

Новые нанокompозитные полимерные электролиты на основе ионных жидкостей: механизм ионного переноса по данным ЯМР

Слесаренко Никита Андреевич, Черняк А.В., Баймуратова Г.Р., Хатмуллина К. Г., Ярмоленко О.В.

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, 142432 Chernogolovka, Russia

E-mail: wownik007@mail.ru

<https://www.icp.ac.ru>

В настоящее время нанокompозитные полимерные электролиты (НПЭ) являются перспективным классом электролитов для полностью твердотельных литиевых и литий-ионных аккумуляторов [1]. Создание новых полимерных электролитов требует детального изучения структурно-динамических аспектов, в частности исследования механизмов ионного и молекулярного транспорта. Метод ЯМР является мощным инструментом для исследования электролитов как жидких, так и полимерных [2,3].

Структура полимерного электролита во много определяет его электрохимические свойства. Таким образом, целью данной работы было изучение методом ЯМР взаимодействия компонентов системы ДАк-ПЭГ – LiBF₄– EMIBF₄– ЭК –TiO₂, которые могут повлиять на электрохимические свойства электролита. Составы НПЭ приведены в таблице 1, где ДАк-ПЭГ – диакрилатполиэтиленгликоля, EMIBF₄ – 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат, ЕС –этиленкарбонат, ПБ – перекись бензоила.

Таблица 1 – Составы НПЭ

	Содержание	ДАк-ПЭГ ₇₀₀	LiBF ₄	EMIBF ₄	ЕС	TiO ₂	ПБ
НПЭ0	моль	1	1	6	4		
	масс%	27	4	55	12	0	1
НПЭ2	моль	1	1	6	4		
	масс%	30	4	51	12	2	1
НПЭ6	моль	1	1	6	4		
	масс%	29	4	49	11	6	1

Для подтверждения чистоты исследуемых составов были зарегистрированы одномерные ЯМР спектры высокого разрешения на ядрах ¹H, ⁷Li, ¹³C, ¹⁹F и ¹¹B, а также двумерные ¹H-¹H COSY и ¹³C-¹H HSQC. Для расшифровки спектров полимерных электролитов были получены спектры (¹H, ¹³C, ¹⁹F и ¹¹B) чистой ионной жидкости EMIBF₄. С помощью корреляция ¹³C-¹H HSQC установлено расположение сигнала от -O-CH₂-CH₂-O- полимерной матрицы с максимумом ~3 м.д (рисунок 1).

Введение наночастиц TiO₂ приводит к многофазности системы, что подтверждается уширением и расщеплением сигналов на спектрах ЯМР и не экспоненциальностью диффузионных затуханий.

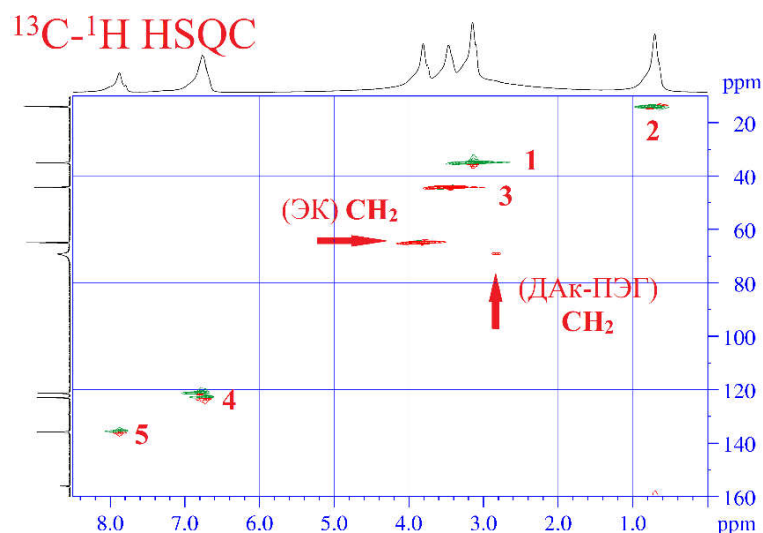


Рисунок 1. ЯМР спектр ^{13}C - ^1H HSQC НПЭ6.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) были измерены коэффициенты самодиффузии (D_s) на ядрах ^1H , ^7Li , ^{19}F . Диффузионные затухания на всех ядрах для составов с наночастицами имели не экспоненциальный характер. Измерения на ядрах ^1H позволили определить парциальные коэффициенты самодиффузии D_s EMIBF₄ и ЕС. D_s на ядрах ^7Li соответствует подвижности катионов лития Li⁺, на ядрах ^{19}F – аниона BF₄⁻.

