовская зависимость проводимости ПЭ, где σ выражено в мСм/см. Цифры обозначают номера составов электролитов (табл. 6.9)

Таблица 6.11.

Температурная зависимость проводимости полимерных электролитов* и ее эффективная энергия активации

T, °C	σ , мСм/см					
	ПГЭ2	НПГЭ1	НПГЭ2	ПГЭ3	НПГЭ3	НПГЭ4
80	4.3	6.1	5.1	7.8	5.3	5.1
65	2.6	6.1	4.0	-	3.6	5.5
50	1.8	4.4	2.6	3.9	2.2	4.2
35	1.2	3.0	1.9	3.1	1.5	2.7
21	0.9	1.4	0.8	1.7	1,1	0.7
5	0.5	0.8	0.5	0.7	0.4	0.4
-10	0.2	0.4	0.2	0.3	0.2	0.2
-25	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1
E_a , эВ	0.27± 0.001	0.25± 0.001	0.30± 0.001	0.29± 0.001	0.33± 0.001	0.31± 0.001

* составы ПГЭ 2 и ПГЭ 3 взяты из таблицы 6.1

Из таблицы 6.11 видно, что наиболее низкие значения эффективной энергии активации проводимости у состава ПГЭ2 и НПГЭ1, в то время как абсолютная величина проводимости наибольшая у ПГЭ3. Для понимания этого отличия были измерены коэффициенты диффузии на ядрах ^7Li методом ЯМР с ИГМП. Результаты приведены в таблице 6.12 и на рис. 6.16.

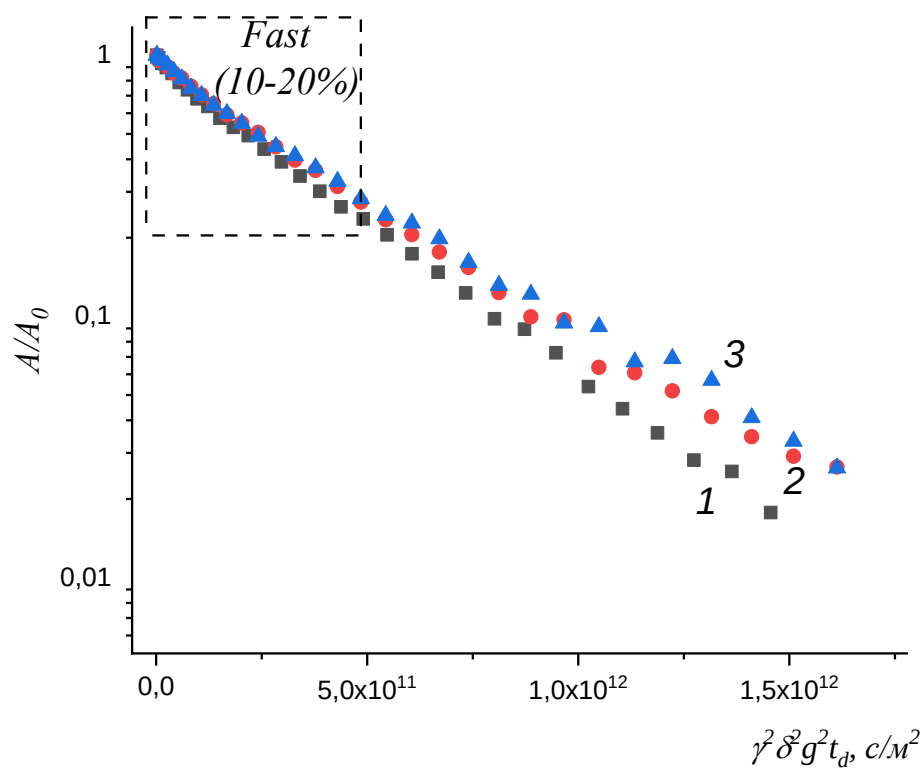
Таблица 6.12.

Проводимость ПЭ* и коэффициенты диффузии (D_s) на ядрах ${}^7\text{Li}$

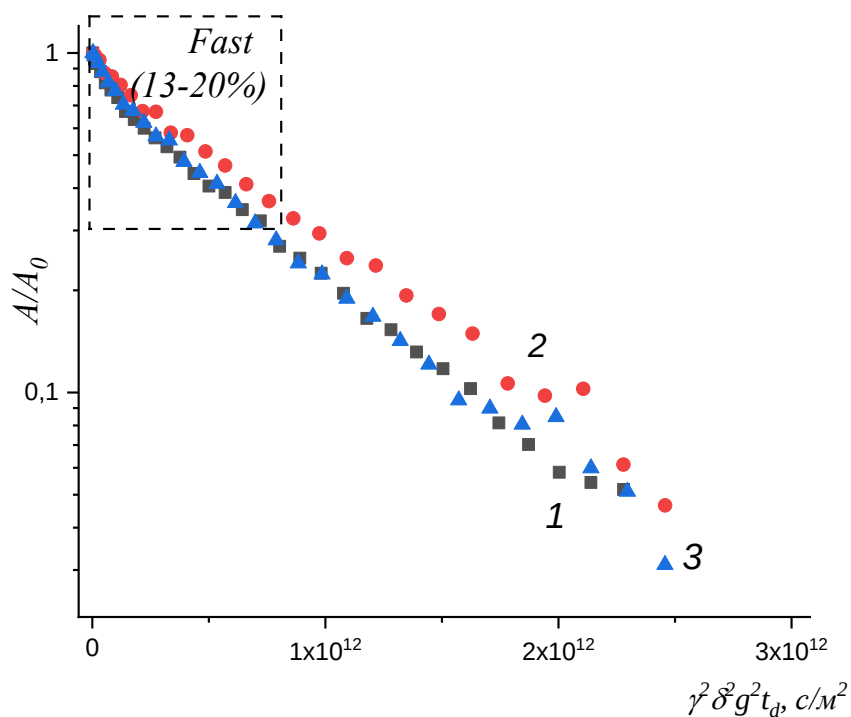
№ ПГЭ	σ , мСм/см (20 °С)	Коэффициенты диффузии на ядрах ${}^7\text{Li}$, м ² /с			
		p_1	D_{s1}	p_2	D_{s2}
ПГЭ2	1.9	0.10	2.1×10^{-11}	0.90	5.4×10^{-12}
НПГЭ1	1.5	0.12	1.3×10^{-11}	0.88	2.4×10^{-12}
НПГЭ2	1.6	0.20	1.2×10^{-11}	0.80	2.1×10^{-12}
ПГЭ3	1.3	0.15	1.5×10^{-11}	0.85	2.2×10^{-12}
НПГЭ3	1.0	0.13	1.3×10^{-11}	0.87	1.1×10^{-12}
НПГЭ4	1.1	0.20	1.4×10^{-11}	0.80	1.3×10^{-12}

* составы ПГЭ 2 и ПГЭ 3 взяты из таблицы 6.1

Из таблицы 6.12 и рис. 6.16 видно, что коэффициенты диффузии лития не зависимо от присутствия наночастиц имеют 2 вида заселенности с разным по величине коэффициентом диффузии – быстрым (10^{-11} м²/с) и медленным (10^{-12} м²/с). Это говорит о том, что определяющим фактором в проводимости и подвижности катиона лития является его сольватная оболочка из мультидентантных лигандов, а не присутствие наночастиц TiO_2 , как было показано ранее для аналогичной системы с моноидентантным лигандом – этиленкарбонатом [187].



(a)



(б)

Рис. 6.16. Диффузионные затухания на ядрах ${}^7\text{Li}$ для НПЭ: (а) на основе G2, где (1) – исходный состав ПГЭ2, (2) – НПГЭ1, (3) – НПГЭ2; (б) на основе G4, где (1) – исходный состав ПГЭ3, (2) – НПГЭ3, (3) – НПГЭ4

6.3. Ресурсные испытания ПГЭ и НПЭ с введением диглима и тетраглима

Тестовые испытания прототипов аккумуляторов Li/ПЭ/LiFePO₄ со всеми составами электролитов (таблица 6.9) приведены на рис. 6.17.

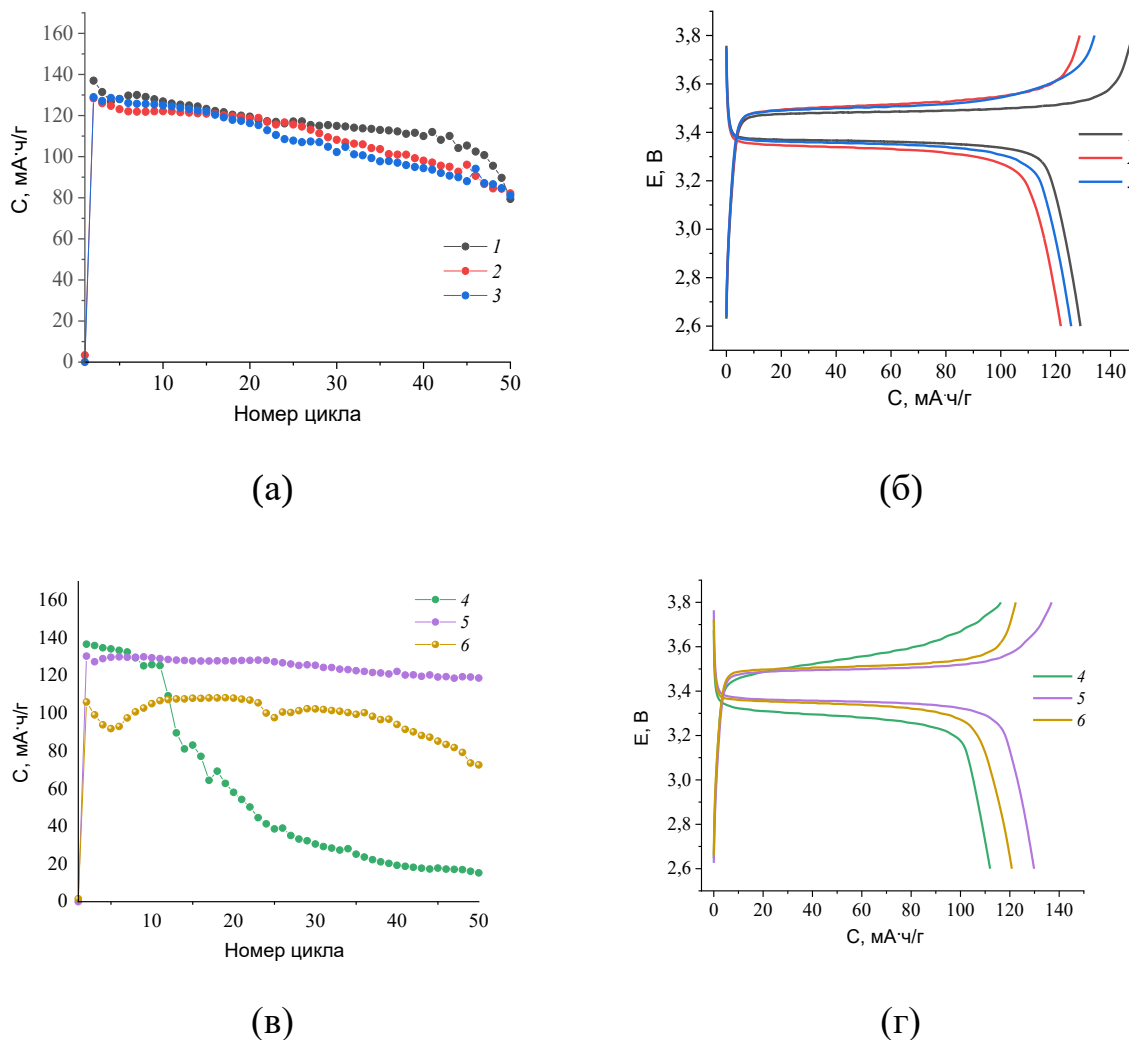


Рис. 6.17. Зависимость разрядной емкости от номера цикла ячеек Li//LiFePO₄с ПЭ с G2 (а) и G4 (в) при скорости $C/10$ в диапазоне 2.6-3.8 В. Профиль заряда-разряда для данных ячеек с ПЭ G2 (б) и G4 (г) для 8-го цикла. Цифры у кривых – номера составов электролитов (табл. 6.9)

Из рис. 6.17 видно, что ячейки с полимерными электролитами с диглимом показывают приблизительно схожие заряд-разрядные характеристики, а для составов с тетраглимом наблюдаются различия в циклировании, и ячейка с НПГЭЗ с 2 мас.% TiO₂ показала лучшую стабильность при емкости 130 мАч/г, что является перспективным для использования в аккумуляторах.

6.4. Ресурсные испытания НПЭ с введением этиленкарбоната и TiO_2

6.4.1. Ресурсные испытания в литиевых ячейках с неорганическим катодом

На последнем этапе работы были собраны прототипы литиевых аккумуляторов с катодом на основе LiFePO_4 (LFP). По результатам работы, представленной в главе 5, для сборки использовались пленки лучшего состава НПЭ с молярным содержанием компонентов ПЭГДА: LiBF_4 :EMIBF₄:ЭК = 1:1:6:4 с введением TiO_2 0, 2 и 6 мас.%. Составы электролитов приведены в таблице 6.13, где в каждый образец входил 1 мас.% перекиси бензоила.

Таблица 6.13.

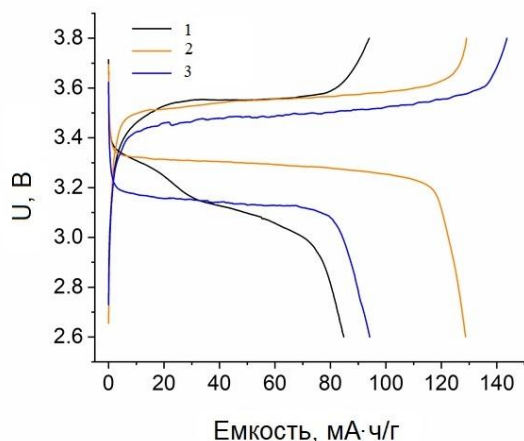
Составы нанокompозитных полимерных гель-электролитов*

№	Состав	ПЭГДА	LiBF_4	EMIBF ₄	ЭК	TiO_2
НПЭ0	моль	1	1	6	4	
	мас.%	32	4	49	15	0
Ti-НПЭ2	моль	1	1	6	4	
	мас.%	31	4	48	15	2
Ti-НПЭ6	моль	1	1	6	4	
	мас.%	30	4	46	14	6

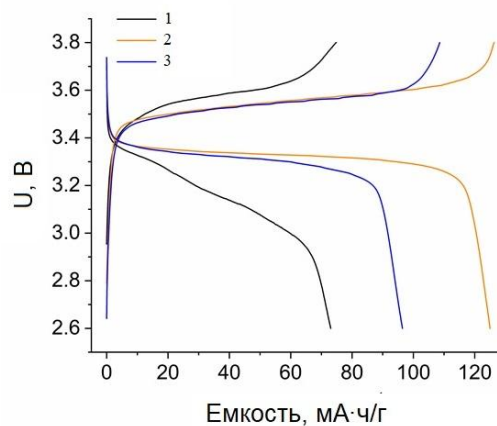
*соотношение компонентов ПЭГДА/ LiBF_4 /EMIBF₄/ЭК = 1:1:6:4

Профили заряда-разряда Li/НПЭ/LFP для второго и десятого циклов показаны на рис. 6.18.

В процессе разряда литий интеркалируется в структуру оливина, а в процессе заряда литий деинтеркалируется из неорганического катода. Затем катион лития проходит через объем мембраны НПЭ и осаждается на литиевом металлическом аноде.



(а)



(б)

Рис. 6.18. Профили заряда-разряда ячеек Li/НПЭ/LiFePO₄ (а) для второго цикла и (б) для 10-го цикла. Номера у графиков соответствуют составам: (1) – НПЭ0; (2) – Ti-НПЭ2; (3) – Ti-НПЭ6

Из рис. 6.18 видно, что плато разряда более выражено в присутствии наночастиц TiO₂ по сравнению с исходным составом НПЭ0. Таким образом, наночастицы TiO₂ улучшают процесс интеркаляции лития в катодный материал. По-видимому, это связано с уменьшением сопротивления электродной реакции, что следует из разницы между потенциалами плато заряда и плато разряда.

Из рис. 6.18 следует, что это значение меньше для Ti-НПЭ2 (0.24 В, 0.21 В для второго и десятого циклов, соответственно), чем для Ti-НПЭ6 (0.35 В, 0.22 В для второго и десятого циклов, соответственно). Для НПЭ0 кривая разряда не имеет выраженного горизонтального плато. Если использовать расчетное значение потенциала для середины нисходящего плато, то обнаруживается, что в отсутствие наночастиц разность потенциалов между плато разряда для второго и десятого циклов для ячейки с НПЭ0 значительно увеличивается до 0.45 В и 0.53 В соответственно.

Поскольку нанокомпозитный электролит представляет собой «твердую систему», в которой наночастицы закреплены трехмерной полимерной матрицей, они также прочно закреплены в приповерхностном слое электрода. Кроме того, в нанокомпозитной системе через поверхностный слой наночастиц появляется новый канал переноса катионов лития, который является

квазиобратимым. По этой причине для ячейки с НПЭ0 отсутствует горизонтальное плато (рис. 6.18), и наблюдается неудовлетворительная циклируемость ячейки (рис. 6.19а) из-за накопления эффектов необратимости. Можно ожидать, что вклад переноса ионов лития через приповерхностные слои наночастиц будет увеличиваться с увеличением содержания наночастиц. Согласно результатам измерения коэффициентов самодиффузии (табл. 5.8, гл.5), это справедливо для составов Ti-НПЭ2 и Ti-НПЭ6 с соотношением компонентов соль $\text{LiBF}_4:\text{ЭК} = 1:3$. Однако, по мере увеличения содержания ЭК для составов Ti-НПЭ2 и Ti-НПЭ6 с соотношением компонентов $\text{LiBF}_4:\text{ЭК} = 1:4$, соотношение подвижности меняется на противоположное (см. рис. 5.12, гл. 5), с резким увеличением коэффициента быстрой самодиффузии ионов лития.

Исходя из результатов работы, представленной в главе 5, где было показано, что увеличение содержания ЭК на 1 моль в случае состава электролита с содержанием наночастиц TiO_2 приводит к повышению проводимости ионов лития в среде ионной жидкости, что важно для разработки термостабильных нанокompозитных электролитов для твердотельных аккумуляторов. Поэтому в дальнейших исследованиях характеристик циклической работы ячейки состава $\text{Li}/\text{НПЭ}/\text{LiFePO}_4$ взяли электролиты с соотношением компонентов $\text{LiBF}_4:\text{ЭК} = 1:4$.

Результаты испытаний характеристик циклической работы ячейки с НПЭ (табл. 6.13) показаны на рис.6.19а, а кулоновская эффективность — на рис.6.19б.

Как видно из рис. 6.19, ячейка $\text{Li}/\text{Ti-НПЭ2}/\text{LiFePO}_4$ обладает наилучшими характеристиками циклической работы с точки зрения кулоновской эффективности.

