

## Роль органических растворителей в транспорте катионов лития в полимерных гель-электролитах

Слесаренко Никита Андреевич<sup>1</sup>, Хатмуллина К.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт», Москва, Россия

*e-mail:* [n.slasarenko@icp.ac.ru](mailto:n.slasarenko@icp.ac.ru)

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

Ранее был синтезирован полимерный гель-электролит на основе диакрилатаполиэтиленгликоля (ДАК-ПЭГ), соли LiBF<sub>4</sub> в этиленкарбонате и тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия (EMIBF<sub>4</sub>) в ионной жидкости (ИЖ). Он проявил термическую стабильность до 350 °С [1], однако коэффициенты диффузии лития в этой системе были низкими [2]. Целью данной работы было исследование влияния сольватного окружения катиона Li<sup>+</sup> на свойства ионного транспорта в полимерном гель-электролите при введении ионной жидкости. В качестве молекул растворителя, сольватирующих катион Li<sup>+</sup>, были выбраны 1,3-диоксолан (DOL), диглим (G2), тетраглим (G4) и этиленкарбонат (EC).

ЯМР симпульсным градиентом магнитного поля (ЯМР СИГМП) позволяет определить парциальный вклад каждого типа заряда (катиона или аниона) в общую ионную подвижность [3]. Сравнение результатов различных методов даст информацию о молекулярном и ионном транспорте, а также о трансляционной подвижности в различных пространственных масштабах. Это обеспечит более глубокое понимание процессов катионного транспорта в системе полимерного гель-электролита

Полимерные электролиты синтезировали методом радикальной полимеризации ДАК-ПЭГ в присутствии инициатора бензоилпероксида (ПБ). Состав полимеризующейся смеси был следующим: ДАК-ПЭГ, LiBF<sub>4</sub>, DOL/G2/G4/EC, EMIBF<sub>4</sub> и 1 мас.% ПБ для всего образца. Отверждение этой смеси проводили по ступенчатому механизму: 60°С – 3 ч, 70°С – 1 ч, 80°С – 1 ч [2]. Составы ПЭ:

- ПЭ1: ДАК-ПЭГ-LiBF<sub>4</sub>-ИЖ-DOL (1:1:6:4)
- ПЭ2: ДАК-ПЭГ-LiBF<sub>4</sub>-ИЖ-G2 (1:1:6:2)
- ПЭ3: ДАК-ПЭГ-LiBF<sub>4</sub>-ИЖ-G4 (1:1:6:1)
- ПЭ4: ДАК-ПЭГ-LiBF<sub>4</sub>-ИЖ-EC (1:1:6:4)

Спектры ЯМР высокого разрешения полимерного электролита (<sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F) были записаны на ЯМР-спектрометре AVANCE-III-500 Bruker (протонная ларморовская частота 500 МГц). Частоты измерения составляли 500, 194, 160, 126 и 471 МГц для <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C и <sup>19</sup>F соответственно, измерения проводились при комнатной температуре (22 ± 1 °С). Шкала химического сдвига была откалибрована с использованием сигнала ДМСО-d<sub>6</sub> в капилляре в качестве внешнего стандарта (2,50 ppm для <sup>1</sup>H).

Коэффициенты самодиффузии измерялись на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li и <sup>19</sup>F методом импульсного градиентного поля на частотах 400, 155,5 и 376,5 МГц соответственно. Измерения проводились на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE-III-400, оснащённом градиентным блоком diff60. Использовалась последовательность импульсного градиентного поля, стимулированного эхом.

Коэффициенты диффузии (D<sub>s</sub>) на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li и <sup>19</sup>F для всех составов ПЭ были измерены методом ЯМР с ИГМП. Все полученные диффузионные спады имели

экспоненциальную зависимость. Измерения  $D_s$  на различных ядрах дают информацию о подвижности следующих ионов и молекул: на ядрах  $^1\text{H}$  — катионов  $\text{EMI}^+$  и молекул растворителя, на ядрах  $^7\text{Li}$  — катионов лития и на  $^{19}\text{F}$  — анионов  $\text{BF}_4^-$ .