С помощью соотношения Нернста-Эйнштейна рассчитаны значения ионной проводимости:

$$\sigma = \frac{D_s n q^2}{kT}$$

Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты самодиффузии ^7Li и ^{19}F и проводимость НПЭ

	$D_{s\text{комн}}$, $\text{м}^2/\text{с}$, ^{19}F	$D_{s\text{комн}}$, $\text{м}^2/\text{с}$, ^7Li	$\sigma_{\text{раскомн}}$, $\text{мСм}^2/\text{см}$	$\sigma_{\text{импкомн}}$, $\text{мСм}^2/\text{см}$	β
НПЭ0	$6,3 \times 10^{-12}$	$1,7 \times 10^{-12}$	2,0	2,1	1,05
НПЭ2	$8,1 \times 10^{-12}$	$2,1 \times 10^{-12}$	2,5	2,7	1,07
НПЭ6	$1,1 \times 10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-12}$	3,4	3,0	0,87

Из таблицы видно, что значения рассчитанной проводимости и измеренной методом спектроскопией электрохимического импеданса хорошо согласуются. Степень сольватации β равна ~1.

Получены температурные зависимости коэффициентов самодиффузии D_s на ядрах ^1H , ^7Li , ^{19}F в интервале от 20 до 60°C. Зависимости имели аррениусовский характер. Рассчитаны энергии активации диффузии. данные сведены в таблицы 3 и 4. Для сравнения представлены данные D_s для чистой EMIBF₄. Коэффициент самодиффузии D_s на ядрах ^{19}F (подвижность BF₄⁻) ниже, чем на ядрах ^1H (подвижность EM⁺). При нахождении аниона и катиона ионной жидкости EMIBF₄ в сетке полимерной матрицы коэффициент самодиффузии заметно ниже (в 3-3,5 раза). Как было показано ранее, замедление частиц ионной жидкости вызывает заметное уширение сигналов в ^1H ЯМР спектре.

Таблица 3 – Коэффициенты диффузии и энергии активации на ядрах ^1H

	$D_{s,комн}, м^2/с, {}^{11}H$		$E_a, кДж/мол, {}^{11}H$	
	ЕС	EMIBF ₄	ЕС	EMIBF ₄
НПЭ0	$1,7 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-11}$	27,9	31,0
НПЭ2	$1,8 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-11}$	27,6	27,4
НПЭ6	$2,0 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-11}$	24,9	27,3
EMIBF ₄	$5,15 \times 10^{-11}$		20,9	

Таблица 4 – Коэффициенты диффузии и энергии активации на ядрах ${}^{19}F$ и 7Li

	$D_{s,комн}, м^2/с$ ${}^{19}F$	$E_a, кДж/мол$ ${}^{19}F$	$D_{s,комн}, м^2/с$ 7Li	$E_a, кДж/мол$ 7Li
	LiBF ₄ + EMIBF ₄	LiBF ₄ + EMIBF ₄	LiBF ₄	LiBF ₄
НПЭ0	$6,3 \times 10^{-12}$	26,9	$1,7 \times 10^{-12}$	31,7
НПЭ2	$8,1 \times 10^{-12}$	28,2	$2,1 \times 10^{-12}$	30,4
НПЭ6	$1,1 \times 10^{-11}$	25,1	$2,5 \times 10^{-12}$	32,7
EMIBF ₄	$3,90 \times 10^{-11}$	27,0	-	-

Значения энергии активации диффузии чистой ионной жидкости составляет ~20кДж/мол, а в составе полимерного электролита заметно больше: 25-31 кДж/мол. При увеличении содержания TiO₂ энергия активации диффузии молекул растворителя уменьшается от 28 до 25 кДж/мол.

Измерения выполнены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Центра коллективного пользования НЦЧ ИФТТ РАН, г. Черноголовка. Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер государственной регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

[1] O.V. Yarmolenko, A.V. Yudina, K.G. Khatmullina. Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54, P. 325–343.

[2] V.I. Volkov, O.V. Yarmolenko, A.V. Chernyak, N.A. Slesarenko, I.A. Avilova, G.R. Baymuratova, A.V. Yudina. Membranes. 2022. V. 12, P.416.

[3] A.V. Chernyak, N.A. Slesarenko, A.A. Slesarenko, G.R. Baymuratova, G.Z. Tulibaeva, A.V. Yudina, V.I. Volkov, A.F. Shestakov, O.V. Yarmolenko. Membranes. 2022. V. 12, P. 1111-1126.

[4] Nikita A. Slesarenko, Alexander V. Chernyak, Kyunsylu G. Khatmullina, Guzaliya R. Baymuratova, Alena V. Yudina, Galiya Z. Tulibaeva, Alexander F. Shestakov, Vitaly I. Volkov and Olga V. Yarmolenko. Membranes 2023, 13(9), 776.

[5] Kyunsylu G. Khatmullina, Nikita A. Slesarenko, Alexander V. Chernyak, Guzaliya R. Baymuratova, Alena V. Yudina, Mikhail P. Berezin, Galiya Z. Tulibaeva, Anna A. Slesarenko, Alexander F. Shestakov and Olga V. Yarmolenko. Membranes 2023, 13(6), 548

[6] G.R. Baymuratova, A.V. Chernyak, A.A. Slesarenko, G.Z. Tulibaeva, V.I. Volkov, O.V. Yarmolenko. Russian Journal of Electrochemistry 2019, 55(6), 529–536.

[7] A.V. Chernyak, M.P. Berezin, N.A. Slesarenko, V.A. Zabrodin, V.I. Volkov, A.V. Yudina, N.I. Shuvalova, O.V. Yarmolenko. Russian Chemical Bulletin, International Edition 2016, 65(8), 2053-2058.