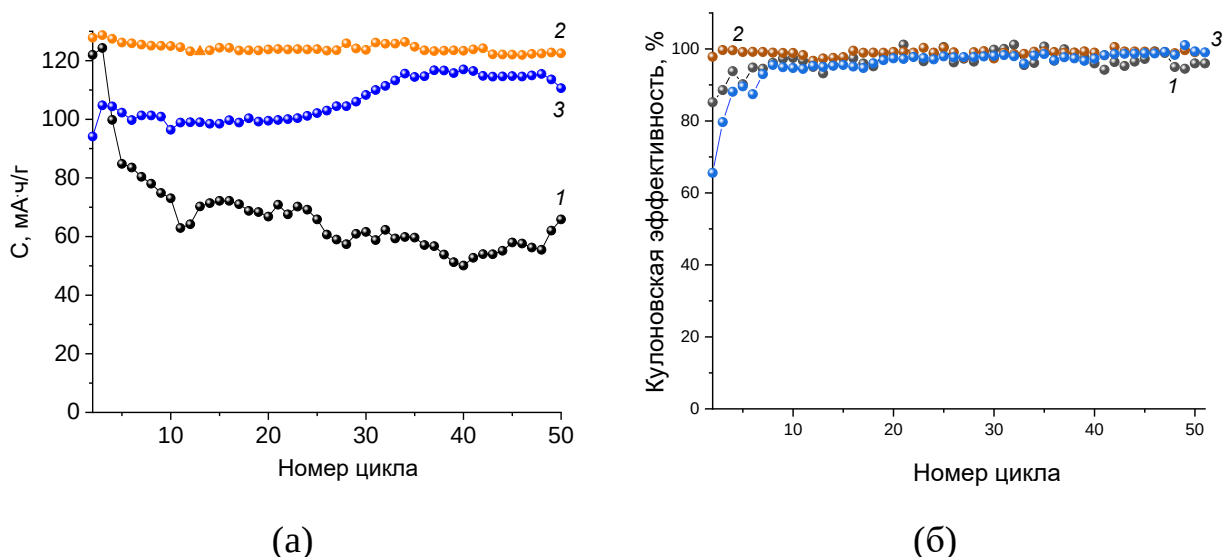


Рис. 6.19. Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (б) от номера цикла для ячеек $\text{Li}/\text{НПЭ}/\text{LiFePO}_4$ при значении тока $17 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ ($C/10$) в диапазоне 2.6–3.8 В. Номера у графиков соответствуют составам: (1) – НПЭ0; (2) – Ti-НПЭ2; (3) – Ti-НПЭ6

Исследование характеристик ячеек $\text{Li}/\text{НПЭ}/\text{LFP}$ показало, что при использовании состава Ti-НПЭ2 повышается обратимость электродной реакции, в отличие от электролитной системы без TiO_2 . Состав Ti-НПЭ2 имеет самую высокую разрядную емкость $124 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ с кулоновской эффективностью 99%. Для системы Ti-НПЭ6 емкость ниже и составляет $104 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$, а эффективность составляет ~98%. При использовании электролита НПЭ0 емкость колеблется от 121 до $123 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ в течение 1-2 циклов, затем постепенно снижается до $65 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ (рис. 6.19). Для ячеек с нанокompозитными электролитами емкость и кулоновская эффективность коррелируются с подвижностью ионов лития.

На рис. 6.20 показана зависимость удельной емкости от характеристик заряда-разряда в диапазоне значений тока от $C/10$ до $C/2$.

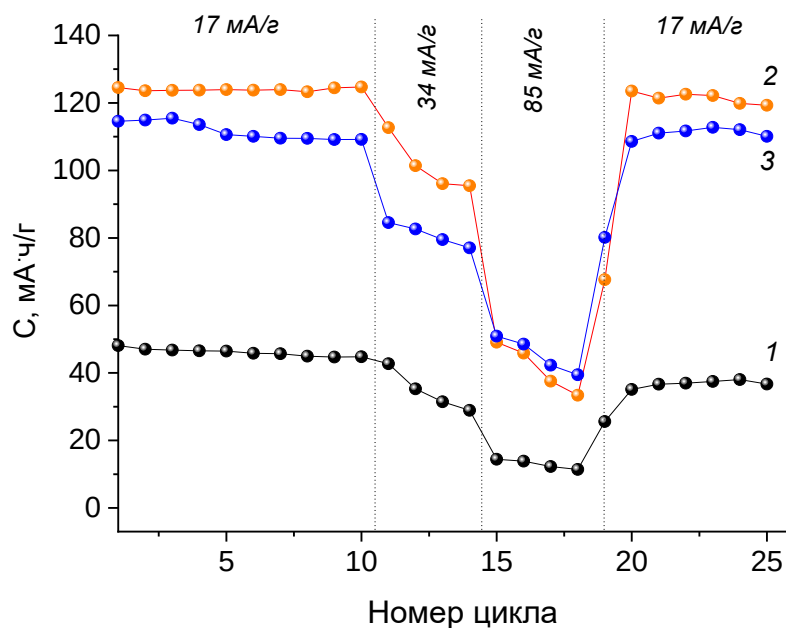


Рис. 6.20. Скоростные характеристики разряда Li//LiFePO₄ ячеек в диапазоне величины тока C/10–C/2. Номера у графиков соответствуют составам: (1) – НПЭ0; (2) – Ti-НПЭ2; (3) – Ti-НПЭ6

Испытания, представленные на рис. 6.20 показали, что для разных НПЭ характеристики ячеек в зависимости от величины тока сильно различаются при изменении значения от C/10 до C/2. При этом для НПЭ0 происходит снижение в 4 раза. Таким образом, структура Ti-НПЭ2-6 является оптимальной для переноса ионов лития.

В табл. 6.14 приведены выбранные данные по характеристикам твердотельных аккумуляторов, которые содержат полимерные электролиты или аналогичные материалы, а также результаты данной работы.

В таблице 6.14 показано, что полученные в данной работе нанокompозитные полимерные электролиты имеют более широкий диапазон рабочих температур от -40 до 100 °C, в котором ионная проводимость имеет высокие значения.

Наиболее близкими по методу получения полимерного электролита являются работы [355-356], где в качестве мономера используется метиловый эфир акрилата полиэтиленгликоля (ПЭГМЭА) с инициатором ПБ для полимеризации растворов *in situ* с полиэтиленовым сепаратором.

Таблица 6.14.

Полимерные и нанокомпозитные электролиты для твердотельных
аккумуляторов

Электролит	σ , См/см	Характеристики ячейки	Ссылка
ПЭГМЭА/LiTFSI+ 1 М LiPF ₆ в ЭК/ДМК/ЭМК (1/1/1 по объему)	10^{-5} (20 °C) 2×10^{-4} (60 °C)	Li//LiFePO ₄ 158 мА/г (80 °C)	[355]
ПЭГМЭА/LiTFSI (ПЭ – сепаратор)	1.1×10^{-4} (20 °C)	Li//LiFePO ₄ 149 мА/г (60 °C)	[356]
ПЭГДА, LiBF ₄ , EMIBF ₄ , ЭК, нанодобавки TiO ₂	2×10^{-4} (–40 °C) 1×10^{-3} (0 °C) 4.8×10^{-3} (20 °C) 2.1×10^{-2} (100 °C)	Li//LiFePO ₄ 124 мА/г (20 °C)	Своя работа
LiPON– твердый электролит	2×10^{-6}	–	[357]
ПАН– РВА композитная мембрана с жидким электролитом	2.7×10^{-3}	Li//LiFePO ₄ 152 мА/г	[358]
LiTFSI/ПВДФ–ГФП с анодом LiB 1М LiPF ₆ в ЭМК/ДМК/ФЭК* (7:2:1– по объему)	–	Li//NMC83** 203 мА/г	[359]

*ФЭК - фторэтиленкарбонат

** NMC83 (LiNi_{0.83}Mn_{0.06}Co_{0.11}O₂)

Таким образом, модифицированные путем добавления дополнительного моля этиленкарбоната нанокомпозитные полимерные электролиты, показали лучшие характеристики во время исследований в макете источника тока. Исследование характеристик ячеек Li/НПЭ/LFP показало, что использование состава Ti-НПЭ2 повышается обратимость электродной реакции.

По показателям ресурсных испытаний можно сделать выводы, что такая конструкция состава нанополимерного электролита позволила получить перспективные термостабильные полимерные электролиты для безопасных литиевых аккумуляторов с катодом на основе LiFePO_4 .

Следующим этапом работы было изучение влияния наночастиц TiO_2 на сопротивление межфазной границы между нанокомпозитным полимерным электролитом и анодом из лития, а также эффекта применения жидкофазной терапии (10 мкл) с помощью обработки поверхности металлического лития 1М LiTFSI в смеси диоксолан/диметоксиэтан (2:1), что подробно было исследовано методом электрохимического импеданса в главе 5, п.5.3.

Для сборки использовались пленки НПЭ с лучшими свойствами следующего состава: ПЭГДА/ LiBF_4 /EMIBF₄/ЭК = 1:1:6:4 (по моль) с введением 2 мас.% TiO_2 (таблица 6.13), где основной компонент электролитов – ионная жидкость (~50 мас. %). Для сравнения взяли полимерный электролит без содержания нанопорошков TiO_2 . Проводимость исследуемых пленок состава НПЭ0 и Ti-НПЭ2 (табл. 6.13) при комнатной температуре, измеренная в ячейках с электродами из нержавеющей стали, составила 3 и 4 мСм/см, соответственно.

Собраны и исследованы Li//LiFePO₄ аккумуляторы с НПЭ0 и Ti-НПЭ2, где была проведена жидкофазная обработка (10 мкл), как анода, так и катода. Результаты испытаний приведены на рис. 6.21.

Из рис. 6.21а 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//LiFePO₄. Это также может быть связано с высоким коэффициентом самодиффузии лития ($4.6 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$) в нанокомпозитном полимерном электролите состава Ti-НПЭ2 по сравнению с НПЭ0 ($2.0 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$) без содержания нанопорошков оксида титана, что было показано ранее в главе 5 методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля на ядрах ^7Li .

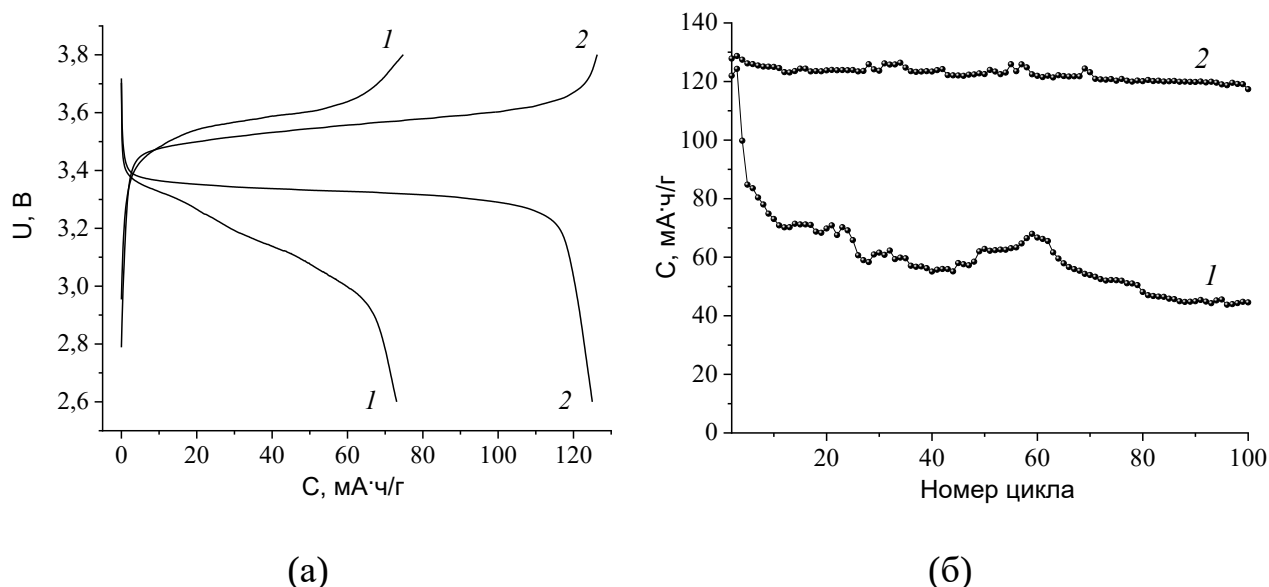


Рис. 6.21. Характеристики ячеек Li//LiFePO₄ с НПЭО (1) и Ti-НПЭО (2), где (а) профили заряда – разряда для 5-го цикла, (б) зависимость разрядной емкости Li//LiFePO₄ с НПЭО (1) и Ti-НПЭО (2) от номера цикла при плотности тока $C/10$ в области напряжений 2.6–3.8 В

6.4.2. Ресурсные испытания в Li-ячейках с органическим катодом р-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) [360] со звеньями N,N'-замещенные дигидрофеназина, которые подвергаются обратимому двухэлектронному окислению при относительно высоких потенциалах (>3 В относительно Li⁺/Li) (рис.6.22). Теоретическая емкость 206 мАч/г.

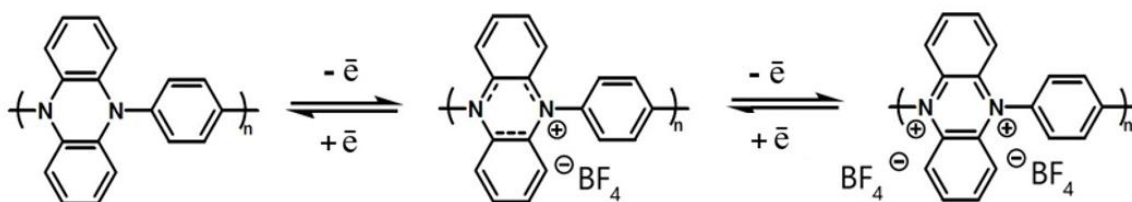


Рис.6.22. Редокс реакции поли(фенилфеназина)

Были проведены квантово-химические расчеты структуры полимера ПФФ и его окисленной формы методом функционала плотности. Результаты квантово-химического моделирования представлены на рис.6.23.

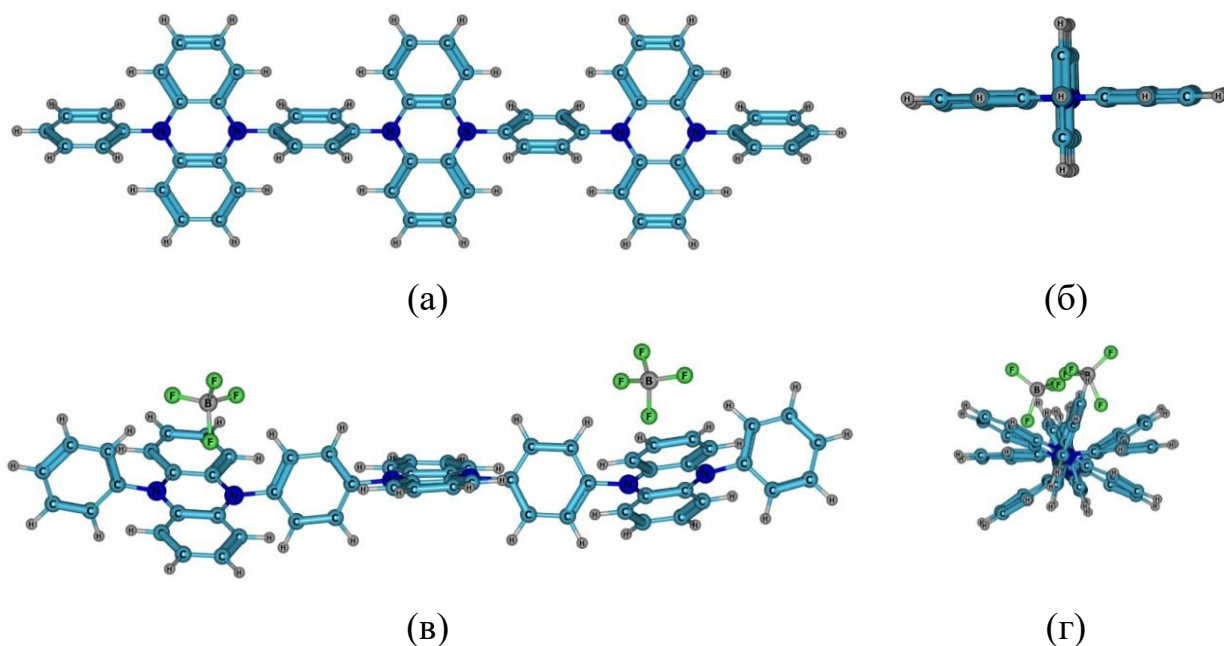


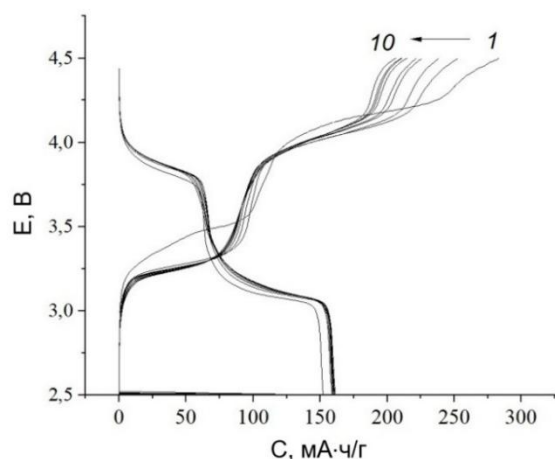
Рис.6.23. Квантово-химическая модель структуры полимера ПФФ и его окисленной формы, где (а) исходный полимер, (б) вид сбоку, (в) окисленная форма полимера, (г) вид сбоку

Из рис.6.23а-б видно, что структура имеет линейное строение, причем феназиновые фрагменты лежат в одной плоскости, а фениленовые перпендикулярно.

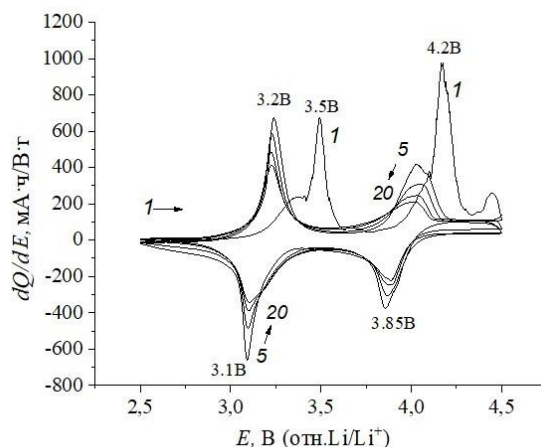
Реакция внедрения двух анионов BF_4^- идет с затратой энергии 184.6 ккал/моль. Так же видно, что цепь полимера скручивается, однако при деинтеркаляции скелет полимерной цепи выравнивается и приобретает первоначальную структуру (рис. 6.23в-г).

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 (таблица 6.13), с обработкой жидкофазной терапии 10 мкл 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ двух электродов (катода и литиевого анода).

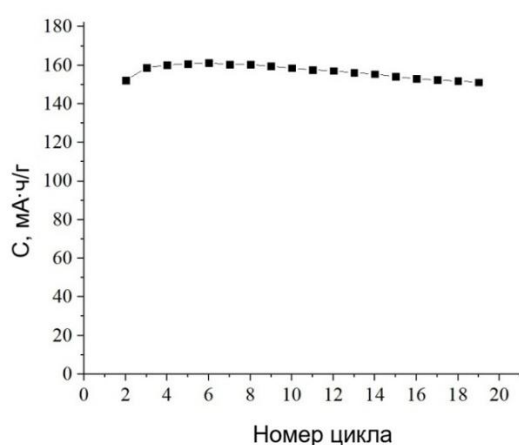
Ячейки $\text{Li}/\text{НПЭ}/\text{ПФФ}$ были исследованы при плотности тока $\text{C}/10$ (рис. 6.24) в течение 20 циклов, а затем ячейки другой сборки были исследованы при плотности тока $\text{C}/4$ в течение 100 циклов. При этом зависимость напряжения (E) от dQ/dE приведена только для медленной скорости $\text{C}/10$, так как при больших скоростях данные не корректны.



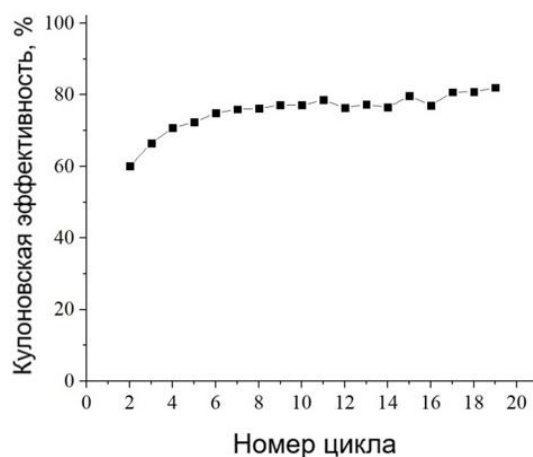
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис.6.24. 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/dV) от напряжения, (в) емкость, (г) Кулоновская эффективность для 20 циклов в интервале напряжений 2.5-4.5 В при 25 °С

Профили заряда-разряда Li/НПЭ/ПФФ ячеек при плотности тока $C/10$ показаны на рис. 6.24а. При заряде аккумулятора катод окисляется, при этом внедряется сначала анион TFSI^- , на последующих циклах анион BF_4^- , при разряде ПФФ восстанавливается (рис. 6.22), на литии при этом происходит реакция $\text{Li}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Li}^0$. Из рис. 6.24а видно, что осуществляется двухступенчатый редокс-переход, как показано на рис. 6.22. При медленной скорости $C/10$ плато разряда/заряда более пологое и разрядная емкость достигает 160 мАч/г.

На рис. 6.24б приведены зависимости дифференциальной емкости dQ/dE от E в процессе заряда-разряда. Для наглядности приведены данные для 1, 5, 10, 15 и 20 циклов.