**Таблица 1.** Коэффициенты диффузии  $^1\text{H}$  ( $\text{EMI}^+$ , растворитель),  $^7\text{Li}$  ( $\text{Li}^+$ ),  $^{19}\text{F}$  ( $\text{BF}_4^-$ ) при  $22,5\text{ }^\circ\text{C}$

| Составы   | $D_{7\text{Li}}, \text{ м}^2/\text{с}$ | $D_{19\text{F}}, \text{ м}^2/\text{с}$ | $D_{1\text{H}}(\text{EMI}^+), \text{ м}^2/\text{с}$ | $D_{1\text{H}}(\text{Sol}), \text{ м}^2/\text{с}$ |
|-----------|--|--|---|---|
| ПЭ1 (DOL) | $4.09 \times 10^{-12}$                 | $1.36 \times 10^{-11}$                 | $1.93 \times 10^{-11}$                              | $4.46 \times 10^{-11}$                            |
| ПЭ2 (G2)  | $6.64 \times 10^{-12}$                 | $1.34 \times 10^{-11}$                 | $1.72 \times 10^{-11}$                              | $2.05 \times 10^{-11}$                            |
| ПЭ3 (G4)  | $4.53 \times 10^{-12}$                 | $8.41 \times 10^{-12}$                 | $1.18 \times 10^{-11}$                              | $6.78 \times 10^{-12}$                            |
| ПЭ4 (EC)  | $1.81 \times 10^{-12}$                 | $1.32 \times 10^{-11}$                 | $1.83 \times 10^{-11}$                              | $3.08 \times 10^{-11}$                            |

Наибольшая диффузионная подвижность катионов  $\text{Li}^+$  наблюдалась для состава ПЭ2, содержащего G2. В целом подвижность катиона  $\text{Li}^+$  уменьшается в ряду ПЭ:  $2 > 3 \sim 1 > 4$ . Стоит отметить, что для ПЭ3, где наблюдалась наименьшая подвижность ионов  $\text{EMI}^+$  и  $\text{BF}_4^-$  по сравнению с другими составами, диффузия катионов лития была лишь немного ниже, чем в составе ПЭ2.

Также были проведены температурные эксперименты по измерению коэффициентов диффузии  $D_s$  на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  и  $^{19}\text{F}$  в диапазоне температур от 0 до  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Зависимости имеют характер Аррениуса. Рассчитаны энергии активации диффузии.

Энергия активации диффузии  $\text{EMI}^+$  в чистом ИЖ составила  $21\text{ кДж/моль}$ , а в сшитом ДАК-ПЭГ эта величина была выше для всех исследованных полимерных электролитов ПЭ1-4, поскольку диффузия ИЖ в сшитой полимерной матрице затруднена.

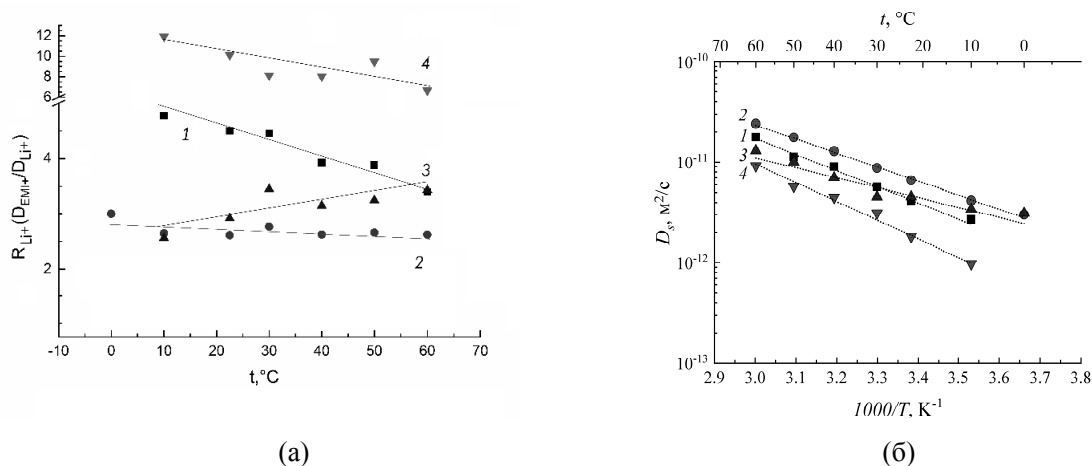
Для составов, содержащих диглим или тетрагим в качестве растворителя ( $E_a = 26,7$  и  $22,4\text{ кДж/моль}$  соответственно), наблюдались значительно более низкие энергии активации для диффузии катионов лития по сравнению с составами с DOL и EC ( $E_a = 30,6$  и  $35,5\text{ кДж/моль}$ ). В то же время  $E_a$  диффузии молекул растворителя была выше для ПЭ2 и ПЭ3 ( $E_a = 28,8$  и  $27,5\text{ кДж/моль}$ ), чем для ПЭ1 и ПЭ4 ( $E_a = 24,1$  и  $23,6\text{ кДж/моль}$ ).

