

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

Слесаренко Никита Андреевич¹, Хатмуллина К.Г.^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

² Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт», Москва, Россия

e-mail: n.slasarenko@icp.ac.ru

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

Ранее был синтезирован полимерный гель-электролит на основе диакрилатаполиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ), соли LiBF₄ в этиленкарбонате и тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия (EMIBF₄) 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⁺ на свойства ионного транспорта в полимерном гель-электролите при введении ионной жидкости. В качестве молекул растворителя, сольватирующих катион Li⁺, 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, LiBF₄, DOL/G2/G4/EC, EMIBF₄ 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-LiBF₄-ИЖ-DOL (1:1:6:4)
- ПЭ2: ДАк-ПЭГ-LiBF₄-ИЖ-G2 (1:1:6:2)
- ПЭ3: ДАк-ПЭГ-LiBF₄-ИЖ-G4 (1:1:6:1)
- ПЭ4: ДАк-ПЭГ-LiBF₄-ИЖ-EC (1:1:6:4)

Спектры ЯМР высокого разрешения полимерного электролита (¹H, ⁷Li, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F) 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 ¹H, ⁷Li, ¹¹B, ¹³C и ¹⁹F соответственно, измерения проводились при комнатной температуре (22 ± 1 °С). Шкала химического сдвига была откалибрована с использованием сигнала ДМСО-d₆ в капилляре в качестве внешнего стандарта (2,50 ppm для ¹H).

Коэффициенты самодиффузии измерялись на ядрах ¹H, ⁷Li и ¹⁹F 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_s) на ядрах ¹H, ⁷Li и ¹⁹F 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 ^1H — катионов EMI^+ и молекул растворителя, на ядрах ^7Li — катионов лития и на ^{19}F — анионов BF_4^- .

Таблица 1. Коэффициенты диффузии ^1H (EMI^+ , растворитель), ^7Li (Li^+), ^{19}F (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)	4.09×10^{-12}	1.36×10^{-11}	1.93×10^{-11}	4.46×10^{-11}
ПЭ2 (G2)	6.64×10^{-12}	1.34×10^{-11}	1.72×10^{-11}	2.05×10^{-11}
ПЭ3 (G4)	4.53×10^{-12}	8.41×10^{-12}	1.18×10^{-11}	6.78×10^{-12}
ПЭ4 (EC)	1.81×10^{-12}	1.32×10^{-11}	1.83×10^{-11}	3.08×10^{-11}

Наибольшая диффузионная подвижность катионов Li^+ наблюдалась для состава ПЭ2, содержащего G2. В целом подвижность катиона Li^+ уменьшается в ряду ПЭ: $2 > 3 \sim 1 > 4$. Стоит отметить, что для ПЭ3, где наблюдалась наименьшая подвижность ионов EMI^+ и 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 ^1H , ^7Li и ^{19}F в диапазоне температур от 0 до $60\text{ }^\circ\text{C}$. Зависимости имеют характер Аррениуса. Рассчитаны энергии активации диффузии.

Энергия активации диффузии EMI^+ в чистом ИЖ составила 21 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, η — вязкость, а r_s — радиус Стокса для диффундирующих частиц.

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

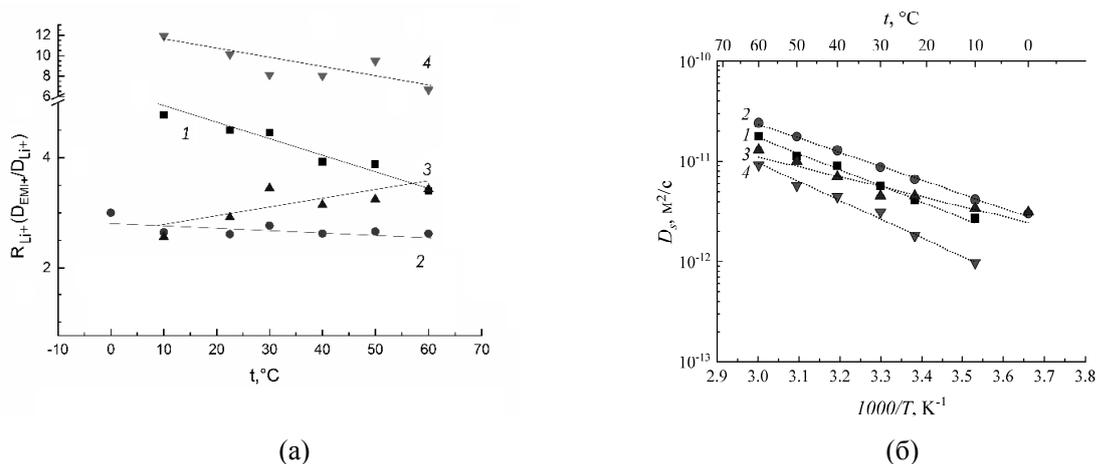


Рисунок 1. Температурная зависимость а) относительного гидродинамического радиуса катиона лития, б) коэффициентов диффузии 7Li для составов ПЭ 1-4. Цифры соответствуют составам ПЭ.

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)