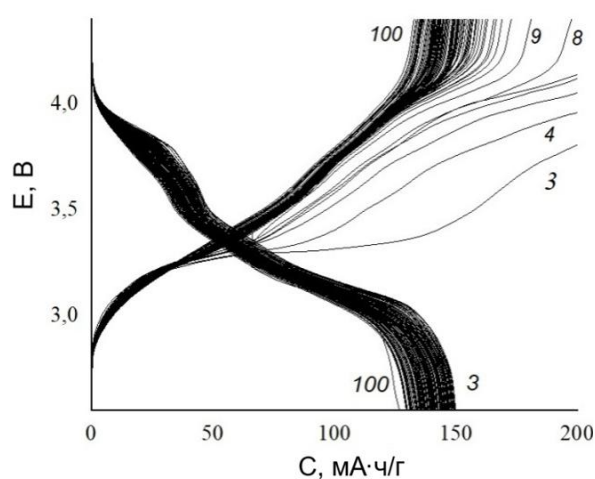
Из рис.6.24б видно, что первый полуцикл от 2.5 до 4.5 В имеет 2 острых пика при 3.5 и 4.2 В. Такой вид графика показывает, что встраивание аниона TFSI^- в «чистый» ПФФ происходит очень быстро и при высоких потенциалах. Затем структура полимерных цепей ПФФ уже не возвращается в исходное положение, и дальнейшие 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.

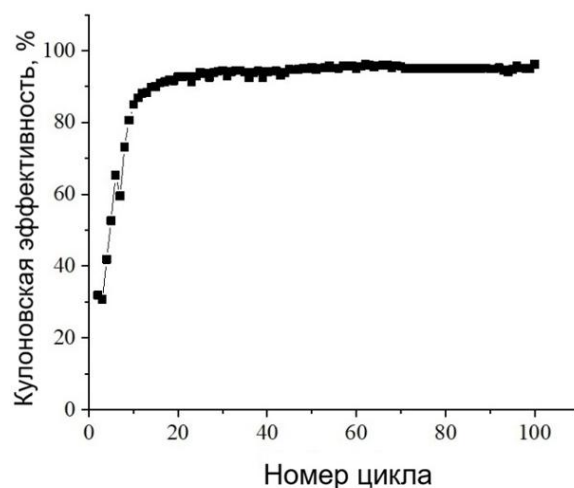
Из рис. 6.24б также видно, что от цикла к циклу высота пиков и соответственно площади под ними уменьшаются, таким образом, сокращается количество материала, вовлечённого в электродную реакцию.

На рис. 6.25 приведены характеристики $\text{Li}/\text{НПЭ}/\text{ПФФ}$ ячеек при плотности тока $C/4$ в течение 100 циклов.

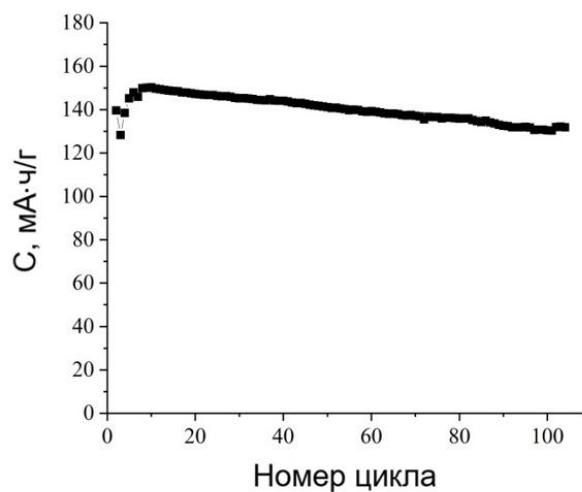
При такой плотности тока система $\text{Li}/\text{НПЭ}/\text{ПФФ}$ на первых 10 циклов показала большую необратимую емкость (рис. 6.25а), где не приведены 1 и 2 циклы, так как они шли 3-5 суток (заторможенное внедрение объемного аниона TFSI^- на больших скоростях тока). Об этом также свидетельствует низкая Кулоновская эффективность на первых 10 циклах (рис.6.25б).



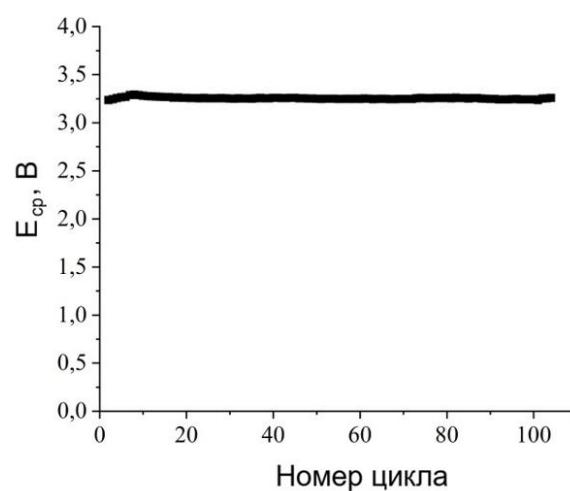
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 6.25. 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 °С

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 %.

При циклировании ячеек при плотности тока $C/4$ (50 мА/г) система Li/НПЭ/ПФФ работает хуже, разрядная емкость уменьшается с 150 до 130 мАч/г

за 100 циклов (рис. 6.25в), но при этом среднее напряжение ячейки стабильно и достигает 3.3 В относительно Li/Li^+ .

На рис. 6.26 показана зависимость удельной емкости от характеристик заряда-разряда в диапазоне значений тока от $C/10$ до $C/2$.

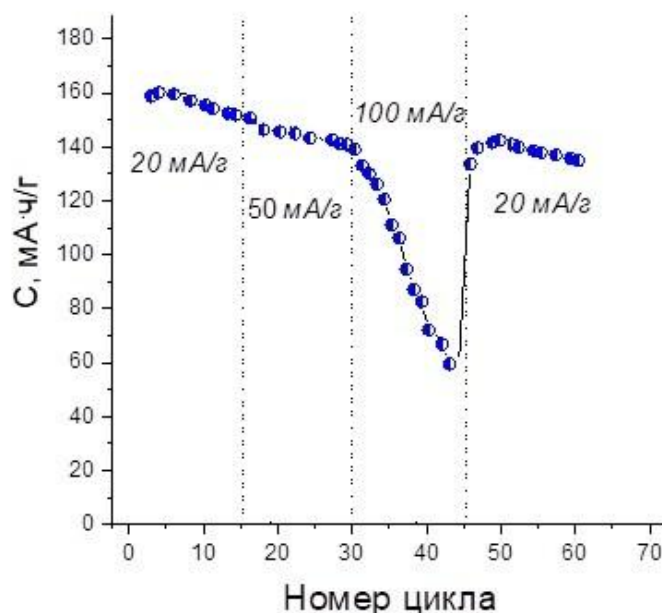


Рис. 6.26. Скоростные характеристики разряда ячейки Li/Ti-НПЭ2/ПФФ в диапазоне величины тока $C/10$ – $C/2$

Из рис. 6.26 видно, что емкость на начальных циклах в режиме $C/10$ составляет порядка 160 $\text{мА}\cdot\text{ч/г}$, которая удерживается в диапазоне 140-150 $\text{мА}\cdot\text{ч/г}$ вплоть до изменения тока до 100 мА/г . При изменении режима тока до $C/4$ происходит незначительная деградация емкости. Резкое падение емкости при плотности тока 100 мА/г связано с диффузионными затруднениями и высокой поляризацией. Почти полное восстановление емкости при возврате к режиму невысоких скоростей подтверждает обратимость окислительно-восстановительных процессов на электродах и стабильность работы катодного материала.

6.5. Выводы

Таким образом, впервые получены нанокompозитные полимерные электролиты на основе ПЭГДА, LiBF_4 и ионной жидкости 1-бутил-3-

метилимидазолия тетрафторбората с введением диглима и тетраглима в присутствии наночастиц TiO_2 марки Aeroxide P25. Методом ТГА показано, что пленки ПЭ стабильны до $300\text{ }^\circ\text{C}$, до температуры начала разложения ионной жидкости. Показано, что мультидентантные комплексы катиона лития с глимовыми растворителями преимущественно определяют транспорт катиона лития, а присутствие наночастиц диоксида титана не дает вклад в величину проводимости. Тестовые испытания нанокомпозитных электролитов в ячейках $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ показали различный вклад сольватной оболочки в эффективность заряд-разрядного циклирования: диглим экранирует эффект наночастиц, а тетраглим нет. Лучший результат показал состав ПЭГДА, LiBF_4 , EMIBF_4 , G4 (1/1/6/1 моль) с 2 мас.% TiO_2 .

С данным составом НПЭ были испытаны литий-органические аккумуляторы с катодом р-типа на основе поли(фенилфеназина). Была получена емкость $150\text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ при комнатной температуре, при этом среднее напряжение достигает 3.3 В относительно Li^+/Li , что является лучшим показателем для систем с разработанными электролитами на основе ПЭГДА, ИЖ и TiO_2 . Это исследование показывает, что органические редокс-активные полимеры р-типа являются весьма перспективными материалами для разработки перезаряжаемых батарей следующего поколения, которые обеспечивают как высокую плотность энергии, а также хорошую циклируемость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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, апротонный органический растворитель, неорганические порошки $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$).

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 апротонного растворителя определялось с помощью квантово-химического моделирования одной сольватной оболочки катиона лития.

Получен новый вид электролитов на основе 5-компонентного состава, включающий в себя разные классы соединений (олигомеры, соли лития, апротонная ионная жидкость, апротонный органический растворитель, неорганические порошки $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$). Создание полимерной сетчатой архитектуры одновременно с ионным и молекулярным дизайном позволило получить состав сетчатого нанокомпозитного полимерного гель-электролитана 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.

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.

Ресурсные испытания разработанных нанокompозитных полимерных гель-электролитов показали перспективность их использования в твердотельных литий-полимерных аккумуляторах, как с неорганическими, так и с органическими катодами.

Перспективы развития тематики: для расширения областей применения разработанных нанокompозитных 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 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Walter E., Spotte-Smith C., Kam R.L., Barter D., Xie X., Hou T., Dwaraknath S., Blau S.M., Persson K.A. Toward a mechanistic model of solid– electrolyte interphase formation and evolution in lithium-ion batteries // *ACS Energy Lett.* – 2022. – V. 7. – P. 1446-1453. – DOI: 10.1021/acsenergylett.2c00517.
2. Abraham K.M., Schalkwijk W.A., Hassoun J. Lithium batteries. Advanced technologies and applications. Ed.: B. Scrosati. – 2018. – Wiley. – p. 390.
3. Manthiram A., Yu X., Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes // *Nat. Rev. Mater.* – 2017. – V. 2(4). – P. 16103.
4. Liu H., Cheng X.-B., Huang J.-Q., Yuan H., Lu Y., Yan Ch., Zhu G.-L., Xu R., Zhao Ch.-Z., Hou Li-P., He Ch., Kaskel S., Zhang Q. Controlling Dendrite Growth in Solid-State Electrolytes // *ACS Energy Lett.* – 2020. – V. 5. – P. 833-843. – DOI: 10.1021/acsenergylett.9b02660.
5. Nasajpour-Esfahani N., Garmestani H., Bagheritabar M., Jasim D.J., Toghraie D., Dadkhah S., Firoozeh H. Comprehensive review of lithium-ion battery materials and development challenges // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2024. – V. 203. – P. 114783.
6. Acebedo B., Morant-Miñana M.C., Gonzalo E., Ruiz de Larramendi I., Villaverde A., Rikarte J., Fallarino L. Current status and future perspective on lithium metal anode production methods // *Adv. Energy Mater.* – 2023. – V. 13. – P. 2203744.
7. Скундин А.М. Литий-ионные аккумуляторы. Современное состояние: проблемы и перспективы // *Электрохимическая энергетика.* – 2001. – Т. 1, № 1, 2. – С. 5-15.
8. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Проблемы развития литий-ионных аккумуляторов в мире и России // *Электрохимическая энергетика.* – 2023. – Т. 23, № 3. – С. 111–120. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>.
9. Kulova T. L., Skundin A. M. Renaissance of lithium electrode // *Electrochemical Energetics.* – 2023. – V. 23. – № 2. – P. 57–79. – DOI: 10.18500/1608-4039-2023-23-2-57-79.

-
10. Long L.Z., Wang S.J., Xiao M., Meng Y.Z. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries // *J. Mater. Chem. A.* – 2016 – V. 4 – P. 10038-10069.
 11. Janek J., Zeier W.G. A solid future for battery development // *Nat. Energy.* – 2016. – V. 1. – P. 16141.
 12. Chae W., Kim B., Ryoo W.S., Earmme T.A. Brief review of gel polymer electrolytes using in situ polymerization for lithium-ion polymer batteries // *Polymers.* – 2023. – V. 15. – P. 803. – DOI: 10.3390/polym15040803.
 13. Armand A.M., Chabagno J.M., Duclot M. // Second International Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland. Extended abstracts. September 20-22, 1978.
 14. Armand A.M., Chabagno J.M., Duclot M. Fast Ion Conduction in Solid, P.Vashishta, J.N.Mundy and G.K.Shenoy, Editors, Elsevier North-Holland, New York, 1979, p. 131.
 15. Cheng X.-B., Zhao C.-Z., Yao Y.-X., Liu H., Zhang Q. Recent advances in energy chemistry between solid-state electrolyte and safe lithium-metal anodes // *Chem.* – 2019. – V. 5. – P. 74–96. – DOI: 10.1016/j.chempr.2018.12.002
 16. Cheng X., Pan J., Zhao Y., Liao M., Peng H. Gel polymer electrolytes for electrochemical energy storage // *Adv. Energy Mater.* – 2018. – V. 8. – P. 1702184. – DOI: 10.1002/aenm.201702184
 17. Simonetti E., Carewska M., Maresca G., Francesco M.D., Appetecchi G.B. Highly conductive, ionic liquid-based polymer electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – V. 164. – P. A6213–A6219.
 18. Lopez J., Mackanic D.G., Cui Y., Bao Z. Designing polymers for advanced battery chemistries // *Nat. Rev. Mater.* – 2019. – V. 4. – P. 312-330. – DOI: 10.1038/s41578-019-0103-6.
 19. Song Z., Chen F., Martinez-Ibañez M., Feng W., Forsyth M., Zhou Z., Armand M., Zhang H. A reflection on polymer electrolytes for solid-state lithium metal batteries // *Nat Commun.* – 2023. – V. 14. – P. 4884. – DOI: 10.1038/s41467-023-40609-y.

-
20. Bailey E.J., Winey K.I. Dynamics of polymer segments, polymer chains, and nanoparticles in polymer nanocomposite melts: a review // *Prog. Polym. Sci.* – 2020. – V. 105. – P. 101242.
21. Park S., Chaudhary R., Han S.A., Qutaish H., Moon J., Park M.-S., Kim J.H. Ionic conductivity and mechanical properties of the solid electrolyte interphase in lithium metal batteries // *Energy Mater.* – 2023. – V. 3. – P. 300005. – DOI: 10.20517/energymater.2022.65.
22. Huggins R.A. *Advanced Batteries*. NY: Springer Science+Business Media. – 2009.
23. Rollo-Walker G., Malic N., Wang X., Chiefari J., Forsyth M. Development and progression of polymer electrolytes for batteries: influence of structure and chemistry // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – P. 4127.
24. Chandrasekhar V. *Polymer Solid Electrolytes: Synthesis and Structure* // *Adv. in Polym. Science.* – 1998. – V. 135. – P. 139-205.
25. Gray F. M. *Solid Polymer electrolytes: fundamentals and technological applications*. New York: VCH Publishers Inc. – 1991. – 245 p.
26. Gray F.M. *Polymer Electrolytes*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. – 1997. – 175 p.
27. Bruce P.G., Gray F.M. *Solid State Electrochemistry*. Cambridge: Cambridge University Press. – 1995. – 95 p.
28. Ярмоленко О.В. Полимерные электролиты для литиевых источников тока / Наноструктурированные материалы для систем запасаения и преобразования энергии. Под ред. Разумова В.Ф., Ключева М.В. – Иваново: Изд-во Иван. гос. ун-та. – 2007. – ISBN 978-5-7807-0666-3. – С. 243-264.
29. Zhang Q., Liu K., Ding F., Liu X. Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries // *Nano Res.* – 2017. – V. 10. – P. 4139–4174. – DOI: 10.1007/s12274-017-1763-4.
30. Zhang H., Li C., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L. M., Armand M., Zhou Z. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes:

Advances and perspectives // Chem. Soc. Rev. – 2017. – V. 46. – P. 797–815. – DOI: 10.1039/C6CS00491A.

31 Zhou D., Shanmukaraj D., Tkacheva A., Armand M., Wang G. Polymer electrolytes for lithium-based batteries: advances and prospects // Chem. – 2019. – V. 5. – P. 2326–2352.

32. Schwab G., Lee M.-T. United States Patent // Liquid containing polymer networks as solid electrolytes. – № 4,792,504. – 1988.

33. Kelly I.E., Owen J.R., Steele B.C.H. Poly (ethylene oxide) electrolytes for operation at near room temperature // J. Power Sources. – 1985. – V. 14. – P. 13–21. – DOI: 10.1016/0378-7753(85)88004-6.

34. Armand M. Polymer Electrolyte Reviews-1 // ed. by MacCallum J. R., Vincent C. A. – London, New York : Elsevier Applied Science Publishers. – 1987. – P. 1–22. – ISBN 1-85166-071-2.

35. Armand M. Polymer solid electrolytes - an overview // Solid State ionics. – 1983. – V. 9-10. – P. 745-754. – DOI: 10.1016/0167-2738(83)90083-8.

36. Fenton D. E., Parker J. M., Wright P. V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide) // Polymer. – 1973. – V. 14 (11). – P. 589. – DOI: 10.1016/0032-3861(73)90146-8.

37. Koerver R., Zhang W., de Biasi L., Schweidler S., Kondrakov A.O., Kolling S., Brezesinski T., Hartmann P., Zeier W.G., Janek J. Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials-on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries // Energy Environ. Sci. – 2018. – V. 11. – P. 2142–2158.

38. BlueSolution—The LMP Technology. Available online: <https://www.blue-solutions.com/en> (accessed on 11 October 2018).

39. Schmuck R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries // Nat. Energy. – 2018. – V. 3. – P. 267–278.

40. Sun C., Liu J., Gong Y., Wilkinson D.P., Zhang J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries // Nano Energy. – 2017. – V. 33. – P. 363–386.

-
41. Mauger A., Julien C. M., Paolella A., Armand M., Zaghib K. Building better batteries in the solid state: a review // *Materials*. – 2019. – V. 12(23). – P. 3892.
42. Xin S., You, Y., Wang S., Gao H.-C., Yin Y.-X., Guo Y.-G. Solid-state lithium metal batteries promoted by nanotechnology: Progress and prospects // *ACS Energy Lett.* – 2017. – V. 2. – P. 1385–1394.
43. Schnell J., Günther T., Knoche T., Vieider C., Köhler L., Just A., Zhao M., Passerini S., Reinhart G. All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries-paving the way to large-scale production // *J. Power Sources*. – 2018. – V. 382. – P. 160–175.
44. Kerman K., Luntz A., Viswanathan V., Chiang Y.-M., Chen Z. Review-practical challenges hindering the development of solid state Li ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – V. 164. – P. A1731–A1744.
45. Wang H., Sheng L., Yasin G., Wang L., Xu H., He X. Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries // *Energy Storage Mater.* – 2020. – V. 33. – P. 188–215.
46. Shim J., Kim L., Kim H. J., Jeong D., Lee J. H., Lee J.-C. All-solid-state lithium metal battery with solid polymer electrolytes based on polysiloxane crosslinked by modified natural gallic acid // *Polymer*. – 2017. – V. 122. – P. 222–231.
47. Jia W., Li Z., Wu Z., Wang L., Wu B., Wang Y., Cao Y., Li J. Graphene oxide as a filler to improve the performance of PAN-LiClO₄ flexible solid polymer electrolyte // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 315. – P. 7–13.
48. Yue J., Ma J., Zhang J., Zhao J., Dong S., Liu Z., Cui G., Chen L. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries // *Energy Storage Mater.* – 2016. – V. 5. – P. 139–164.
49. Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2002. – Т. XLVI. – №5. – С. 64.
- 50 Иржак В.И. Архитектура полимеров. – М.: Наука – 2012. – 368 с.
51. Сополимеризация / Ред. Д.Хэм. – М.: Химия – 1971.
52. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. – М.: Наука – 2008.

53. Mark J.E., Erman B. Elastomeric polymer network // Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall – 1992. – 354 p. – ISBN 0-13-249483-3.

54. Межиковский С.М., Иржак В.И. Кинетика отверждения олигомеров // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – №1. – С. 7-103.