Для понимания процессов конкурентного ионного транспорта из данных по коэффициентам диффузии на всех ядрах были рассчитаны гидродинамические радиусы всех ионов и молекул по уравнению Стокса-Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{c\pi\eta r_s} \quad (1)$$

где  $c$  — константа,  $\eta$  — вязкость, а  $r_s$  — радиус Стокса для диффундирующих частиц.

На рисунке 1а показана зависимость относительного гидродинамического радиуса катиона лития от температуры для четырех растворителей.



**Рисунок 1.** Температурная зависимость а) относительного гидродинамического радиуса катиона лития, б) коэффициентов диффузии  ${}^7\text{Li}$  для составов ПЭ 1-4. Цифры соответствуют составам ПЭ.

Как видно из рис. 1а, относительный гидродинамический радиус катиона лития для систем с малыми молекулами (ЕС, DOL и G2) уменьшается с ростом температуры. Это согласуется с существованием как первой, так и второй координационной сферы молекул растворителя вокруг катиона лития. Эффективный радиус сольватации уменьшается с ростом температуры из-за увеличения лабильности второй координационной сферы. Наибольший наклон наблюдался в случае циклических молекул, тогда как для диглима он практически отсутствовал.

В случае тетраглима эта зависимость обратная, т.е. с ростом температуры сольватная оболочка увеличивается. Вероятно, это связано с пересольватацией катиона лития из полимерной матрицы в тетраглим. Аномальные углы наклона температурной зависимости гидродинамического радиуса, а также коэффициентов диффузии для лития (рис. 1б) можно объяснить различным сольватным окружением катиона лития в системе полимер-тетраглим при разных температурах. Таким образом, при низких температурах  $R_{Li^+}$  в этой системе, как показали расчеты, уменьшается. Это можно объяснить координацией катиона лития вдоль полимерной матрицы, затем  $Li^+$  переходит в комплекс  $Li^+(G4)$ , а с ростом температуры — в его более устойчивый комплекс  $(G4)Li^+(G4)$ , как было показано в [4].

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, K.G. Khatmullina, G.R. Baymuratova, N.A. Emelianov, R.K. Baimuratova, A.V. Yudina. – *High Energy Chemistry*, **57**, 375-382 (2023).
2. K.G. Khatmullina, N.A. Slesarenko, A.V. Chernyak, G.R. Baymuratova, A.V. Yudina, M.P. Berezin, G.Z. Tulibaeva, A.A. Slesarenko, A.F. Shestakov, O.V. Yarmolenko – *Membranes*, **13**, 548 (2023).
3. V.I. Volkov, O.V. Yarmolenko, A.V. Chernyak, N.A. Slesarenko, I.A. Avilova, G.R. Baymuratova, A.V. Yudina, – *Membranes*, **12**, 416 (2022)
4. G.R. Baymuratova, K.G. Khatmullina, G.Z. Tulibaeva, I.K. Yakushenko, P.A. Troshin, O.V. Yarmolenko, – *Russ. Chem. Bulletin*, **71**, 2108 (2022)