

Таким образом, в ходе экспериментов определены условия проведения анодирования алюминия в щавелевокислом электролите с добавкой суспензии углеродных нанотрубок. Показано влияние добавки суспензии углеродных нанотрубок на оксидно-алюминиевое покрытие связано с изменением цвета покрытия и напряжения анодирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов: справочник / В.Ф. Хенли; под общ. ред. В.С. Синявского – М.: Металлургия, 1986 – 152 с.
2. Ильин, В.А. Краткий справочник гальванотехника / В.А. Ильин. – СПб.: Политехника, 1993. – 256 с.
3. Установка для получения углеродных наноматериалов: патент 2839 Республика Беларусь, МПК В82В 3/00. / В.М. Волжанкин, А.В. Крауклис, С.А. Жданок, П.П. Самцов. № 20050647; заявл. 25.10.2005; опубл. 30.06.2006.

УДК 544.6.018.462

Н.А. Слесаренко<sup>1</sup>, А.В. Черняк<sup>1,2</sup>, А.А.Слесаренко<sup>1</sup>,  
Г.Р.Баймуратова<sup>1</sup>, К. Г.Хатмуллина<sup>1</sup>, О.В.Ярмоленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
г. Черногоровка, Россия

<sup>2</sup>Научный центр в Черногоровке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, г. Черногоровка, Россия

### **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТНОГО ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ИОННУЮ И МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В СИСТЕМЕ ДАК-ПЭГ-LiBF<sub>4</sub>-EMIBF<sub>4</sub>-ЭК-SiO<sub>2</sub> МЕТОДОМ ЯМР**

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 – LiBF<sub>4</sub> – EMIBF<sub>4</sub> – ЭК – SiO<sub>2</sub>, которые могут повлиять на электрохимические свойства электролита. Составы НПЭ приведены в таблице 1, где ДАк-ПЭГ – диакрилат полиэтиленгликоля, EMIBF<sub>4</sub> – 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат, ЕС – этиленкарбонат, ПБ – перекись бензоила.

**Таблица 1 – Составы НПЭ**

НПЭ	Содержание	ДАк-ПЭГ <sub>700</sub>	LiBF <sub>4</sub>	EMIBF <sub>4</sub>	ЕС	SiO <sub>2</sub>	ПБ
1	моль	1	1	0	3		
	масс%	64,2	8,6	0	24,2	2	1
2	моль	1	1	2	3		
	масс%	46,7	6,3	26,4	17,6	2	1
3	моль	1	1	4	3		
	масс%	37,6	5	40,2	14,2	2	1
4	моль	1	1	6	3		
	масс%	30,2	4,1	51,3	11,4	2	1
5	моль	1	1	6	3		
	масс%	29	4	49	11	6	1

Для подтверждения чистоты исследуемых составов (1-5) были зарегистрированы одномерные ЯМР спектры высокого разрешения на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F и <sup>11</sup>B, а также двумерные <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY и <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H HSQC. Для расшифровки спектров полимерных электролитов были получены спектры (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F и <sup>11</sup>B) чистой ионной жидкости EMIBF<sub>4</sub>. Сигналы в спектрах <sup>1</sup>H полимерных электролитов значительно более широкие, чем в чистой EMIBF<sub>4</sub>. Уширен также сигнал этиленкарбоната (~4 м.д.). Уширение сигналов вызвано формированием разветвленной, сетчатой полимерной структуры [4,5] сформированной ДАк-ПЭГ, которая значительно затрудняет хаотическое движение EMIBF<sub>4</sub> и ЕС. На спектре <sup>1</sup>H электролита можно увидеть очень широкий сигнал от -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- полимерной матрицы с максимумом ~3 м.д. Этот сигнал коррелирует с <sup>13</sup>C сигналом при 69,2 м.д. на двумерном спектре <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H HSQC.

На рисунке 1 представлен двумерный спектр 2D DOSY, подтверждающий расшифровку сигналов, проведенную согласно одномерным <sup>1</sup>H спектрам. Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) были измерены коэффициенты самодиффузии (D<sub>s</sub>) на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>19</sup>F. Диффузионные затухания на всех ядрах имели экспоненциальный характер. Измерения на ядрах <sup>1</sup>H позволили определить парциальные коэффициенты самодиффузии D<sub>s</sub> EMIBF<sub>4</sub> и ЕС. D<sub>s</sub> на ядрах <sup>7</sup>Li соответствует подвижности катионов лития, на ядрах <sup>19</sup>F аниона BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

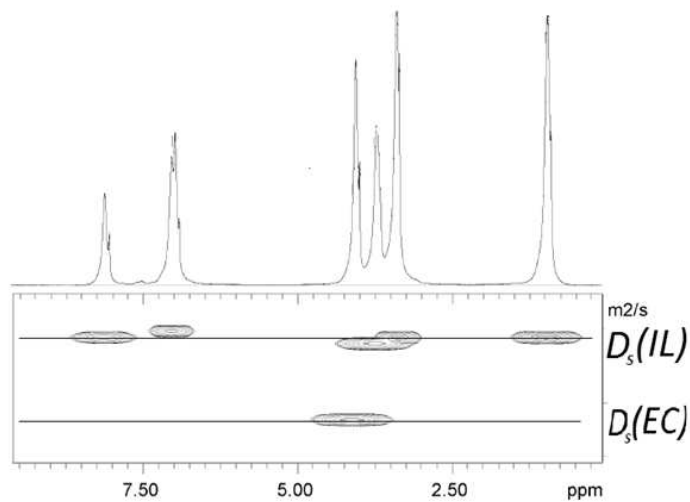


Рисунок 1 – ЯМР спектр  $^1\text{H}$  DOSY, состав 4

Результаты измерения  $D_s$  сведены в таблицы 2 и 3. Для сравнения представлены данные  $D_s$  для чистой EMIBF<sub>4</sub>. Коэффициент самодиффузии  $D_s$  на ядрах  $^{19}\text{F}$  (подвижность BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) ниже, чем на ядрах  $^1\text{H}$  (подвижность EM<sup>+</sup>). При нахождении аниона и катиона ионной жидкости EMIBF<sub>4</sub> 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  $^1\text{H}$  ЯМР спектре.