55. Erman B., Mark J.E. Structure and properties of rubberlike networks // New York, Oxford: Oxford Univ. Press – 1997. – 370 p.

56. Stepto R.F.T. Polymer networks: principles of their formation, structure and properties // London, Weinheim, New York, Melbourne, Madras: Blackie Academic & Professional. – 1998. – 380 p. – ISBN 0-7514-0264-8.

57. Kuchanov S. Principles of the quantitative description of the chemical structure of synthetic polymers // Adv. Polym. Sci. – 2000. – V. 152. – P. 157-201. – DOI: 10.1007/3-540-46778-5_3.

58. Dusek K., Duskova-Smrckova M. Network structure formation during crosslinking of organic coating systems // Prog. Polym. Sci. – 2000. – V. 25. – P. 1215-1260. – DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00028-9.

59. Osada Y., Khokhlov A.R. Polymer gels and networks // New York; Basel: M. Dekker. – 2002. – 384 p.

60. Иржак В.И. Методы описания кинетики процессов формирования поликонденсационных полимеров и их структуры // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – № 6. – С.598-609.

61. Сивергин Ю.М., Исмаилов Р.Р., Гайсин Ф.Р., Усманов С.М. Моделирование образования единичного трехмерного структурного элемента в свободно-радикальной полимеризации // Высокомогл. Соед. Сер. А. – 2008. – Т.50. – № 1. – С. 111-119.

62. Романцова И.И., Павлова О.В., Киреев С.М., Сивергин Ю.М. Особенности радикальной полимеризации полифункциональных мономеров. Машинный эксперимент // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 289. – № 2. – С. 422-425.

63. Усманов С.М., Гайсин Ф.Р., Сивергин Ю.М. Моделирование методом Монте-Карло начальной стадии трехмерной радикальной полимеризации на малых решетках // Пластические массы. – 2005. – №. 8. – С. 19-22.

-
64. Hutchison J.B., Anseth K.S. Off-lattice approach to simulate radical chain polymerizations of tetrafunctional monomers // *Macromol. Theory Simul.* – 2001. – V. 10. – P. 600. – DOI: 10.1002/1521-3919(20010701)10:6<600::AID-MATS600>3.0.CO;2-7
65. Yang L., Wang Z., Feng Y., Tan R., Zuo Y., Gao R., Zhao Y., Han L., Wang Z., Pan F. Flexible composite solid electrolyte facilitating highly stable “Soft contacting” Li–electrolyte interface for solid state lithium-ion batteries // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – V. 7. – P. 1701437. – DOI: 10.1002/aenm.201701437.
66. Lei F., Shuya W., Siyuan L., Qi L., Yingying L. Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – V. 7. – P. 1702657.
67. Jin H., Wei H., Zhang C., Yu F., Chen Y. The modulation of cross-linking density in gel polymer electrolyte for the inhibition of lithium dendrite // *ACS Appl. Electronic Mater.* – 2024. – V. 6(11). – P. 8309-8318.
68. Zheng J., Engelhard M. H., Mei D., Jiao S., Polzin B. J., Zhang J.-G., Xu W. Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries // *Nat. Energy.* – 2017. – V. 2. – P. 17012.
69. Xi G., Xiao M., Wang S., Han D., Li Y., Meng Y. Polymer-based solid electrolytes: material selection, design, and application // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 31. – P. 2007598.
70. Mindemark J., Lacey M.J., Bowden T., Brandell D. Beyond PEO – alternative host materials for Li⁺-Conducting solid polymer electrolytes // *Prog. Polym. Sci.* – 2018. – V. 81. – P. 114-143. – DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004.
71. Chen L., Li Y., Li S.-P., Fan L.-Z., Goodenough J.B. PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: from “Ceramic-in-Polymer” to “Polymer-in-Ceramic” // *Nano Energy.* – 2018. – V. 46. – P. 176–184. – DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.12.037.
72. Li W., Chen L., Sun Y., Wang C., Wang Y., Xia Y. All-solid-state secondary lithium battery using solid polymer electrolyte and anthraquinone cathode // *Solid State Ionics.* – 2017. – V. 300. – P. 114-119.

73. Kim Y., Kwon S.J., Jang H.-K., Jung B.M., Lee S.B., Choi U.H. High ion conducting nanohybrid solid polymer electrolytes via single-ion conducting mesoporous organosilica in poly(ethylene oxide) // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – P. 4401-4410.

74. Herbers L., Küpers V., Winter M., Bieker P. An ionic liquid- and PEO-based ternary polymer electrolyte for lithium metal batteries: an advanced processing solvent-free approach for solid electrolyte processing // *RSC Adv.* – 2023. – V. 13. – P. 17947. – DOI: 10.1039/d3ra02488a.

75. Черняк А.В., Березин М.П., Слесаренко Н.А., Забродин В.А., Волков В.И., Юдина А.В., Шувалова Н.И., Ярмоленко О.В. Влияние структуры сетчатого полимерного гель-электролита на ионную и молекулярную подвижность электролитной системы соль LiBF_4 – ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий тетрафторборат // *Известия АН. Сер.хим.* – 2016. – Т.65. – №8. – С. 2053.

76. Aziz S.B., Abidin Z.H.Z. Ion-transport study in nanocomposite solid polymer electrolytes based on chitosan: electrical and dielectric analysis // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. – V. 132, № 15. – DOI: 10.1002/APP.41774.

77. Gray F.M., MacCallum J.R., Vincent C.A. Poly(ethylene oxide) - LiCF_3SO_3 - polystyrene electrolyte systems // *Solid State Ionics.* – 1986. – V. 18–19. – P. 282-286. – DOI: 10.1016/0167-2738(86)90127-X.

78. Gorecki W., Andreani R., Berthier C., Armand M., Mali M., Roos J., Brinkmann D. NMR, DSC, and conductivity study of a poly(ethylene oxide) complex electrolyte: $\text{PEO}(\text{LiClO}_4)_x$ // *Solid State Ionics.* – 1986. – V. 18–19. – P. 295-299. – DOI: 10.1016/0167-2738(86)90130-X.

79. St-Onge V., Cui M., Rochon S., Daigle J.-C., Claverie J.P. Reducing crystallinity in solid polymer electrolytes for lithium-metal batteries via statistical copolymerization // *Commun. Mater.* – 2021. – V. 2. – P. 83.

80. Devaux D., Glé D., Phan T. T., Gigmes D., Giroud E., Deschamps M., Denoyel R., Bouchet R. Optimization of block copolymer electrolytes for lithium metal batteries // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 4682–4692.

-
81. Lee M.J., Han J., Lee K., Lee Y.J., Kim B.G., Jung K.-N., Kim B.J., Lee S.W. Elastomeric electrolytes for high-energy solid-state lithium batteries // *Nature*. – 2022. – V. 601. – P. 217–222.
82. Shi C., Song J., Zhang Y., Wang X., Jiang Z., Sun T., Zhao J. Revealing the mechanisms of lithium-ion transport and conduction in composite solid polymer electrolytes // *Cell Rep. Phys. Sci.* – 2023. – V. 4. – P. 101321.
83. Ein-Eli Y., Markovsky B., Aurbach D., Carmeli Y., Yamin H., Lusk S. Dependence of the Performance of Li-C Intercalation Anodes for Li-Ion Secondary Batteries on the Electrolyte Solution Composition // *Electrochim. Acta*. – 1994. – V. 39. – P. 2559–2569.
84. Deng K., Zeng Q., Wang D., Liu Z., Qiu Z., Zhang Y., Xiao M., Meng Y. Single-ion conducting gel polymer electrolytes: Design, preparation and application // *J. Mater. Chem. A*. – 2020. – V. 8. – P. 1557–1577. – DOI: 10.1039/C9TA11178F
85. Voropaeva D.Yu., Novikova S.A., Yaroslavl'tsev A.B. Polymer electrolytes for metal-ion batteries // *Russ. Chem. Rev.* – 2020. – V. 89. – P. 1132–1155. – DOI: 10.1070/RCR4956
86. Кулова Т.Л., Николаев И.И., Фатеев В.Н., Алиев А.Ш. Современные электрохимические системы аккумулирования энергии // *Электрохим. энергетика*. – 2018. – Т.18. – С. 9-34.
87. Aziz S.B., Woo T.J., Kadir M.F.Z., Ahmed H.M. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models // *J. Sci. Adv. Mater. Devices*. – 2018. – V. 3. – P. 1–17. – DOI: 10.1016/j.jsamd.2018.01.002.
- 88 Baskoro F., Wong H. Q., Yen H.-J. Strategic structural design of a gel polymer electrolyte toward a high efficiency lithium-ion battery // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2019. – V. 2 (6). – P. 3937–3971.
89. Chen S., Chen Y., Mu X., Wang P., Miao L., Tanemura S., Cai H. Strategies for enhancing ionic conductivity and energy density of gel polymer electrolytes for next-generation flexible energy storage devices // *Sustain. Mater. Technol.* – 2023. – V. 36. – P. e00635.

90. Saal A., Hagemann T., Schubert U. S. Polymers for Battery Applications—Active Materials, Membranes, and Binders // *Adv. Energy Mater.* – 2021. – V. 11. – P. 2001984. – DOI: 10.1002/aenm.202001984.

91. Callegari D., Bonizzoni S., Berbenni V., Quartarone E., Mustarelli P. Is it possible to obtain solvent-free, Li⁺-conducting solid electrolytes based on pure PVdF? Comment on "Self-suppression of lithium dendrite in all-solid-state lithium metal batteries with poly(vinylidene difluoride)-based solid electrolytes" // *Adv. Mater.* – 2020. – V. 32. – P. 1907375. – DOI: 10.1002/adma.201907375.

92. Zhang X., Wang S., Xue C., Xin C., Lin Y., Shen Y., Li L., Nan C.-W. Self-suppression of lithium dendrite in all-solid-state lithium metal batteries with poly(vinylidene difluoride)-based solid electrolytes // *Adv. Mater.* – 2019. – V. 31. – P. 1806082. – DOI: 10.1002/adma.201806082.

93. Zhang S.S., Xu K., Foster D.L., Ervin M.H., Jow T.R. Microporous gel electrolyte Li-ion battery // *J. Power Sources.* – 2004. – V. 125. – P. 114–118.

94. Muraliraman D., Shaji N., Praveen S., Nanthagopa M., Ho Ch. W., Karthik M.V., Kim T., Lee Ch.W. Thermally stable PVDF-HFP-based gel polymer electrolytes for high-performance lithium-ion batteries // *Nanomaterials.* – 2022. – V. 12. – P. 105.

95. Garcia-Payo M.C., Essalhi M., Khayet M. Effects of PVDF-HFP concentration on membrane distillation performance and structural morphology of hollow fiber membranes // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 347. – № 1-2. – P. 209-219.

96. Aravindan V., Vickraman P., Sivashanmugam A., Thirunakaran R., Gopukumar S. LiFAP-based PVdF-HFP microporous membranes by phase-inversion technique with Li/LiFePO₄ cell // *Appl. Phys. A.* – 2009. – V. 97. – № 4. – P. 811-819.

97. Sohn J-Y., Im J. S., Gwon S-J., Choi J-H., Shin J., Nho Y-C. Preparation and characterization of a PVDF-HFP/PEGDMA-coated PE separator for lithium-ion polymer battery by electron beam irradiation // *Radiat. Phys. Chem.* – 2009. – V. 78. – № 7-8. – P. 505-508.

98. Kumar G.G., Nahm K.S., Elizabeth R.N. Electro chemical properties of porous PVDF-HFP membranes prepared with different nonsolvents // *J. Membr. Sci.* – 2008. – V. 325. – № 1. – P. 117-124.

-
99. Borzutzki K., Thienenkamp J., Diehl M., Winter M., Brunklaus G. Fluorinated polysulfonamide based single ion conducting room temperature applicable gel-type polymer electrolytes for lithium ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* – 2019. – V. 7. – P. 188-201.
- 100 Liu L., Wang X., Yang C., Han P., Zhang L., Gao L., Wu Z., Liu B., Liu R. PVdF-HFP-based gel polymer electrolyte with semi-interpenetrating networks for dendrite-free lithium metal battery // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*. – 2021. – V. 34(3). – P. 417-424.
101. Cao C., Li Y., Feng Y., Long P., An H., Qin C., Han J., Li S., Feng W. A sulfonimide-based alternating copolymer as a single-ion polymer electrolyte for high-performance lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5. – P. 22519-22526.
102. Khani H., Kalami S., Goodenough J. B. Micropores-in-macroporous gel polymer electrolytes for alkali metal batteries // *Sustainable Energy Fuels*. – 2020. – V. 4. – P. 177.
103. Akashi H., Shibuya M., Orui K., Shibamoto G., Sekai K. Practical performances of Li-ion polymer batteries with $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, MCMB, and PAN-based gel electrolyte // *J. Power Sources*. – 2002. – V. 112. – P. 577-582.
104. Huang Z.H., Tsai D.S., Chiu C.J., Pham Q.T., Chern C.S. A lithium solid electrolyte of acrylonitrile copolymer with thiocarbonate moiety and its potential battery application // *Electrochim. Acta*. – 2021. – V. 365. – P. 137357.
105. Hosseinioun A., Nürnberg P., Schönhoff M., Diddens D., Paillard E. Improved Lithium ion dynamics in crosslinked PMMA gel polymer electrolyte // *RSC Adv.* – 2019. – V. 9. – P. 27574–27582. – DOI: 10.1039/C9RA05917B.
- 106 Kim C.S., Oh S.M. Performance of gel-type polymer electrolytes according to the affinity between polymer matrix and plasticizing solvent molecules // *Electrochim. Acta*. – 2001. – V. 46. – № 9. – P. 1323-1331.
107. Zhu M., Wu J., Wang Y., Song M., Long L., Siyal S.H., Yang X., Sui G. Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries // *J. Energy Chem.* – 2019. – V. 37. – P. 126–142.

-
108. Ren W., Chenfeng D., Fu X., Huang Y. Advanced gel polymer electrolytes for safe and durable lithium metal batteries: Challenges, strategies, and perspectives // *Energy Storage Mater.* – 2021. – V. 34. – P. 515-535.
109. Song J.J., Wang Y.Y., Wan C.C., Review of gel-type polymer electrolytes for lithium ion batteries // *J. Power Sources.* – 1999. – V. 77. – № 2. – P. 183-197.
110. Aruchamy K., Ramasundaram S., Divya S., Chandran M., Yun K., Oh T. H. Gel polymer electrolytes: advancing solid-state batteries for high-performance applications // *Gels.* – 2023. – V. 9. – P. 585. DOI: 10.3390/gels9070585
111. Fu G., Kyu T. Effect of side-chain branching on enhancement of ionic conductivity and capacity retention of a solid copolymer electrolyte membrane // *Langmuir.* – 2017. – V. 33. – P. 13973.
112. Li W., Pang Y., Liu J., Liu G., Wang Y., Xia Y. A PEO-based gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 23494.
113. Cho Y.-G., Hwang C., Cheong D.S., Kim Y.-S., Song H.-K. Gel/Solid polymer electrolytes characterized by in situ gelation or polymerization for electrochemical energy systems // *Adv. Mater.* – 2019. – V. 31. – P. 1804909.
114. Bok T., Cho S.-J., Choi S., Choi K.-H., Park H., Lee S.-Y., Park S. An effective coupling of nanostructured Si and gel polymer electrolytes for high-performance lithium ion battery anodes // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 6960. – DOI: 10.1039/c5ra24256h.
115. Kim H.-S., Moon S.-I. Synthesis and electrochemical performances of di(trimethylolpropane) tetraacrylate-based gel polymer electrolytes for lithium-ion polymer batteries // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 146. – P. 584.
116. Kim S.-I., Kim H.-S., Na S.-H., Moon S.-I., Kim Y.-J., Jo N.-J. Electrochemical characteristics of TMPTA- and TMPETA-based gel polymer electrolyte // *Electrochim. Acta.* – 2004. – V. 50. – P. 317. – DOI: 10.1016/j.electacta.2003.12.068
117. Liu M., Zhou D., He Y.-B., Fu Y., Qin X., Miao C., Du H., Li B., Yang Q.-H., Lin Z., Zhao T.S., Kang F. Novel gel polymer electrolyte for high-performance

lithium–sulfur batteries // *Nano Energy*. – 2016. – V. 22. – P. 278-289. – DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.02.008

118. Liu M., Jiang H.R., Ren Y.X., Zhou D., Kang F.Y., Zhao T.S. In-situ Fabrication of a Freestanding Acrylate-based Hierarchical Electrolyte for Lithium-sulfur Batteries // *Electrochim. Acta*. – 2016. – V. 213. – 871. – DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.015.

119. Fu G., Soucek M.D., Kyu T. Fully flexible lithium ion battery based on a flame retardant, solid-state polymer electrolyte membrane // *Solid State Ion*. – 2018. – V. 320. – P 310–315.

120. Cui Y., Liang X., Chai J., Cui Z., Wang Q., He W., Liu X., Liu Z., Cui G., Feng J. High performance solid polymer electrolytes for rechargeable batteries: a self-catalyzed strategy toward facile synthesis // *Adv. Sci*. – 2017. – V. 4. – P. 1700174.

121. Zeng X.X., Yin Y.X., Li N.W., Du W.C., Guo Y.G., Wan L.J. Reshaping lithium plating/stripping behavior via bifunctional polymer electrolyte for room-temperature solid Li metal batteries // *J. Am. Chem. Soc*. – 2016. – V. 138. –P. 15825–15828.

122. Kim K., Chae W., Kim J., Kim Ch., Earmme T. Gel polymer electrolytes for lithium-ion batteries enabled by photo crosslinked polymer network // *Gels*. – 2023. – V. 9. – P. 975. – DOI: 10.3390/gels9120975.

123. Fan, W., Li, N.-W., Zhang, X., Zhao, S., Cao, R., Yin, Y., Xing, Y., Wang, J., Guo, Y.-G., Li, C. A. Dual-Salt Gel Polymer Electrolyte with 3D Cross-Linked Polymer Network for Dendrite-Free Lithium Metal Batteries // *Adv. Sci*. – 2018. – V. 5. – P. 1800559.

124. Liao H., Chen H., Zhou F., Zhang Z., Chen H. Dendrite-Free Lithium Deposition Induced by Mechanical Strong Sponge Supported Unique 3D Cross-Linking Polymer Electrolyte for Lithium Metal Batteries // *J. Power Sources*. – 2019. – V. 435. – P. 226748.

125. Wang Y., Qiu, J., Peng, J., Li, J., Zhai, M. One-Step Radiation Synthesis of Gel Polymer Electrolytes with High Ionic Conductivity for Lithium-Ion Batteries // *J. Mater. Chem. A*. – 2017. – V. 5. – P. 12393–12399.

126. Park H.K., Shin M., Kim B., Park J.W., Lee H. A Visible Light-Curable yet Visible Wavelength-Transparent Resin for Stereolithography 3D Printing // *NPG Asia Mater.* – 2018. – 10. – P. 82–89.

127. Pan Q., Smith D. M., Qi H., Wang S., Li C. Y. Hybrid electrolytes with controlled network structures for lithium metal batteries // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 5995–6001.

128. Liu M., Wang Y., Li M., Li G., Li B., Zhang S., Ming H., Qiu J., Chen J., Zhao P. A new composite gel polymer electrolyte based on matrix of PEGDA with high ionic conductivity for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 2020. – V. 354. – P. 136622. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136622

129. He H., Wang Y., Li M., Qiu J., Wen Y., Chen J. In situ cross-linked fluorinated gel polymer electrolyte based on PEGDA enabled lithium-ion batteries with a wide temperature operating range // *Chem. Eng. J.* – 2023. – V. 467. – P. 143311.

130. Huang X., Zeng S., Liu J., He T., Sun L., Xu D., Yu X., Luo Y., Zhou W., Wu J. High-performance electrospun poly(vinylidene fluoride)/poly(propylene carbonate) gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 27882–27889.

131. Meyer W.H. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries // *Adv. Mater.* – 1998. – V. 10. – P. 439–448.

132. Saito Y., Stephan A. M., Kataoka H. Ionic conduction mechanisms of lithium gel polymer electrolytes investigated by the conductivity and diffusion coefficient // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 160. – P. 149–153.

133. Saito Y., Kataoka H., Quartarone E. and Mustarelli P. Carrier migration mechanism of physically cross-linked polymer gel electrolytes based on PVDF membranes // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 7200–7204.

134. Saito Y., Umecky T., Niwa J., Sakai T. and Maeda S. Existing condition and migration property of ions in lithium electrolytes with ionic liquid solvent // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 11794–11802.

