

Каюмов Р.Р.¹,
Шмыглева Л.В.¹,
Сангинов Е.А.¹,
Истомина А.С.²,
Резницких О.Г.³,
Ярославцева Т.В.²,
Бушкова О.В.^{1,2}

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

³Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва

ВЛИЯНИЕ АПРОТОННОГО ПЛАСТИФИКАТОРА НА ИОНПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ЛИТИРОВАННОГО НАФИОНА

Решающим фактором при проектировании литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является выбор электролита. Именно этот компонент обеспечивает безопасность батареи и рабочую температуру, а также обеспечивает стабильную циклическую работу и позволяет использовать высоковольтные материалы для положительного электрода. Поэтому поиск новых электролитов с улучшенными свойствами является чрезвычайно актуальной задачей и предметом значительного научного интереса в настоящее время. Успех в разработке новых, улучшенных электролитов определяет перспективы и сроки выхода на рынок литий-ионных аккумуляторов следующего поколения для электромобилей и других мощных приложений.

В частности, жидкие или гелевые электролиты, которые в настоящее время используются в массовом производстве ЛИА, не могут в достаточной степени гарантировать желаемый уровень безопасности таких устройств (особенно высокомоощных моделей) из-за низких температур вспышки и кипения в сочетании с высоким давлением паров линейных карбонатов, которые используются для регулирования их вязкости и смачивающих свойств; термической нестабильностью литиевой соли LiPF_6 и SEI, образующихся в электролитах; а также их биполярной проводимости.

В полиэлектролитах (иономерах), анионы которых ковалентно связаны с полимерной цепью, подвижны только катионы Li^+ . Неорганические суперионные проводники также обладают униполярной катионной проводимостью. Однако преимущества полиэлектролитных мембран включают их гибкость, эластичность,

простоту изготовления тонких пленок и хорошую адгезию к другим компонентам батареи, обеспечивая надежный контакт на границе раздела электрод/электролит. Пластифицированные полиэлектролиты обладают достаточно высокой литий-ионной проводимостью [1, 2]. Хотя пластифицированные полиэлектролиты не являются наиболее желательным полимерным электролитом, не содержащим растворителей, они, тем не менее, представляют собой значительный шаг вперед в развитии литий-ионных технологий. Такие мембраны выполняют функции не только литийпроводящего электролита, но и сепаратора, предотвращая прямой контакт и электронный перенос между электродами.

На сегодняшний день предложено большое количество разнообразных катионпроводящих полиэлектролитов. Среди них особый интерес представляют перфторированные полимеры с боковыми цепями, содержащими слабо координирующие анионные центры ($-\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_2\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3^-$ и др.), поскольку низкая координирующая способность таких связанных анионов обеспечивает высокую концентрацию подвижных противоионы (носители заряда) при введении пластификатора; перфторированный каркас обеспечивает высокую механическую, химическую и термическую стабильность мембраны. Одной из перспективных полимерных мембран является перфторированный иономер сульфоновой кислоты Нафион (DuPont) (рис. 1). Нафионоподобные полимеры легко превращаются в реакциях ионного обмена из их исходной кислотной формы в солевую с различными катионами, сохраняя при этом прочность, термическую и химическую стабильность.

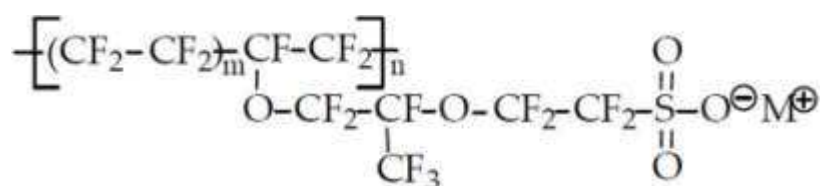


Рисунок 1 – Структурная формула Нафиона, где M^+ - это заменяемый противоион.

Дипольные апротонные растворители, как индивидуальные, так и двух- или трехкомпонентные смеси, служат пластификаторами для мембран Li-Нафион. Природа пластификатора влияет не только на физико-химические свойства таких полимерных электролитов, но и на электротранспортные свойства, в том числе и в области отрицательных температур. В связи с этим поиск новых, более перспективных пластификаторов для Li-Нафион является актуальной

задачей.

Поэтому целью работы было исследование влияния природы апротонных растворителей (диметсульфоксид, сульфолан, этилен- и пропиленкарбонат, диглим) и их смесей на свойства полимерной мембраны Li-Нафион.

Величины ионной проводимости для мембран с индивидуальными растворителями при комнатной температуре достигают от 10^{-5} См/см (для пропиленкарбоната), до 10^{-3} См/см (для диметилсульфоксида). Однако, при снижении температуры ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается скачкообразное падение проводимости, вызванное фазовым переходом растворителя внутри мембраны. Тогда как для мембран, насыщенных двойными и тройными смесями апротонных пластификаторов можно добиться повышение ионной проводимости до 10^{-5} См/см при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В докладе будут обобщены данные ИК-спектроскопии, импедансометрии, гравиметрии, температурного синхронного термического анализа, а также результаты возможности практического применения исследуемых полимерных электролитов в гибких тонкопленочных ЛИА.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-19-00014) и частично по теме Государственного задания ИПХФ РАН (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5) и соответствии с Государственным заданием ИХТТ УрО РАН по теме № 0320-2019-0005 (Рег. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Zhang, C. Li, M. Piszcz, E. Coya, T. Rojo, L.M. Rodriguez-Martinez, M. Armand, Z. Zhou, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 797-815.
2. J.M.G. Cowie, G.H. Spence, Solid State Ionics 123 (1999) 233-242.