Таблица 2 – Коэффициенты диффузии и энергии активации на ядрах  $^1\text{H}$

	$D_s$ комн, $\text{m}^2/\text{s}$		$E_a$ , kJ/mol	
	EC	EMIBF <sub>4</sub>	EC	EMIBF <sub>4</sub>
1	$3.99 \times 10^{-12}$	-	42,5	-
2	$8.52 \times 10^{-12}$	$4.33 \times 10^{-12}$	36.1	37.2
3	$1.7 \times 10^{-11}$	$9.99 \times 10^{-12}$	30.0	29.9
4	$2.62 \times 10^{-11}$	$1.62 \times 10^{-11}$	31.6	30.8
5	$2.7 \times 10^{-11}$	$1.7 \times 10^{-11}$	29.2	28.3
EMIBF <sub>4</sub>	$5.15 \times 10^{-11}$		20.9	

Таблица 3 – Коэффициенты диффузии и энергии активации на ядрах  $^{19}\text{F}$  и  $^7\text{Li}$

	$D_s$ комн, $\text{m}^2/\text{s}$	$E_a$ , kJ/mol	$D_s$ комн, $\text{m}^2/\text{s}$	$E_a$ , kJ/mol
	$^{19}\text{F}$	$^{19}\text{F}$	$^7\text{Li}$	$^7\text{Li}$
	LiBF <sub>4</sub> + EMIBF <sub>4</sub>	LiBF <sub>4</sub> + EMIBF <sub>4</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiBF <sub>4</sub>
1	$1.42 \times 10^{-12}$	37.5	$1.15 \times 10^{-13}$	51.6
2	$3.41 \times 10^{-12}$	33.2	$3.19 \times 10^{-13}$	44.5
3	$6.85 \times 10^{-12}$	29.1	$7.26 \times 10^{-13}$	42.6
4	$1.24 \times 10^{-11}$	27.1	$1.47 \times 10^{-12}$	37.1
5	$1.30 \times 10^{-11}$	27.6	$1.90 \times 10^{-12}$	35.8
EMIBF <sub>4</sub>	$3.90 \times 10^{-11}$	27.0	-	-

По полученным данным в полимерных электролитах составов 1-5 катион Li<sup>+</sup> имеет наименьший коэффициент диффузии  $D_s$ :  $D_s(\text{EM}^+) \approx D_s(\text{BF}_4^-) \gg D_s(\text{Li}^+)$ . Низкая подвижность обусловлена обра-

зованием сольватов катионов лития с молекулами этиленкарбоната. Увеличение добавки SiO<sub>2</sub> от 2 до 6 масс% (переход от состава 4 к составу 5) приводит к небольшому увеличению D<sub>s</sub> катионов лития, что говорит о положительном вкладе наночастиц SiO<sub>2</sub> (Аэросил 380, d~7 нм) в подвижность катионов лития.

Получены температурные зависимости коэффициентов самодиффузии D<sub>s</sub> на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>19</sup>F в интервале от 20 до 60°C. Зависимости имели аррениусовский характер. Рассчитаны энергии активации диффузии (табл. 2-3). Показано, что энергия активации диффузии чистой ионной жидкости составляет ~20 кДж/мол, а в составе полимерного электролита заметно больше: 28-37 кДж/мол. При увеличении содержания SiO<sub>2</sub> энергия активации диффузии ионной жидкости, а также молекул растворителя уменьшается от 32 до 28 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 0089-2019-0010/AAAA-A19-119071190044-3.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yarmolenko, O.V. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium power sources (review) / O.V. Yarmolenko, A.V. Yudina, K.G. Khatmullina // Russ. J. Electrochem. – 2018 – V. 54 – P. 325–343.
2. Volkov, V.I. Polymer electrolytes for lithium ion batteries studied by NMR techniques / 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 – A.416.
3. Chernyak, A.V. The effect of the solvate environment of lithium cations on the resistance of polymer electrolyte/electrode interface in solid-state lithium battery / 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. – A. 1111.
4. Baymuratova, G.R. Specific features of Ion Transport in New Nanocomposite Gel Electrolytes Based on Cross-Linked Polymers and Silica Nanoparticles / G.R. Baymuratova, A.V. Chernyak, A.A. Slesarenko, G.Z. Tulibaeva, V.I. Volkov, O.V. Yarmolenko // Russian Journal of Electrochemistry. – 2019 – V. 55, №6 – P.529–536.
5. Chernyak, A.V. Influence of the reticular polymeric gel-electrolyte structure on ionic and molecular mobility of an electrolyte system salt-ionic liquid: LiBF<sub>4</sub>-1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate / 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. – V. 65, № 8. – P. 2053-2058.