135. Abbrent S., Khatun S., Greenbaum S.G., Vondrak J., Sedlarikova M. NMR transport measurements of PMMA/lithium salt based polymer electrolytes // 10th

International Conference «Advanced batteries, accumulators and fuel cells» Brno University of technology, Brno, Czech Republic. August 30th-September 2nd. – 2009. – P. 52.

136. Carbone L., Gobet M., Peng J., Devany M., Scrosati B., Greenbaum S., Hassoun J. Polyethylene glycol dimethyl ether (PEGDME)-based electrolyte for lithium metal battery // J. Power Sources. – 2015. – V. 299. – P. 460-464.

137. Richardson P.M., Voice A.M., Ward I.M. NMR self diffusion and relaxation time measurements for poly (vinylidene fluoride) (PVDF) based polymer gel electrolytes containing LiBF₄ and propylene carbonate // Polymer. – 2016. – V. 97. – P. 69-79.

138. Daigle J.-C., Arnold A.A., Vijn A., Zaghib K. Solid-State NMR Study of New Copolymers as Solid Polymer Electrolytes // Magnetochemistry. – 2018. – V. 4. – № 13. – P. 1-8. DOI:10.3390/magnetochemistry4010013

139. Munoz S., Greenbaum S. Review of Recent Nuclear Magnetic Resonance Studies of Ion Transport in Polymer Electrolytes // Membranes. – 2018. – V. 8. – P. 120. DOI:10.3390/membranes8040120

140. Wieczorek W., Siekierski M. Composite Polymeric Electrolytes // Nanocomposites: Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies (Electronic Materials: Science & Technology, 10) / ed. by Ph. Knauth, J. Schoonman. – New York: Springer, 2008. – P. 1–70.

141. Ярмоленко О.В. Нанокompозитные полимерные электролиты // Наноструктурированные материалы для запасания и преобразования энергии. Под ред. Разумова В.Ф., Ключева М.В. Иваново: Изд-во Иван. гос. ун-та. – 2009. – С. 177-204.

142. Wieczorek W. Detailed studies on the fillers modification and their influence on composite, poly(oxyethylene)-based polymeric electrolytes // Mater. Sci. Eng. B. – 1992. – V. 15. – P. 108.

143. Gang W., Roos J., Brinkmann D., Capuano F., Croce F., Scrosati B. Comparison of NMR and conductivity in (PEP)₈LiClO₄+ γ -LiAlO₂// Solid State Ionics. – 1993. – V. 53. – P. 1102.

-
144. Nagasubramanian G., Attia A.I., Halpert G., Pelled E. Composite Solid Electrolyte for Li Battery Applications // *Solid State Ionics*. – 1993. – V. 67. – P. 51.
145. Croce F., Curini R., Martinelli A., Persi L., Ronci F., Scrosati B., Caminiti R. Physical and chemical properties of nanocomposite polymer electrolytes // *J. Phys. Chem.B*. – 1999. – V. 103. – P. 10632. DOI: 10.1021/JP992307U.
146. Stephan A. M., Nahm K.S. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – P. 5952-5964. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.069.
147. Croce F, Persi L, Ronci F, Scrosati B. Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – P. 47-52.
148. Bo L., Zhang X., Luo Z., Saboori T., Dehghan M., Ghasemizadeh M., Karimi-Maleh H., Alagumalai A., Mahian O. An Overview of the Applications of Ionic Fluids and Deep Eutectic Solvents Enhanced by Nanoparticles // *J. Therm. Anal. Calorim*. – 2022. – V. 147. – P. 7589.
149. Del Bosque A., Muñoz B.K., Sánchez M., Ureña A. Thermomechanically Robust Ceramic/Polymer Nanocomposites Modified with Ionic Liquid for Hybrid Polymer Electrolyte Applications // *ACS Appl. Energy Mater*. – 2022. – V. 5. – P. 4247-4258. doi: 10.1021/acsaem.1c03836.
150. Dutta B., Deb D., Bhattacharya S. Nanoparticle Hybrid Electrolytes for Secondary Charge Storage Devices: Physicochemical and Electrochemical Studies // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – P. 4081. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2017.08.065.
151. Verma Y.L., Tripathi A.K., Singh V.K., Balo L., Gupta H., Singh S.K., Singh R.K. Preparation and properties of titania based ionogels synthesized using ionic liquid 1-ethyl-3-methyl imidazolium thiocyanate // *Mater. Sci. and Eng. B*. – 2017. – V. 220. – P. 37–43. – DOI 10.1016/j.mseb.2017.03.010.
152. Lin D. C., Liu W., Liu Y. Y., Lee H. R., Hsu P. C., Liu K., Cui Y. High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte via in situ synthesis of

monodispersed SiO₂ nanospheres in poly(ethylene oxide) // Nano Lett. – 2016. – V. 16. – P. 459–465. – DOI 10.1021/acs.nanolett.5b04117.

153. Liu S., Imanishi N., Zhang T., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O., Yang J. Effect of nanosilica filler in polymer electrolyte on Li dendrite formation in Li/poly(ethylene oxide)–Li(CF₃SO₂)₂N/Li // J. Power Sources. – 2010. – V. 195, No. 19. – P. 6847–6853. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2010.04.027.

154. Deka M., Kumar A. Electrical and electrochemical studies of poly(vinylidene fluoride)–clay nanocomposite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries // J. Power Sources. – 2011. – V. 196, No. 3. – P. 1358–1364. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2010.09.035.

155. Shin W.K., Cho J., Kannan A.G., Lee Y.S., Kim D.W. Cross-linked composite gel polymer electrolyte using mesoporous methacrylate-functionalized SiO₂ nanoparticles for lithium-ion polymer batteries // Sci. Rep. – 2016. – V. 6. – P. 26332. – DOI: 10.1038/srep26332.

156. Zhou D., Liu R., He Y.B., Li F., Liu M., Li B., Yang Q. H., Cai Q., Kang F. SiO₂ hollow nanosphere-based composite solid electrolyte for lithium metal batteries to suppress lithium dendrite growth and enhance cycle life // Adv. Energy Mater. – 2016. – V. 6. – P. 1502214.

157. Scrosati B., Croce F., Persi L. Impedance spectroscopy study of PEG-based nanocomposite polymer electrolytes// J. Electrochem. Soc. – 2000. – V.147. – P. 1718.

158. Uzunoglu G. Y. PEGDA-based nanocomposite gel polymer electrolytes with hydroxylated h-BN nanosheets enabling fast ion transport and high-voltage stability for lithium metal batteries // Ionics. – 2026. – V. 32. – P. 7287–7303. – DOI 10.1007/s11581-026-07210-x.

159. Zhang Y., Wu X., Peng S. A solid composite electrolyte poly(PEGDA-co-AN)/LiTFSI/nano-SiO₂ with high conductivity and high entropy structure and its Li⁺ transport behavior // Polym Bull. – 2025. – V. 82. – P. 437–454.

160 Khataee A., Mansoori G.A. Nanostructured titanium dioxide materials: properties, preparation and applications // World scientific publishing: Hackensack, NJ, USA. – 2011, p. 204.

-
161. Serga V., Burve R., Krumina A., Pankratova V., Popov A.I., Pankratov V. Study of phase composition, photocatalytic activity, and photoluminescence of TiO_2 with Eu additive produced by the extraction-pyrolytic method // *J. Mater. Res. Technol.* – 2021. – V. 13. – P. 2350-2360.
162. Dorosheva I.B., Adiyak E.V., Valeeva A.A., Rempel A.A. Synthesis of Nonstoichiometric Titanium Dioxide in the Hydrogen Flow // *AIP Conf. Proc.* – 2019. – V. 2174. – P. 020019.
163. Jiang X., Manawan M., Feng T., Qian R., Zhao T., Zhou G., Kong F., Wang Q., Dai S., Pan J.H. Anatase and Rutile in Evonik Aeroxide P25: Heterojunctioned or Individual Nanoparticles? // *Catal. Today.* – 2018. – V. 300. – P. 12–17. – DOI 10.1016/j.cattod.2017.06.010.
164. Zhou L., Wu N., Cao Q., Jing B., Wang X., Wang Q., Kuang H. (2013) A novel electrospun PVDF/PMMA gel polymer electrolyte with in situ TiO_2 for Li-ion batteries // *Solid State Ionics.* – 2013. – V. 249. – P. 93–97.
165. Pan X., Yang P., Guo Y., Zhao K., Xi B., Lin F., Xiong S. Electrochemical and nanomechanical properties of TiO_2 ceramic filler Li-ion composite gel polymer electrolytes for Li metal batteries // *Adv. Mater. Interfaces.* – 2021. – V. 8. № 16. – P. 2100669.
166. Tsebriienko T., Popov A.I. Effect of Poly(Titanium Oxide) on the viscoelastic and thermophysical properties of interpenetrating polymer networks // *Crystals.* – 2021. – V. 11. – P. 794. – DOI: 10.3390/cryst11070794.
167. Булычев Н.А., Кистерев Э.В. X Международная научно-техническая конференция «Наука и образование-2010», Мурманск, 5-12 апреля 2010 г., с. 358.
168. Shim S.E., Ghose S., Isayev A.I. Formation of bubbles during ultrasonic treatment of cured poly (dimethyl siloxane) // *Polymer.* – 2002. – V. 43. – P. 5535.
169. Bhanvase B.A., Sonawane S.H. Ultrasound assisted in situ emulsion polymerization for polymer nanocomposite: a review // *Chem. Eng. and Proc.* – 2014. – V. 85. – P. 86–107. – DOI 10.1016/j.cep.2014.08.007.
170. Wan J., Wan M., Hou X., Vangosa F.B., Bresser D., Li J., Paillard E. Combining ternary, ionic liquid-based, polymer electrolytes with a single-ion

conducting polymer based interlayer for lithium metal batteries // *Energy Mater.* – 2024. – V. 4. – P. 400074. – DOI 10.20517/energymater.2024.50.

171. Ma X., Yu J., Hu Y., Texter J., Yan F. Ionic liquid/poly(ionic liquid)-based electrolytes for lithium batteries // *Ind. Chem. Mater.* – 2023. – V. 1, No. 1. – P. 39–59. – DOI 10.1039/d2im00051b.

172. Dong K., Liu X., Dong H., Zhang X. and Zhang S., Multiscale Studies on Ionic Liquids // *Chem. Rev.* – 2017. – V. 117, No. 10. – P. 6636–6695. – DOI 10.1021/acs.chemrev.6b00776.

173. Qiao Y., Ma W., Theyssen N., Chen C., Hou Z. Temperature-responsive ionic liquids: fundamental behaviors and catalytic applications // *Chem. Rev.* – 2017. – V. 117, No. 10. – P. 6881–6928. – DOI 10.1021/acs.chemrev.6b00652.

174. Pei Y., Zhang Y., Ma J., Fan M., Zhang S., Wang J. Ionic liquids for advanced materials // *Mater. Today Nano.* – 2022. – V. 17. – P. 100159. – DOI 10.1016/j.mtnano.2021.100159.

175. Watanabe, M., Thomas, M.L., Zhang, S., Ueno, K., Yasuda, T., Dokko, K. Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices // *Chem. Rev.* – 2017. – V. 117. – P. 7190.

176. Yu L., Chen G.Z. Ionic Liquid-Based Electrolytes for Supercapacitor and Supercapattery // *Front. Chem.* – 2019. – V. 7. – P. 272.

177. Yoo J. Ionic liquid for high voltage supercapacitor // *Supercapacitors — Theoretical and Practical Solutions.* – 2018. – DOI: 10.5772/intechopen.73053.

178. Gupta H., Singh R.K. Chapter 5. Ionic Liquid-Based Gel Polymer Electrolytes for Application in Rechargeable Lithium Batteries / Haider S, Haider A, Khodaei M, Chen L, editors. *Energy Storage Battery Systems – Fundamentals and Applications* [Internet]. Intech Open, 2021. ISBN 978-1-83962-907-5. DOI: 10.5772/intechopen.93397

179. Qi H., Ren Y., Guo S., Wang Y., Li S., Hu Y., Yan F. High-voltage resistant ionic liquids for lithium-ion batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – V. 12. – P. 591. – DOI: 10.1021/acsami.9b16786

180. Fabre E., Murshed S.M.S. A review of the thermophysical properties and potential of ionic liquids for thermal applications // *J. Mater. Chem. A.* – 2021. – V. 9. – P. 15861-15879.

181. Hayes R., Warr G.G., Atkin R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – P. 6357–6426.

182. Cheng Y., Zhang L., Xu S., Zhang H., Ren B., Li T., Zhang S. Ionic liquid functionalized electrospun gel polymer electrolyte for use in a high—performance lithium metal battery // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – V. 6. – P. 18479–18487. – doi: 10.1039/C8TA06338A.

183. Sun P., Liao Y., Xie H., Chen T., Rao M., Li W. Poly(methyl methacrylate acrylonitrile ethyl acrylate) terpolymer based gel electrolyte for LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode of high voltage lithium ion battery // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 269. – P. 299-307.

184. Ueki T., Watanabe M. Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges, and Opportunities // *Macromolecules.* – 2008. – V. 41. – № 11. – P. 3739-3749.

185. Chen H., He P., Li M., Wen Y., Wang Y., Qiu J., Cao G., Zhao P., Zhang S., Ming H. Enabling stable cycling of 4.6 V high-voltage LiCoO₂ with an in situ-modified PEGDA-based quasi-solid electrolyte // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2022. – V. 5. – № 4. – P. 5170–5181.

186. Correia D.M., Fernandes L.C., Martins P.M., García-Astrain C., Costa C.M., Reguera J., Lanceros-Méndez S. Ionic liquid–polymer composites: a new platform for multifunctional applications // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. V. 30. – P. 1909736. – DOI:10.1002/adfm.201909736.

187. Tripathi A.K. Ionic liquid–based solid electrolytes (ionogels) for application in rechargeable lithium battery // *Mater. Today Energy.* – 2021. – V. 20. – P. 100643. – DOI: 10.1016/j.mtener.2021.100643.

188. Tang S., Zhao H. Glymes as versatile solvents for chemical reactions and processes: from the laboratory to industry // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4 – P. 11251. – DOI: 10.1039/C3RA47191H.

189. Nachaki E. O., Kuroda D. G. Transitioning from regular electrolytes to solvate ionic liquids to high-concentration electrolytes: changes in transport properties and ionic speciation // *J. Phys. Chem. C.* – 2024. – V. 128. – № 28. – P. 11522–11533. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c02248.

190. Quartarone E., Davino S., Lufrano E., Coppola L., Simari C., Nicotera I. Ions dynamics and diffusion in self-healing chemical gel electrolytes for Li-ion batteries // *ChemElectroChem.* – 2023. – V. 10. – P. e202201148. – DOI: 10.1002/celec.202201148.

191. Richardson P. M., Voice A. M., Ward I. M. NMR Self Diffusion and Relaxation Time Measurements for Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) Based Polymer Gel Electrolytes Containing LiBF₄ and Propylene Carbonate // *Polymer.* – 2016. – V. 97. – P. 69. – DOI: 10.1016/j.polymer.2016.03.074.

192. Garaga M.N., Jayakody N., Fraenza C.C., Itin B., Greenbauma S. Molecular-level insights into structure and dynamics in ionic liquids and polymer gel electrolytes // *J. Molecular Liquids.* – 2021. – V. 329. – P. 115454.

193. Gouverneur M., Kopp J., Wüllen van L., Schönhoff M. Direct determination of ionic transference numbers in ionic liquids by electrophoretic NMR // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 30680-30686. – DOI: 10.1039/C5CP05753A.

194. Chen N., Zhang H., Li L., Chen R., Guo S. Ionogel electrolytes for high-performance lithium batteries: a review // *Adv. Energy Mater.* – 2018. – V. 8. – P. 1702675. – DOI: 10.1002/aenm.201702675.

195. Qiu C., Li Z., Pan J., Hong Y., Li J., Lin Y., Shi K., Liu Q. Designing Stable Electrode Interfaces from a Pyrrolidine-Based Electrolyte for Improving LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Batteries // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2022. – V. 61. – P. 14173–14180. – DOI: 10.1021/acs.iecr.2c02541.

196 Li M., Liao Y., Liu Q., Xu J., Sun P., Shi H., Li W. Application of the Imidazolium Ionic Liquid Based Nano-Particle Decorated Gel Polymer Electrolyte for High Safety Lithium Ion Battery // *Electrochim. Acta.* – 2018. – V. 284. – P. 188.

-
197. Mishra K., Devi N., Siwal S. S., Zhang Q., Alsanie W. F., Scarpa F., Thakur V. K. Ionic Liquid-Based Polymer Nanocomposites for Sensors, Energy, Biomedicine, and Environmental Applications: Roadmap to the Future // *Adv. Sci.* – 2022. – V. 9. – P. 2202187. – DOI: 10.1002/advs.202202187.
198. SaiPrasanna C.M., Austin Suthanthiraraj S. PVC/PEMA-based Blended Nanocomposite Gel Polymer Electrolytes Plasticized with Room Temperature Ionic Liquid and Dispersed with Nano-ZrO₂ for Zinc Ion Batteries // *Polym. Compos.* – 2019. – V. 40. – P. 3402–3411.
199. Singh S., Arora N., Paul K., Kumar R., Kumar R. FTIR and Rheological Studies of PMMA-Based Nano-Dispersed Gel Polymer Electrolytes Incorporated with LiBF₄ and SiO₂ // *Ionics.* – 2019. – V. 25. – P. 1495–1503.
200. Yuuki T., Konosu Y., Ashizawa M., Iwahashi T., Ouchi Y., Tominaga Y., Ooyabu R., Matsumoto H., Matsumoto H. Ionic Liquid-Based Electrolytes Containing Surface-Functionalized Inorganic Nanofibers for Quasisolid Lithium Batteries // *ACS Omega.* – 2017. – V. 2 (3). – P. 835–841.
201. Chaurasia S. K., Chandra A. Organic-Inorganic Hybrid Electrolytes by in-Situ Dispersion of Silica Nanospheres in Polymer Matrix // *Solid State Ionics.* – 2017. – V. 307. – P. 35–43.
202. Feng Q., Yang J., Yu Y., Tian, F., Zhang B., Feng M., Wang S. The Ionic Conductivity, Mechanical Performance and Morphology of Two-Phase Structural Electrolytes Based on Polyethylene Glycol, Epoxy Resin and Nano-Silica // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2017. – V. 219. – P. 37–44.
203. Khurana S., Negi S., Chandra A. Effect of Surface Modification of Dispersoid on Hybrid Polymer Electrolyte // *Polym. Test.* – 2021. – V. 96. – P. 107118.
204. Mishra H.K., Rai, D.K. Studies on Ionic Liquid Based Nanocomposite Gel Polymer Electrolyte and Its Application in Sodium Battery // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2021. – V. 267. – P. 115098. – DOI 10.1016/j.mseb.2021.115098.
205. Chen N., Xing Y., Wang L., Liu F., Li L., Chen R., Wu F., Guo S. “Tai Chi” Philosophy Driven Rigid-Flexible Hybrid Ionogel Electrolyte for High-

Performance Lithium Battery // Nano Energy. – 2018. – V. 47. – P. 35–42. – DOI 10.1016/j.nanoen.2018.02.036.

206. Pignanelli F., Romero M., Castiglioni J., Faccio R., Mombrú A. W. Novel Synergistic in Situ Synthesis of Lithium-Ion Poly (Ethylene Citrate)-TiO₂ Nanocomposites as Promising Fluorine-Free Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries // J. Phys. Chem. Solids. – 2019. – V. 135. – P. 109082. – DOI 10.1016/j.jpcs.2019.109082.

207. Li S., Jiang H., Tang T., Nie Y., Zhang Z., Zhou Q. Improved Electrochemical and Mechanical Performance of Epoxy Based Electrolytes Doped with Mesoporous TiO₂ // Mater. Chem. Phys. – 2018. – V. 205. – P. 23–28. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2017.10.075.

208. Pradeepa P., Sowmya G., Edwinraj S., Fareetha Begum G., Ramesh Prabhu M. Influence of Al₂O₃ on the Structure and Electrochemical Properties of PVAc/PMMA Based Blend Composite Polymer Electrolytes // Mater. Today: Proc. – 2016. – V. 3, No. 6. – P. 2187–2196. – DOI 10.1016/j.matpr.2016.04.125.

209. Dong C., He G., Li H., Zhao R., Han Y., Deng Y. Antifouling enhancement of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane by adding Mg(OH)₂ nanoparticles // J. Membr. Sci. – 2012. – V. 387-388. – P. 40-47.

210. Li X., Lu X. Morphology of polyvinylidene fluoride and its blend in thermally induced phase separation process // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – V. 101. – P. 2944-2952.

211. He Z., Alexandridis P. Nanoparticles in ionic liquids: Interactions and organization // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17. – P. 18238-18261.

212. Zhao M., Li N., Zheng L., Li G., Yu L. Microstructures of ionic liquid microemulsions // J. Dispersion Sci. Technol. – 2008. – V. 29. – P. 1103–1105.

213. Riedl J. C., Akhavan Kazemi M. A., Cousin F., Dubois E., Fantini S., Lo S., Perzynski R., Peyre V. Colloidal dispersions of oxide nanoparticles in ionic liquids: elucidating the key parameters // Nanoscale Adv. – 2020. – V. 2. – P. 1560–1572. – DOI: 10.1039/c9na00564a.

-
214. Gao J., Ndong R. S., Shiflett M. B., Wagner N. J. Creating Nanoparticle Stability in Ionic Liquid [C₄mim][BF₄] by Inducing Solvation Layering // ACS Nano. – 2015. – V. 9 (3). – P. 3243–3253. – DOI: 10.1021/acsnano.5b00354.
215. Stokes J.R., Frith W.J. Rheology of gelling and yielding soft matter systems // Soft Matter. – 2008. – V. 4. – P.1133-1140.
216. Dupont J. From Molten Salts to Ionic Liquids: A “Nano” Journey // Acc. Chem. Res. – 2011. – V. 44. – P.1223–1231.
217. Chen S.M., Zhang S.J., Liu X.M., Wang J.Q., Wang J.J., Dong K., Sun J., Xu B.H. Ionic liquid clusters: Structure, formation mechanism, and effect on the behavior of ionic liquids (Review) // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – P. 5893–5906.
218. Dong K., Zhang S.J. Hydrogen bonds: a structural insight into ionic liquids // Chem. – Eur. J. – 2012. – V. 18. – P. 2748–2761.
219. Chang H.C., Hung T.C., Chang S.C., Jiang J.C., Lin S.H. Interactions of Silica Nanoparticles and Ionic Liquids Probed by High Pressure Vibrational Spectroscopy // J. Phys. Chem, C. – 2011. – V. 115. – P. 11962–11967.
220. Richter K., Birkner A., Mudring A.V. Stability and growth behavior of transition metal nanoparticles in ionic liquids prepared by thermal evaporation: how stable are they really? // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13. – P. 7105–7110.
221. Podgorsek A., Pensado A., Santini C., Gomes M., Padua A. Interaction energies of ionic liquids with metallic nanoparticles: solvation and stabilization effects // J. Phys. Chem, C. – 2013. – V. 117. – P. 3537–3547.
222. Green M.G., Lee S., Firestone M.A. The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials // J. Macromol. Sci. Polym. Rev. – 2009. – V. 49. – P. 339–360.
223. Hunt P.A. The simulation of imidazolium-based ionic liquids // Mol. Simul. – 2006. – V. 32. – P. 1–10.

224. Dougherty R.C. Temperature and pressure dependence of hydrogen bond strength: A perturbation molecular orbital approach // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109. – P. 7372–7378.

225. Russina O., Triolo A., Gontrani L., Caminiti R. Mesoscopic structural heterogeneities in room-temperature ionic liquids // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – V. 3. – P. 27–33.

226. Russina O., Triolo A. New experimental evidence supporting the mesoscopic segregation model in room temperature ionic liquids // *Faraday Discuss.* – 2012. – V. 154. – P. 97–109.

227. Ueno K., Inaba A., Ueki T., Kondoh M., Watanabe M. Thermosensitive, soft glassy and structural colored colloidal array in ionic liquid: colloidal glass to gel transition // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – P. 18031–18038.

228. Liu Y., Wu G., Fu H., Jiang Z., Chen S., Sha M. Immobilization and melting point depression of imidazolium ionic liquids on the surface of nano-SiO_x particles // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 3190–3194.

229. Agafonova A. V., Grishina E. P. Nanocomposites of inorganic oxides with ionic liquids. Synthesis, properties, application (Review) // *Russ. J. Inorganic Chem* – 2019. – V. 64. – P. 1641–1648. – DOI: 10.1134/S0036023619130023.

230. Rosen M.J., Kunjappu J.T. Surfactants and interfacial phenomena // Wiley. – 2012. Print ISBN:9780470541944 (Online ISBN:9781118228920). – DOI:10.1002/9781118228920.

231. Farooq S., Razzaq H., Razzaque S., Khan B.A., Qaisar S. Structural and physical impacts of nanofillers in ionogels: A comprehensive overview // *Polymer Composites*. – 2019. – V. 40. – №. S1. – P. E11-E23. – DOI: 10.1002/pc.25071.

232. Boaretto N., Meabe L., Martinez-Ibañez M., Armand M., Zhang H. Review—polymer electrolytes for rechargeable batteries: from nanocomposite to nanohybrid // *J. Electrochem. Soc.* – 2020. – V. 167. – P. 070524. – DOI: 10.1149/1945-7111/ab7221.

233. Das S., Ghosh A. Solid polymer electrolyte based on PVDF—HFP and ionic liquid embedded with TiO₂ nanoparticle for electric double layer capacitor

(EDLC) application // J. Electrochem. Soc. – 2017. – V. 164. – P. F1348–F1353. – DOI: 10.1149/2.0561713jes.

234. Bose P., Deb D., Bhattacharya S. Lithium-Polymer Battery with Ionic Liquid Tethered Nanoparticles Incorporated P(VDF—HFP) Nanocomposite Gel Polymer Electrolyte // Electrochim. Acta. – 2019. – V. 319. – P. 753–765.

235. Kataria S., Verma Y. L., Gupta H., Singh S. K., Srivastava N., Dhar R., Singh R. K. Ionic Liquid Mediated Nano-Composite Polymer Gel Electrolyte For Rechargeable Battery Application // Polymer-Plastics Technology and Materials. – 2020. – V. 59 (9). – P.952-958. – DOI: 10.1080/25740881.2019.1708102.

236. Yang G., Song Y., Wang Q., Zhang L., Deng L. Review of Ionic Liquids Containing, Polymer/Inorganic Hybrid Electrolytes for Lithium Metal Batteries // Mater. Des. – 2020. – V. 190. – P. 108563.

237. Wu J.-Y., Ling S.-G., Yang Q., Li H., Xu X.-X., Chen L.-Q. Forming solid electrolyte interphase in situ in an ionic conducting $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ - polypropylene (PP) based separator for Li-ion batteries // Chin. Phys. B. – 2016. – V. 25. – P. A078204.

238. Gao H., Xue L., Xin S., Park K., Goodenough J.B. A plastic-crystal electrolyte interphase for all-solid-state sodium batteries // Angew. Chem. Int. Ed. – 2017. – V. 56. – P. 5541–5545. – DOI 10.1002/ange.201702003.

239. Basile A., Bhatt A., O'Mullane A. Stabilizing lithium metal using ionic liquids for long-lived batteries // Nat. Commun. – 2016. – V. 7. – Art. No. 11794. – DOI 10.1038/ncomms11794.

240. Budi A., Basile A., Opletal G., Hollenkamp A.F., Best A.S., Rees R.J., Bhatt A.I., O'Mullane A.P., Russo S.P. Study of the initial stage of solid electrolyte interphase formation upon chemical reaction of lithium metal and N-methyl-N-propylpyrrolidiniumbis(fluorosulfonyl)imide // J. Phys. Chem. C. – 2012. – V. 116. – P. 19789–19796. – DOI 10.1021/jp305369q.

241. Eshetu G. G., Diemant T., Grugeon S., Behm R. J., Laruelle S., Armand M., Passerini S. In-Depth Interfacial Chemistry and Reactivity Focused Investigation

of Lithium–Imide- and Lithium–Imidazole-Based Electrolytes // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – V. 8. – P. 16087–16098. – DOI 10.1021/acsami.6b04406.

242. Brinkkotter M., Lozinskaya E.I., Ponkratov D.O., Vlasov P.S., Rosenwinkel M.P., Malyshkina I.A., Vygodskii Y., Shaplov A.S., Schonhoff M. Influence of anion structure on ion dynamics in polymer gel electrolytes composed of poly(ionic liquid), ionic liquid and Li salt // Electrochim. Acta. – 2017. – V. 237. – P. 237. – DOI 10.1016/j.electacta.2017.03.219.

243. Ram Prasanth S., Prasannavenkadesan V., Katiyar V. Achalkumar A.S. Polymer electrolytes: evolution, challenges, and future directions for lithium-ion batteries // RSC Appl. Polym. – 2025. – V. 3. – P. 499–531.

244. Dunn J., Slattey M., Kendall A., Ambrose H., Shen S. Circularity of Lithium-Ion Battery Materials in Electric Vehicles // Environ. Sci. Technol. – 2021. – V. 55, No. 8. – P. 5189–5198. – DOI 10.1021/acs.est.0c07030.

245. Nitta N., Wu F., TaeLee J., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future // Mater. Today. – 2015. – V. 18, No. 5. – P. 252-264.

246. Voropaeva D.Yu., Safronova E.Yu., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. Recent progress in lithium-ion and lithium metal batteries // Mendeleev Commun. – 2022 – V. 32. – P. 287–297. – DOI: 10.1016/j.mencom.2022.05.001.

247. Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Nanomaterials for lithium-ion batteries and hydrogen energy // Pure Appl. Chem. – 2017. – V. 89, No. 8. – P. 1185–1194. – DOI 10.1515/pac-2016-1204.

248. Li Y., Wang L., Zhang K., Liang F., Yao Y., Kong L. High performance of LiFePO₄ with nitrogen and phosphorus dual-doped carbon layer for lithium-ion batteries // J. Alloys Compd. – 2022. – V. 890. – P. 161617. – DOI 10.1016/j.jallcom.2021.161617.

249. Sakano K., Igarashi Y., Imai H., Miyakawa S., Saito T., Takayanagi Y., Nishiyama K., Oaki Y. Performance predictors for organic cathodes of lithium-ion battery // ACS Appl. Energy Mater. – 2022. – V. 5 (2). – P. 2074–2082. – DOI: 10.1021/acsaem.1c03612.

250 Lyu H., Sun X.-G., Dai S. Organic cathode materials for lithium-ion batteries: past, present, and future // *Adv. Energy Sustainability Res.* – 2021. – V. 2. – P. 2000044 DOI: 10.1002/aesr.202000044.

251. Lu Y., Ni Y., Chen J. Reliable organic carbonyl electrode materials enabled by electrolyte and interfacial chemistry regulation // *Acc. Chem. Res.* – 2024. – V. 57 (3). – P. 375–385. – DOI: 10.1021/acs.accounts.3c00687.

252. Yudina A.V., Baymuratova G.R., Mumyatov A.V., Tulibaeva G.Z., Kabachkov E.N., Troshin P.A., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. Addition of SiO₂ to the operation of a polyimide cathode in a sodium battery // *Mendeleev Commun.* – 2022. – V. 32. – P. 655–657. – DOI: 10.1016/j.mencom.2022.09.029.

253. Baskoro F., Sharma S.U., Lammiduk Lubis A., Yen H.-J. Recent advances in p-type polymeric electrode materials towards high-voltage 4.0 V-class organic lithium-ion batteries, (Review Article) // *J. Mater. Chem. A.* – 2025. – V. 13. – P. 1552-1589. – DOI: 10.1039/D4TA06028H.

254. Dantas R., Ribeiro C., Souto M. Organic electrodes based on redox-active covalent organic frameworks for lithium batteries // *Chem. Commun.* – 2024. – V. 60. – P. 138-149. – DOI: 10.1039/D3CC04322C.

255. Tobaldi D.M., Pullar R.C., Seabra M.P., Labrincha J.A. Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide TiO₂ P25 // *Mater. Lett.* – 2014. – V. 122. – P. 345–347. – DOI 10.1016/j.matlet.2014.02.055.

256. Розенберг Б.А., Богданова Л.М., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Сурков Н.Ф., Эстрина Г.А., Эстрин Я.И. Синтез новых полиэфирди(мет)акрилатов на основе гидроксиалкил(мет)акрилатов // *Высокомолек. соедин. А.* – 2005. – Т. 47. – № 6. – С. 952-960.

257. Эстрина Г.А., Комаров Б.А., Эстрин Я.И., Розенберг Б.А. Хроматографическое исследование анионной олигомеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов // *Высокомолек. соедин. А.* – 2004. – Т. 46. – № 6. – С. 207-216.

258. Suh K.-J., Hong Y.-S., Skirda V.D., Volkov V.I., Lee C.-Y.J., Lee C.-H. Water Self-Diffusion Behavior in Yeast Cells Studied by Pulsed Field Gradient NMR // *Biophys. Chem.* – 2003. – V. 104. – P. 121–130.

259. Hayamizu K., Aihara Y. Ion and Solvent Diffusion and Ion Conduction of PC-DEC and PC-DME Binary Solvent Electrolytes of $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ // *Electrochim. Acta.* – 2004. – V. 49. – P. 3397–3402. – DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.007

260. 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.

261. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

262. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. Compact Effective Potentials and Efficient Shared-exponent Basis Sets for the First- and Second-row Atoms // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 81. – P. 6026–6033.

263. Laikov D.N. A new parametrizable model of molecular electronic structure // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135. – P. 134120. – DOI: 10.1063/1.3646498.

264. Laikov D.N. Fast Evaluation of Density Functional Exchange-Correlation Terms Using the Expansion of the Electron Density in Auxiliary Basis Sets // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 281. – P. 151–156.

265. Курмаз С.В., Грачев В.П., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. // *Высокомолек. соедин., А.* – 2007. – Т. 49. № 8. – С. 1480.

266. Yudina A.V., Berezin M.P., Baymuratova G.R., Shuvalova N.I., Yarmolenko O.V. Specific Features of the Synthesis and the Physicochemical Properties of Nanocomposite Polymer Electrolytes Based on Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate with the Introduction of SiO_2 // *Russ. Chem. Bull.* – 2017. – V. 66. – P. 1278–1283.

267. Slesarenko A.A., Yakuschenko I.K., Ramezankhani V., Sivasankaran V., Romanyuk O., Mumyatov A.V., Zhidkov I., Tsarev S., Kurmaev E.Z., Shestakov A.F.

et al. New Tetraazapentacene-Based Redox-Active Material as a Promising High-Capacity Organic Cathode for Lithium and Potassium Batteries // J. Power Sources. – 2019. – V. 435. – P. 226724. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226724.

268. Strakhov A.V., Pushkareva Z.V. Heterocyclic N-oxides. IX. Preparation and properties of some heterocyclic N-oxides with condensed rings // Trudy Ural'skogo Politekhnicheskogo Instituta im. S. M. Kirova. – 1960. – No. 94. – P. 34-44.

269. Kapaev R.R., Obrezkov F.A., Stevenson K.J., Troshin P.A. Metal-ion batteries meet supercapacitors: high capacity and high rate capability rechargeable batteries with organic cathodes and Na/K alloy anode // Chem. Commun. – 2019. – V. 55, No. 79. – P. 11748–11751. – DOI 10.1039/C9CC05745E.

270. Королев Г.В., Бубнова М.Л. Синтез, свойства и практическое применение гиперразветвленных полимеров // Высокомолек. соедин., С. – 2007. – Т. 49, № 7. – С. 1357–1364.

271. Itoh T., Ichikawa Y., Hirata N., Uno T., Kubo M., Yamamoto O. Effect of branching in base polymer on ionic conductivity in hyperbranched polymer electrolytes // Solid State Ionics. – 2002. – V. 150. – №. 3-4. – P. 337-345. – DOI 10.1016/S0167-2738(02)00535-0.

272. Itoh T., Gotoh S., Horii S., Hashimoto S., Uno T., Kubo M., Fujinami T., Yamamoto O. Polymer electrolytes based on hyperbranched polymer with cross-linkable groups at the terminals // J. Power Sources. – 2005. – V. 146, No. 1–2. – P. 371–376. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2005.03.039

273. Itoh T., Gotoh S., Uno T., Kubo M. Properties of the cross-linked composite polymer electrolytes using hyperbranched polymer with terminal acryloyl groups // J. Power Sources. – 2007. – V. 174, No. 2. – P. 1167–1170. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2007.06.032

274. Wang F.M., Wu H.C., Cheng C.S., Huang C.L., Yang C.R. High ionic transfer of a hyperbranched-network gel copolymer electrolyte for potential electric vehicle (EV) application // Electrochim. Acta. – 2009. – V. 54. № 14. – P. 3788-3793. – DOI 10.1016/j.electacta.2009.01.072.

275. 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 литий проводящие гель-электролиты, содержащие сверхразветвленный полимер // Электрохимия. – 2013. – Т.49. – №3. – С. 281-287.

276. Ярмоленко О.В., Хатмуллина К.Г., Курмаз С.В., Грачев В.П., Ефимов О.Н., Гусев А.Л. Исследование электрохимических свойств электрохромной системы полианилин/гель-электролит на основе сшитого сверхразветвленного полимера // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – №14(136). – С.76-82.

277. Курмаз С.В., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Бубнова М.Л., Ожиганов В.В. Влияние сополимеров разветвленного строения на кинетику полимеризации ММА, структуру и свойства образующихся полимеров // Высокомолек. соедин., А. – 2008. – Т. 50. №10. – С.1758.

278. Под ред. Р.М. Бойера. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968. С. 305, 57.

279. Иржак В. И., Королев Г. В., Соловьев М. Е. Межмолекулярное взаимодействие в полимерах и модель физической сетки //Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – №. 2. – С. 179-200.

280. Ярмоленко О.В., Хатмуллина К.Г. Полимерные электролиты для литиевых источников тока: современное состояние и перспективы развития // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 3. – С. 59-76.

281. Иржак В.И., Розенберг Б.А. Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука. – 1979. – С. 248.

282. Hiemenz P.C. Polymer chemistry: the basic concepts. Basel, NY. – 1984. – P. 738.

283. Хатмуллина К.Г., Ярмоленко О.В., Богданова Л.М. Полиэфирдиакрилаты, как основа новых твердых полимерных электролитов // Сборник статей «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола, Россия. – 2009. – Вып. XVI, Ч. 1. – С. 244.

284. Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н. Влияние дибензо-18-краун-6 на поведение границы полимерный электролит – литиевый анод // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – №5. – С. 646-650.

285. Баскакова Ю.В., Ярмоленко О.В., Шувалова Н.И., Тулибаева Г.З., Ефимов О.Н. Влияние 15-краун-5 на сопротивление переноса заряда на границе полимерный электролит – модифицированный Li-электрод // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 9. – С. 1055-1059.

286. Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В., Шестаков А.Ф. Изменение состава сольватной оболочки ионов лития в гамма-бутиролактоне при добавлении 15-краун-5 по данным квантово-химического моделирования // Известия АН. Сер. Химия. – 2009. – № 8. – С. 1542-1550.

287. Yarmolenko O.V., Khatmullina K.G., Tulibaeva G.Z., Bogdanova L.M., Shestakov A.F. Towards the mechanism of Li^+ ion transfer in the net solid polymer electrolyte based on polyethylene glycol diacrylate– LiClO_4 // J. Solid State Electrochem. – 2012. – V. 16. – № 10. – P. 3371-3381.

288. Ишмухаметова К.Г., Ярмоленко О.В., Богданова Л.М., Розенберг Б.А., Ефимов О.Н. Новые твердые полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата для литиевых источников тока // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 594-599.

289. 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.

290. Хатмуллина К.Г., Маринин А.А. // Всероссийская Конференция с элементами научной школы для молодых ученых «Структура и динамика молекулярных систем». Казань, Россия. – 2009. – С. 50.

291. Хатмуллина К.Г., Маринин А.А. // 52-я научная конференция МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук». Долгопрудный, Россия. – 2009. – С. 139.

292. Маринин А.А., Хатмуллина К.Г., Волков В.И., Ярмоленко О.В., Забродин В.А. Исследование структуры полимерных электролитов на основе

полиэфирдиакрилата методами ЯМР // Известия АН, Сер. Хим. – 2011. – Т.60. – №6. – С. 1071-1075.

293. 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.

294. 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.

295. Wieczorek W., Florjanczyk Z., Stevens J.R. Composite polyether based solid electrolytes // *Electrochim. Acta*. – 1995. – V. 40. – P. 2251-2258.

296. Marcinek M., Bac A., Lipka P., Zalewska A., Zukowska G., Borkowska R., Wieczorek W. Effect of Filler Surface Group on Ionic Interactions in PEG– LiClO_4 – Al_2O_3 Composite Polyether Electrolytes // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104. – № 47. – P. 11088.

297. Borodin O., Smith G.D., Bandyopadhyaya R., Redfern P., Curtiss L.A. Molecular dynamics study of nanocomposite polymer electrolyte based on poly (ethylene oxide)/ LiBF_4 // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2004. – V. 12. – P. S73.

298. Ярмоленко О.В., Хатмуллина К.Г., Тулибаева Г.З., Богданова ЛМ., Шестаков А.Ф. Полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата, этиленкарбоната и LiClO_4 : взаимосвязь проводимости и структуры по данным ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования // Изв. АН. Сер. хим. – 2012. – Т. 61, № 3. — С. 538–546.

299. Volkov V.I., Yarmolenko O.V., Chernyak A.V., Slesarenko N.A., Avilova I.A., Baymuratova G.R., Yudina A.V. Polymer electrolytes for lithium ion batteries studied by NMR techniques // *Membranes*. – 2022. – V. 12. – P. 416. DOI: 10.3390/membranes12040416.

300. 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 // Известия АН. Сер. хим. – 2016. – Т.65. – № 8. – С.1951-1957.

301. Хатмуллина К.Г., Баймуратова Г.Р., Лесничная 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.

302. Yarmolenko O.V., Khatmullina K.G., Baimuratova G.R., Tulibaeva G.Z., Bogdanova L.M., Shestakov A.F. Causes 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.

303. Hayamizu K., Aihara Y., Arai S., Price W.S. Diffusion, conductivity and DSC studies of a polymer gel electrolyte composed of cross-linked PEO, gamma-butyrolactone and LiBF_4 // Solid State Ionics. – 1998. – V. 107. – P. 1–12. – DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00527-4.

304. Aihara Y., Arai S., Hayamizu K. Ionic conductivity, DSC and self diffusion coefficients of lithium, anion, polymer, and solvent of polymer gel electrolytes: the structure of the gels and the diffusion mechanism of the ions // Electrochim. Acta. – 2000. – V. 45. – P. 1321–1326. – DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00339-4.

305. Yarmolenko O.V., Baskakova Yu.V., Tulibaeva G.Z., Bogdanova L.M., Dzhavadyan E.A., Komarov B.A., Surkov N.F., Rozenberg B.A., Efimov O.N. Effect of solvents on properties of polymer gel-electrolyte based on polyester diacrylate // Russ. J. Electrochem. – 2009. – V. 45, No. 1. – P. 101–107. (Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 107–113). – DOI: 10.1134/S1023193509010145.

306. Ignatova A.A., Yarmolenko O.V., Tulibaeva G.Z., Shestakov A.F., Fateev S.A. Influence of 15-crown-5 additive to a liquid electrolyte on the performance of Li/CFx systems at temperatures up to $-50\text{ }^\circ\text{C}$ // J. Power Sources. – 2016. – V. 309. – P. 116–121. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.075.

307. Kumar R. Nano-composite polymer gel electrolytes containing ortho-nitro benzoic acid: role of dielectric constant of solvent and fumed silica // Indian J Phys. – 2015. – V. 89, No. 3. – P. 241–248. – DOI: 10.1007/s12648-014-0551-1.

308. Баймуратова Г.Р. Физико-химические аспекты создания новых нанокompозитных полимерных гель-электролитов // Дис. канд. хим. наук: 02.00.04 – Физическая химия. – Черноголовка. – 2020. – 138 стр.

309. Баймуратова Г.Р., Слесаренко А.А., Юдина А.В., Ярмоленко О.В. Проводящие свойства нанокompозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля и SiO₂ на границе с литиевым электродом // Известия АН, Сер. хим. – 2018. – Т. 66. – №9. – С. 1648-1654.

310. Aravindan V., Vickraman P. Lithium fluoroalkylphosphate based novel composite polymer electrolytes (NCPE) incorporated with nanosized SiO₂ filler // Mater. Chem. Phys. – 2009. – V. 115. – № 1. – P. 251–257. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.11.062.

311. Баймуратова Г.Р., Хатмуллина К.Г., Юдина А.В., Ярмоленко О.В. Дизайн твердотельного литиевого аккумулятора с LiFePO₄-катодом и полимерным гель-электролитом с наночастицами диоксида кремния // Электрохимия. – 2022. – Т. 58. – №. 4. – С. 188-199.

312. Юдина А.В., Березин М.П., Баймуратова Г.Р., Шувалова Н.И., Ярмоленко О.В. Особенности синтеза и физико-химические свойства нанокompозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля с введением SiO₂ // Изв. АН, сер. хим. – 2017. – Т. 66. – С. 1278.

313. Raghavan P., Zhao X., Manuel J., Chauhan G.S., Ahn J.-H., Ryu H.-S., Ahn H.-J., Kim K.-W., Nah C. Electrochemical performance of electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based nanocomposite polymer electrolytes incorporating ceramic fillers and room temperature ionic liquid // Electrochim. Acta. – 2010. – V.55. – № 4. – P.1347-1354.

314. Kim D.W, Sivakkumar S.R., MacFarlane D.R., Forsyth M., Sun Y.K. Cycling performance of lithium metal polymer cells assembled with ionic liquid and

poly(3-methyl thiophene)/carbon nanotube composite cathode // Journal of Power Sources. – 2008. – V.180. – №1. – P.591-596.

315. Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes // Electrochim.Acta. – 2006. – V.51. – № 26. – P.5567-5580.

316. Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Кустов Л.М., Дунаев С.Ф. Ионные жидкости в электрохимических процессах. // Российский химический журнал. – 2004. –Т. XLVIII. – №6. – С.59-73.

317. Tong J., Wu S., Von Solms N., Liang X., Huo F., Zhou Q., He H., Zhang S. The Effect of Concentration of Lithium Salt on the Structural and Transport Properties of Ionic Liquid-Based Electrolytes // Frontiers in Chemistry. – 2020. – V. 7. – P. 945. – DOI: 10.3389/fchem.2019.00945.

318. Fuller J., Carlin R.T., Osteryoung R.A. The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144. – P. 3881–3886.

319. Wu F., Zhu N., Bai Y., Liu L., Zhou H., Wu C. Highly Safe Ionic Liquid Electrolytes for Sodium-Ion Battery: Wide Electrochemical Window and Good Thermal Stability // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – V. 8. – P. 21381–21386.

320. Юдина А.В., Игнатова А.А., Шувалова Н.И., Мартыненко В.М., Ярмоленко О.В. Влияние добавки ионных жидкостей EMIBF₄ и BMIBF₄ на свойства сетчатых полимерных электролитов для литиевых источников тока // Электрохимическая энергетика. – 2014. – №3. – С.158-163.

321. Шаплов А.С. Ионные жидкости в синтезе полимеров и многокомпонентных полимерных систем // Докторская диссертация по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, 28.11.2013 г., ИНЭОС РАН, 411 с. https://freereferats.ru/product_info.php?products_id=374511

322. Евщик Е.Ю., Бубнова М.Л., Джавадян Э.А., Ярмоленко О.В. Особенности синтеза полимерного электролита полиэтиленгликольдиакрилат - LiBF₄ в присутствии ионной жидкости тетрафторбората 1-бутил-3-метил имидазолия// Вестник БашГУ. – 2012. – Т. 17. – № 1. – С.51-58.

323. Yudina A.V., Baymuratova G.R., Tulibaeva G.Z., Litvinov A.L., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. Conductivity Increase Effect in Nanocomposite Polymer Gel Electrolytes: Manifestation in the IR Spectra // *Russ. Chem. Bull.* – 2020. – V. 69. – P. 1455–1462. – DOI: 10.1007/s11172-020-2923-3.

324. 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 SiO₂ Nanoparticles for Energy Storage Systems // *Membranes*. – 2023. – V. 13(6). – P. 548. – DOI: 10.3390/membranes13060548.

325. Kumar D., Hashmi S.A. Ion Transport and Ion-Filler-Polymer Interaction in Poly(Methyl Methacrylate)-Based, Sodium Ion Conducting, Gel Polymer Electrolytes Dispersed with Silica Nanoparticles // *J. Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 5101–5108.

326 Kumar D., Suleman M., Hashmi S.A. Studies on Poly(Vinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropylene) Based Gel Electrolyte Nanocomposite for Sodium–Sulfur Batteries // *Solid State Ion.* – 2011. – V. 202. – P. 45–53.

327 Lee Y.-S., Shin W.-K., Kim J.S., Kim D.-W. High Performance Composite Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Polymer Cells Composed of a Graphite Negative Electrode and LiFePO₄ Positive Electrode // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 18359–18366.

328. Saroj A.L., Singhn R.K., Chandra S. Thermal, vibrational, and dielectric studies on PVP/LiBF₄/ionic liquid [EMIM][BF₄]-based polymer electrolyte films // *J. Physics and Chemistry of Solids*. – 2014. – V. 75. – P. 849–857. DOI: 10.1016/j.jpcs.2014.02.005.

329. Xu C., Cheng Z. Thermal stability of ionic liquids: current status and prospects for future development // *Processes*. – 2021. – V. 9(2). – P. 337. – DOI: 10.3390/pr9020337.

330. Chernyak A.V., Slesarenko N.A., Slesarenko A.A., Baymuratova G.R., Tulibaeva G.Z., Yudina A.V., Volkov V.I., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. Effect of the Solvate Environment of Lithium Cations on the Resistance of the Polymer

Electrolyte/Electrode Interface in a Solid-State Lithium Battery // *Membranes*. – 2022. – V. 12. – P. 1111. <https://doi.org/10.3390/membranes12111111>.

331. Kasprzak D., Galiński M. Biopolymer-Based Gel Electrolytes with an Ionic Liquid for High-Voltage Electrochemical Capacitors // *Electrochem. Commun.* – 2022. – V. 138. – P. 107282. – DOI: 10.1016/j.elecom.2022.107282.

332. Kim J., Kim Y., Yoo J., Kwon G., Ko Y., Kang K. Organic Batteries for a Greener Rechargeable World // *Nat. Rev. Mater.* – 2022. – V. 8. – P. 54–70. – DOI 10.1038/s41578-022-00478-1.

333. Zhu W., Huang Y., Jiang B., Xiao R. A Metal-Free Ionic Liquid Dual-Ion Battery Based on the Reversible Interaction of 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Cations with 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic Dianhydride // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V. 339. – P. 116789. – DOI 10.1016/j.molliq.2021.116789.

334. Huang Y., Xiao R., Ma Z., Zhu W. Developing Dual-Graphite Batteries with Pure 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid as the Electrolyte // *ChemElectroChem*. – 2019. – V. 6. – P. 4681–4688. – DOI 10.1002/celec.201901171.

335. Zeng Y., Wang K., Ke X., Tan X., Jiang B., Zhu W., Xiao R. Study on Ionic Liquid-Based Gel Polymer Electrolytes for Dual-Graphite Battery Systems // *Ionics*. – 2023. – V. 29. – P. 1381–1393. – DOI: 10.1007/s11581-023-04893-4.

336. Nordström J., Aguilera L., Matic A. Effect of Lithium Salt on the Stability of Dispersions of Fumed Silica in the Ionic Liquid BMImBF₄ // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – P. 4080–4085. – DOI: 10.1021/la204555g.

337. 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 TiO₂ Nanoparticles for Lithium Batteries // *Membranes*. – 2023. – V. 13. – P. 776. – DOI: 10.3390/membranes13090776.

338. Yarmolenko O.V., Yudina A.V., Khatmullina K.G. Nanocomposite Polymer Electrolytes for the Lithium Power Sources (Review) // *Russ. J. Electrochem.* – 2018. – V. 54. – P. 325–343.

339. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы (учебное пособие) / Ю.Ю. Тарасевич. – Изд. 2-е. – Москва: URSS, ЛИБРОКОМ – 2012. – 112 с. ил.; 19. – ISBN 978-5-397-02641-3.

340. Chernyak A.V., Yudina A.V., Yarmolenko O.V., Volkov V.I. NMR Study of the Polyethylene Glycol Diacrylate-LiBF₄-1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate-Propylene/Ethylene Carbonate Electrolyte System // Russ. J. Electrochem. – 2015.– V. 51. – P. 478–482.

341. Chambreau S.D., Boatz J.A., Vaghjiani G.L., Koh C., Kostko O., Golan A., Leone S.R. Thermal decomposition mechanism of 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid // J. Phys. Chem. A. – 2012. – V. 116. – P. 5867. – DOI: 10.1021/jp209389d.

342. Song M.-K., Kim Y.-T., Kim Y. T., Cho B. W., Popov B. N., Rhee H.-W. Thermally stable gel polymer electrolytes // J. Electrochem. Soc. – 2003. – V. 150, N 4. – P. A439–A444. – DOI: 10.1149/1.1556592.

343. Баймуратова Г.Р., Юдина А.В., Хатмуллина К.Г., Слесаренко А.А., Ярмоленко О.В. Влияние наночастиц TiO₂ 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.

344. Ярмоленко О.В., Юдина А.В., Игнатова А.А., Шувалова Н.И., Мартыненко В.М., Богданова Л.М., Черняк А.В., Забродин В.А., Волков В.И. Новые полимерные электролиты состава диакрилат полиэтиленгликоля– LiBF₄ – тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия с введением алкиленкарбонатов // Известия АН. Сер. Хим. – 2015. – Т. 64. – С. 2505.

345. Хатмуллина К.Г., Юдина А.В., Тулибаева Г.З., Слесаренко А.А., Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Ярмоленко О.В. Влияние сольватного окружения катиона лития на температурный диапазон работы гель-электролитов для литиевых источников тока // Рос. хим. ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2025. – Т. 69. – №. 1. – С.30-34. – DOI: 10.6060/rcj.2025691.6.

346. 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.

347. Слесаренко А.А., Тулибаева Г.З., Юдина А.В., Слесаренко Н.А., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В. Низкотемпературные загущенные электролиты на основе соли $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ в смешанных растворах глимов для литиевых источников тока // Известия АН. Сер. Хим. – 2024. – Т. 73. – № 11. – С.3267-3274.

348. Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф., Волков В.И., Ярмоленко О.В. Строение сольватных комплексов LiBF_4 в этиленкарбонате по данным ЯМР-спектроскопии высокого разрешения и квантово-химического моделирования // Физическая химия. – 2018. – Т. 92. – № 4. – С. 625.

349. Wildenberg A., Fenard Y., Carbonnier M., Keromnes A., Lefort B., Serinyel Z., Dayma G., Le M. L., Dagaut P., Heufer K.A. An experimental and kinetic modeling study on the oxidation of 1,3-dioxolane // Proc. Combust. Inst. – 2021 – V. 38. – P. 543. – DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.362.

350. Баймуратова Г.Р., Хатмуллина К.Г., Тулибаева Г.З., Якущенко И.К., Трошин П.А., Ярмоленко О.В. Загущенный электролит на основе тетраглима для органических электродных материалов // Известия АН. Сер. Хим. – 2022. – Т. 71. – №10. – С. 2108-2115.

351. Shkrob I.A., Zhu Y., Abraham D.P. Reduction of carbonate electrolytes and the formation of solid-electrolyte interface (SEI) in lithium-ion batteries. 1. spectroscopic observations of radical intermediates generated in one-electron reduction of carbonates // J. Phys. Chem. C. – 2013. – V. 117. – P. 19255. – DOI: 10.1021/jp406274e.

352. 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.

353. Shigenobu K., Sudoh T., Murai J., Dokko K., Watanabe M., Ueno K. Ion transport in glyme-and sulfolane-based highly concentrated electrolytes // *Chemical Record.* – 2023. – V. 23. – P. e202200301. – DOI: 10.1002/tcr.202200301.

354. Henderson W. A. Glyme–lithium salt phase behavior // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 13177. – DOI: 10.1021/jp061516t.

355. Ma J., Wang Z., Wu J., Gu Z., Xin X., Yao X. In situ solidified gel polymer electrolytes for stable solid–state lithium batteries at high temperatures // *Batteries.* – 2023. – V. 9. – P. 28. – DOI:10.3390/batteries9010028.

356. Wang Z., Shen L., Deng S., Cui P., Yao X. 10 μm -thick high-strength solid polymer electrolytes with excellent interface compatibility for flexible all-solid-state lithium-metal batteries // *Advanced Materials.* – 2021. – V. 33. – № 25. – P. 2100353. – DOI: 10.1002/adma.202100353.

357. Dai W., Qiao Y., Ma Z., Wang T., Fu Z. All-solid-state thin-film batteries based on lithium phosphorus oxynitrides // *Materials Futures.* – 2022. – V. 1. – № 3. – P. 032101. – DOI:10.1088/2752-5724/ac7db2.

358. Yuan X., Razzaq A.A., Chen Y., Lian Y., Zhao X., Peng Y., Deng Z. Polyacrylonitrile-based gel polymer electrolyte filled with Prussian blue for high-performance lithium polymer batteries // *Chinese Chemical Letters.* – 2021. – V. 32. – P. 890-894. – DOI: 10.1016/j.cclet.2020.07.008.

359. Liu Z., Guo D., Fan W., Xu F., Yao X. Expansion-tolerant lithium anode with built-in lif-rich interface for stable 400 Wh kg^{-1} lithium metal pouch cells // *ACS Materials Letters.* – 2022. – V. 4. – № 8. – P. 1516-1522. – DOI: 10.1021/acsmaterialslett.2c00443.

360. Gannett C.N., Peterson B.M., Melecio-Zambrano L., Trainor C.Q., Fors B.P., Abruña H. D. Performance optimization and fast rate capabilities of novel polymer cathode materials through balanced electronic and ionic transport // *J. Mat. Chem. A.* – 2021. – V. 9. – P. 5657. – DOI: 10.1039/d0ta11099j

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

1-A. **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 SiO₂ nanoparticles for energy storage systems // *Membranes*. – 2023. – V. 13(6). – P. 548. DOI: 10.3390/membranes13060548.

2-A. 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 TiO₂ nanoparticles for lithium batteries // *Membranes*. – 2023. – V. 13. – P. 776. DOI: 10.3390/membranes13090776.

3-A. 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 - LiClO₄ // *J. Solid State Electrochemistry*. – 2012. – V.16. – №10. – P.3371-3381.

4-A. 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-A. 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-A. 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-А. 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-А. 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-А. 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-А. 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-А. Ярмоленко О.В., Юдина А.В., **Хатмуллина К.Г.** Нанокompозитные полимерные электролиты для литиевых источников тока (обзор) // Электрохимия. – 2018. – Т.54. – №4. – С.377-394. DOI: 10.7868/S0424857018040011

12-А. 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-А. 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-А. 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-А. **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-А. **Хатмуллина К.Г.**, Баймуратова Г.Р., Лесничая В.А., Шувалова Н.И., Ярмоленко О.В. Механические и электрохимические свойства новых нанокompозитных полимерных электролитов на основе сополимера поливинилиденфторида с гексафторпропиленом с добавкой SiO_2 // Высокомолек. Соед. Серия А. – 2018. – Т.60. – №2. – С.169-176.

17-А. 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-А. 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-А. 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 нанокompозитных полимерных гель-электролитов для литиевых источников тока // Изв. АН. Сер. хим. – 2016. – Т.65. – №8. – С.1951-1957.

20-А. 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-A. 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 TiO₂ nanoparticles // High Energy Chemistry. – 2025. – V. 59. – Suppl. 1. – P. S115–S122. DOI: 10.1134/S0018143925700626.

22-A. **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-A. **Хатмуллина К.Г.**, Юдина А.В., Баймуратова Г.Р., Тулибаева Г.З., Мумятов А.В., Ярмоленко О.В. Нанокompозитный полимерный гель-электролит для твердотельного литий-органического аккумулятора // Электрохимическая энергетика. – 2026. – Т. 26. – № 3. – С. 158–167.

Главы в монографиях:

1-A. Ярмоленко О.В., **Хатмуллина К.Г.**, Баймуратова Г.Р. Особенности проводящих свойств нанокompозитных систем жидкий апротонный электролит – наночастицы SiO₂ в полимерных гелевых структурах // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: коллективная монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т. – 2017. – Гл. 10. – С. 323-340. ISBN 978-5-7807-1226-8.

2-A. 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. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т. – 2021. – Гл. 2. – С. 88-110. ISBN 978-5-7807-1367-8.

3-A. 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. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т. – 2023. – Гл. 4. – С. 111-140. ISBN 978-5-7807-1317-3.

4-А. **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. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т. – 2025. – Гл. 2. – С. 41-65. ISBN 978-5-7807-1506-1.

Тезисы:

1-А. **Ишмухаметова К.Г.**, Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В. «Исследование реакции переноса заряда на межфазной границе гель-электролит – LiCoO_2 -электрод» // XXV Всероссийский школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Тезисы доклада. 13 – 16 марта 2007 г., П/т «Юность» Московская обл. С. 23.

2-А. Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В., **Ишмухаметова К.Г.**, Богданова Л.М., Комаров Б.А., Розенберг Б.А., Ефимов О.Н., Фатеев С.А. Новые материалы для медицинских источников тока // XVIII Менделеевский съезд. Тезисы доклада. 23-28 сентября 2007 г., г. Москва. С.225.

3-А. **Ишмухаметова К.Г.**, Ярмоленко О.В. Новые твердые полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата для литиевых источников тока// Фестиваль студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете». Тезисы доклада. 21-25 апреля 2008 г., г. Иваново. С.55-56.

4-А. **Ишмухаметова К.Г.**, Богданова Л.М., Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н. Новые литийпроводящие твердые полимерные электролиты// Материалы докладов 9-ого Международного Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Тезисы доклада. 24-27 июня 2008 г., г. Черноголовка. С.134.

5-А. **Ишмухаметова К.Г.**, Ярмоленко О.В., Богданова Л.М., Ефимов О.Н. Новые твердые полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата для литиевых источников тока // X Международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Тезисы доклада. 23-27 июня 2008 г. Саратов. С.63-65.

6-А. **Ишмухаметова К.Г.** Полимерные электролиты на основе различных диакрилатов и соли LiClO_4 // Первая школа-семинар молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» 19-23 августа 2008. г. Иваново. С.138-141.

7-А. **Хатмуллина К.Г.** Новые твердые электролиты на основе диакрилатов полиэтиленгликоля и олигогидроксиэтилакрилата для литиевых источников тока // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 13-18 апреля 2009. г. Москва. С. 140.

8-А. **Хатмуллина К.Г.** Оптимизация состава новых твердых электролитов на основе диакрилатов полиэтиленгликоля и олигогидроксиэтилакрилата // Фестиваль студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» 20-24 апреля 2009. г. Иваново. С. 81-82.

9-А. **Хатмуллина К.Г.**, Богданова Л.М., Ярмоленко О.В. Полиэфирдиакрилаты как основа новых твердых полимерных электролитов // XVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» 29 июня-4 июля 2009 г. республика Марий Эл, пансионат Яльчик. С. 244.

10-А. Ярмоленко О.В., **Хатмуллина К.Г.**, Тулибаева Г.З., Шувалова Н.И., Ефимов О.Н. Сравнительное изучение анодов на основе углеродных наноматериалов и металлического лития в химических источниках тока с гелем-электролитом // XI International Conference ICHMS'2009 «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials» 25 – 31 August. 2009. Yalya – Crimea. Ukraine. P. 714-715.

11-A. **Khatmullina K.G.**, Yarmolenko O.V, Bogdanova L.M. Design of solid polymer electrolytes based on polyesterdiacrylates with Li^+ conductivity // 10th International Conference «Advanced batteries, accumulators and fuel cells» August 30th-September 2nd 2009. Brno University of technology. Antonnnskб 1. Brno. Czech Republic. P. 37-41.

12-A. **Хатмуллина К.Г.**, Маринин А.А. Полимерные электролиты для литиевых источников тока: взаимосвязь структуры и проводимости // Всероссийская Конференция с элементами научной школы для молодых ученых «Структура и динамика молекулярных систем». Тезисы доклада. 5-8 октября 2009 г., г. Казань. С. 50.

13-A. **Хатмуллина К.Г.**, Маринин А.А. Исследование структуры ионной проводимости полимерных электролитов на основе ЯМР и импедансной спектроскопии // 52-я научная конференция МФТИ, «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук»: Часть IV. Молекулярная и биологическая физика. Том 2. М.: МФТИ. Тезисы доклада. 27-30 ноября 2009 г., г. Долгопрудный. С. 139-140.

14-A. **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В., Батурина А.М., Грачев В.П., Ефимов О.Н. Полимерные электролиты на основе гиперразветвленного полимера // 10-ое Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Тезисы доклада. 14-16 июня 2010 г., г. Черногоровка, С.190.

15-A. Маринин А.А., **Хатмуллина К.Г.**, Волков В.И. Ярмоленко О.В. «Самодиффузия лития и ионная проводимость в гелевом полимерном электролите на основе полиэфирдиакрилата» // 10-ое Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Тезисы доклада. 14-16 июня 2010 г., г. Черногоровка. С.186.

16-A. **Хатмуллина К.Г.**, Маринин А.А., Волков В.И., Ярмоленко О.В., Богданова Л.М. Использование метода ЯМР для дизайна Li^+ -проводящих полимерных электролитов // V Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2010». Тезисы доклада. 21-25 июня 2010 г., г. Москва. С. С3-106.

17-А. **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В., Богданова Л.М., Шувалова Н.И. Влияние добавки TiO_2 на проводимость сетчатых полимерных электролитов для литиевых источников тока // II международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». 21-25 июня 2010. Плес. Ивановская обл. С.247.

18-А. **Хатмуллина К.Г.**, Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В. Механизм переноса Li^+ в твердом полимерном электролите диакрилат полиэтиленгликоля - LiClO_4 // II международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». 21-25 июня 2010. г. Плес. Ивановская обл. С.246.

19-А. Шестаков А.Ф., Тулибаева Г.З., **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В. Теоретическое моделирование строения полимерных электролитов на основе полиэфирдиакрилата, модифицированных добавками этиленкарбоната // II международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». 21-25 июня 2010. г. Плес, Иванов. обл., С.262.

20-А. Alexandr A. Marinin, **Kyunsylu G. Hatmullina**, Vitaliy I. Volkov, Ol'ga V. Yarmolenko «Lithium self-diffusion and ion conductivity in cross-linked polyester diacrylate polymer electrolyte» // 7th Meeting «NMR in Heterogeneous Systems» Saint Petersburg, 28 june – 2 july 2010: Thesis book. Saint Petersburg. P. 94.

21-А. **Khatmullina K.G.**, Tulibaeva G.Z., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. Mechanism of Li^+ transport in the solid polymer electrolyte based on diacrylate of polyethylene glycol- LiClO_4 // Baltic Polymer Symposium (BPS 2010). September 08 – 11. 2010. Palanga. Lithuania. P.157.

22-А. **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В., Богданова Л.М., Маринин А.А., Волков В.И. Сетчатый полимерный электролит на основе полиэфирдиакрилата, LiClO_4 и этиленкарбоната: взаимосвязь структуры и свойств // XI международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». 13-17 сентября 2010 г., г.Новочеркасск. С.237-240.

23-А. Ярмоленко О.В., Тулибаева Г.З., **Хатмуллина К.Г.**, Шестаков А.Ф. Исследование механизма проводимости по ионам Li^+ в полимерном электролите с помощью квантово-химического моделирования и ИК-спектроскопии // XXII симпозиум «Современная химическая физика». Тезисы доклада. 24 сентября – 5 октября 2010 г., г.Туапсе. С.69.

24-А. Ярмоленко О.В., **Хатмуллина К.Г.**, Богданова Л.М., Ефимов О.Н. Сетчатые полимерные матрицы на основе полиэфирдиакрилата для твердых и гель-электролитов: перспективы использования // 9-ый Международный Фрумкинский симпозиум «Материалы и технологии электрохимии 21 века». Тезисы доклада. 24-29 октября 2010 г., г. Москва. С.91

25-А. Маринин А.А., **Хатмуллина К.Г.**, Волков В.И., Ярмоленко О.В. Исследование процессов самодиффузии низкомолекулярного растворителя в гелевом полимерном электролите // 6-ая Всероссийская конференция «Физические проблемы водородной энергетики». Тезисы доклада. 22-24 ноября 2010 г., г. Санкт-Петербург. С. 155-156.

26-А. Маринин А.А., **Хатмуллина К.Г.**, Волков В.И., Ярмоленко О.В. Метод ^1H ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля в исследовании полимерных гелевых электролитов для литиевых источников тока // 7-ая зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения». Тезисы доклада. 29 ноября – 4 декабря 2010 г., г. Санкт-Петербург. С. 96-98.

27-А. Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В., **Хатмуллина К.Г.**, Шестаков А.Ф. Квантово-химическое моделирование строения и проводимости твердого полимерного электролита на основе диакрилат полиэтиленгликоля – LiClO_4 // V Всероссийская школа-семинар молодых ученых им. К.С. Краснова «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Тезисы доклада. 20-22 апреля 2011 г., г.Иваново. С.265

28-А. **Khatmullina Kyunsylu**, Tulibaeva Galiya, Bogdanova Ludmila, Yarmolenko Olga. «Performances of the gel-polymer electrolytes based on polyester

diacrylate» // Electrochemistry in Nano Structuration of Substrates and Energy (Elecnano⁴ - 7th ECHEMS). 23-26 may 2011. Paris. France. P. PC-83.

29-A. Aleksandr Marinin, Dmitry Lysak, Aleksandr Shestakov, Olga Yarmolenko, **Kyunsylu Khatmullina** and Vitaly Volkov Solvation structure of LiClO₄ – ethylene carbonate solution studied by high resolution NMR // International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes». Conference Proceedings. 6 – 11 June 2011. Krasnodar. P.124-125.

30-A. **Хатмуллина К.Г.**, Богданова Л.М., Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В., Шестаков А.Ф. Об ассоциации диакрилатов с неорганическими солями // IV Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2011». Тезисы доклада. 30 мая-4 июня 2011 г., г. Казань. С.113.

31-A. **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В., Батурина А.А., Грачев В.П., Ефимов О.Н. Электролиты на основе сверхразветвленного полимера для электрохромных устройств // Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики». Тезисы доклада. 21-23 июня 2011 г., г. Черноголовка. С.57.

32-A. Тулибаева Г.З., **Хатмуллина К.Г.** Квантово-химическое моделирование структуры полимерных электролитов на основе полиэфирдиакрилата, этиленкарбоната и LiClO₄ // Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики». Тезисы доклада. 21-23 июня 2011 г., г. Черноголовка. С.230.

33-A. **Хатмуллина К.Г.**, Тулибаева Г.З., Богданова Л.М., Ярмоленко О.В. Особенности транспорта ионов лития в гель-полимерных электролитах на основе полиэфирдиакрилата // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы доклада. 26 – 30 сентября 2011г., г. Волгоград. С.108.

34-A. **K.G. Khatmullina**, O.V. Yarmolenko, A.F. Shestakov Design of new net polymer electrolytes for lithium-polymer battery// Baltic polymer symposium 2011. 21-24 September 2011. Pärnu. Estonia. P. 93.

35-A. Aleksandr Marinin, Dmitry Lysak, Aleksandr Shestakov, Olga Yarmolenko, **Kyunsylu Khatmullina** and Vitaly Volkov Solvation structure of LiClO₄ – ethylene carbonate solution studied by high resolution NMR // International

conference «Ion transport in organic and inorganic membranes». Conference Proceedings. 6 – 11 June 2011. Krasnodar. P.124-125.

36-А. **Хатмуллина К.Г.**, Румянцев А.М., Богданова Л.М., Ярмоленко О.В. «Олигоэфирдиакрилаты как новая полимеризующаяся добавка для органических электролитов Li-ионных аккумуляторов» // XII Международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». 1-6 октября 2012, г.Краснодар, С. 290-292.

37-А. **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В., Румянцев А.М., Жданов В.В. «Полимерные гель-электролиты на основе высокомолекулярного полиэтиленоксида для литий-ионных аккумуляторов» // XII Международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», 1-6 октября 2012 г., г.Краснодар – С.293-296.

38-А. О.В. Ярмоленко, **К.Г. Хатмуллина**, С.В. Курмаз, В.П. Грачев, О.Н. Ефимов Изучение системы полианилин / гель-электролит в присутствии сверхразветвленного полимера // XVIII Всероссийское Совещание с международным участием. ЭХОС-2014. 15 - 20 сентября 2014. г.Тамбов. С. 93.

39-А. **Хатмуллина К.Г.**, Шувалова Н.И., Ярмоленко О.В. Нанокompозитные полимерные мембраны на основе сополимера поливинилидендифторида с гексафторпропиленом и SiO₂ // 13 Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». 27 июня - 1 июля 2016. г. Черногловка. С. 321-322.

40-А. **K.G. Khatmullina**, N.I. Shuvalova, O.V. Yarmolenko Electrochemical stability of nanocomposite polymer gel electrolytes based on PVDF-HFP // XIV Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». 11 – 15 сентября 2016., г. Суздаль. С.80.

41-А. **Хатмуллина К. Г.**, Шувалова Н.И., Ярмоленко О.В. Электрохимические свойства нанокompозитных полимерных мембран на основе сополимера поливинилидендифторида с гексафторпропиленом и SiO₂ // XXVIII

Симпозиуме «Современная химическая физика». Тезисы доклада. 19 - 30 сентября 2016 г., г.Туапсе. С.129.

42-А. Баймуратова Г.Р., **Хатмуллина К.Г.**, Шувалова Н.И., Лесничая В.А., Романюк О.Е., Игнатова А.А., Мумятов А.В., Ярмоленко О.В. Влияние добавки SiO_2 на физико-химические свойства нанокомпозитных гель - электролитов на основе ПВДФ-ГФП // VI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы». Тезисы доклада. 1 - 4 июля 2017 г., г. Иваново. С.70-73.

43-А. Ярмоленко О.В., **Хатмуллина К.Г.** Особенности проводящих свойств нанокомпозитных систем жидкий апротонный электролит – наночастицы SiO_2 в различных полимерных гелевых структурах // VI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы». Тезисы доклада. 1 - 4 июля 2017 г., г. Иваново. С.32-35.

44-А. Березин М.П., Баймуратова Г.Р., **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В. Радикальная полимеризация диакрилата полиэтиленгликоля в электролитных нанокомпозициях // VII Всероссийская Каргинская конференция Полимеры-2017. Тезисы доклада. 13-17 июня 2017г., г. Москва. С. 80.

45-А. Баймуратова Г.Р., **Хатмуллина К.Г.**, Тулибаева Г.З., Богданова Л.М., Ярмоленко О.В. Зависимость проводящих свойств полимерных электролитов в нанокомпозитах, полученных радикальной полимеризацией диакрилата полиэтиленгликоля, от содержания SiO_2 // Сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Том 2. Тезисы доклада. 16-21 октября 2017 г., г.Черноголовка. С.87.

46-А. Баймуратова Г.Р., **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В. Модификация границы твердополимерный электролит/ LiFePO_4 – катод с жидким электролитом на основе $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ // 15-ое Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Тезисы доклада. 30 ноября-07 декабря 2020 г., г. Черноголовка.С.268.

47-А. Тулибаева Г.З., **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В., Шестаков А.Ф. Квантово-химическое моделирование редокс-процессов в координационных полимерах $MS_2C_2N_2H_2$, где $M = Cu, Ni$ // X Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Тезисы доклада. 23-25 марта 2022 г., г.Иваново. С. 182-184.

48-А. Баймуратова Г.Р., **Хатмуллина К.Г.**, Якущенко И.К., Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В. Загущенный электролит на основе $LiPF_6$ в тетраглиме для органических анодных материалов //16-ое Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Тезисы доклада. 27 июня-3 июля 2022 г., г. Черногловка. С.47.

49-А. Березин М.П., **Хатмуллина К.Г.**, Юдина А.В., Баймуратова Г.Р., Ярмоленко О.В. Особенности кинетики полимеризации диакрилата полиэтиленгликоля в присутствии ионной жидкости и наночастиц SiO_2 и TiO_2 // XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2022». Тезисы доклада. 19 – 24 сентября 2022 г., г. Суздаль. С. 23.

50-А. Ярмоленко О.В., Баймуратова Г.Р., **Хатмуллина К.Г.**, Тулибаева Г.З. Влияние процесса десольватации катионов лития на границе электролит/электрод на работу литиевых аккумуляторов с органическими и неорганическими электродами // XVII международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Тезисы доклада. 14 - 18 ноября 2022 г., г. Москва. С.67-68.

51-А. **Хатмуллина К.Г.**, Баймуратова Г.Р., Юдина А.В., Слесаренко А.А., Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В. Новые полимерные электролиты на основе ионной жидкости и нанопорошков SiO_2 для твердотельных литиевых источников тока // Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2023». Тезисы доклада. 21-23 марта 2023 г., г. Минск. Республика Беларусь. С.70-73.

52-А. Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Слесаренко А.А., Баймуратова Г.Р., **Хатмуллина К. Г.**, Ярмоленко О.В. Изучение влияния структуры

нанокомпозитного полимерного электролита на ионную и молекулярную подвижность в системе ДАк-ПЭГ-LiBF₄-EMIBF₄-ЭК-SiO₂ методом ЯМР // Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2023». Тезисы доклада. 21-23 марта 2023 г., г. Минск. Республика Беларусь. С.107-110.

53-А. Ярмоленко О.В., **Хатмуллина К.Г.** Электролитные системы на основе ионных жидкостей и наночастиц: самоорганизация и перспективы использования «IX Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» и II Молодежная школа для студентов и молодых ученых «Водородные и металлгидридные энерготехнологии». Тезисы доклада. 20-23 июня 2023 г. г. Иваново. С.56-60.

54-А. Слесаренко Н. А., Черняк А. В., Слесаренко А. А., Баймуратова Г. Р., **Хатмуллина К. Г.**, Ярмоленко О. В. Изучение ионной и молекулярной подвижности в нанокомпозитном полимерном электролите методом ЯМР «IX Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» и II Молодежная школа для студентов и молодых ученых «Водородные и металлгидридные энерготехнологии». Тезисы доклада 20-23 июня 2023 г., г. Иваново. С.191-195.

55-А. Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Волков В.И., Баймуратова Г.Р., **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В. Нанокомпозитные полимерные электролиты на основе ионных жидкостей: механизм ионного переноса по данным ЯМР // Тезисы 17 Международного Совещания «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела» (ФПИТТ-2024). Тезисы доклада. 17-23 июня 2024 г. г. Черноголовка. С. 240-242.

56-А. Юдина А.В., **Хатмуллина К.Г.**, Баймуратова Г.Р., Баймуратова Р.К., Ярмоленко О.В. Термостабильные гель- полимерные электролиты для твердотельных литиевых аккумуляторов // Тезисы 17 Международного Совещания «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела» (ФПИТТ-2024). Тезисы доклада. 17-23 июня 2024 г., г. Черноголовка. С. 341-343.

57-А. **Хатмуллина К.Г.**, Баймуратова Г.Р., Юдина А.В., Слесаренко А.А., Ярмоленко О.В. Влияние наночастиц TiO_2 и «жидкофазной терапии» на сопротивление межфазной границы литий/полимерный электролит на основе ионной жидкости // Тезисы 17 Международного Совещания «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела» (ФПИТТ-2024). Тезисы доклада. 17-23 июня 2024 г., г. Черногоровка. С.333-335.

58-А. **Хатмуллина К.Г.**, Баймуратова Г.Р., Юдина А.В., Слесаренко А.А., Ярмоленко О.В. Новые полимерные электролиты на основе ионной жидкости и нанопорошка TiO_2 и его влияние на сопротивление межфазной границы с литиевым анодом в твердотельных аккумуляторах // Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2024». Тезисы доклада. 31 марта-4 апреля 2024 г., г. Минск. Республика Беларусь. С. 307-310.

59-А. Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Волков В.И., Слесаренко А.А., Баймуратова Г.Р., **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В. Механизм ионного транспорта в нанокompозитных полимерных электролитах с введением ионной жидкости по данным ЯМР // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы доклада. 7 –12 октября 2024 г., г. Сочи. Федеральная территория «Сириус». Том 4. С. 267.

60-А. **К.Г. Хатмуллина**, А.В. Юдина, Г.З. Тулибаева, А.А. Слесаренко, Н.А. Слесаренко, А.В. Черняк, О.В. Ярмоленко Создание полимерных электролитов для литиевых источников тока с учетом влияния сольватного окружения Li^+ на транспортные свойства ионов // X Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы». Тезисы доклада. 16-20 июня 2025 г., г. Иваново. С.156-159.

61-А. А.В. Юдина, Н.А. Слесаренко, Г.Р. Баймуратова, **К.Г. Хатмуллина**, Д.А.Черняев, О.В. Ярмоленко Влияние глимовых растворителей на транспорт катиона Li^+ в нанокompозитных гель-полимерных электролитах с введением ионной жидкости и диоксида титана // «X Всероссийская школа-конференция

молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы». Тезисы доклада. 16-20 июня 2025 г., г. Иваново. С.178-181.

62-А. **Хатмуллина К.Г.**, Ярмоленко О.В. Сетчатые нанокомпозитные полимерные электролиты на основе олигоэфирдиакрилатов с введением ионной жидкости для литиевых источников тока // XIX Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» Тезисы доклада. 14–19 сентября 2026 г., г. Санкт-Петербург. С. 77.