

К.Г. Хатмуллина^{1,2}, Г.Р. Баймуратова¹, А.В. Юдина¹,
А.А. Слесаренко¹, Г.З.Тулибаева¹, О.В. Ярмоленко¹

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, 142432 Черноголовка, Россия;

² Национальный исследовательский университет «Московский энергетический
институт», 111250 Москва, Россия. e-mail: khatmullina_k@mail.ru

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И НАНОПОРОШКА SiO₂ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Ионные жидкости (ИЖ), благодаря своим уникальным свойствам, таким как термостабильность, незначительная летучесть, низкая горючесть и высокая ионная проводимость, нашли свое применение в качестве компонентов электролитов для электрохимических устройств, таких как суперконденсаторы и литий-ионные аккумуляторы.

В настоящей работе были синтезированы нанокompозитные полимерные электролиты (НПЭ) на основе диакрилата полиэтиленгликоля (PEGDA) (рис.1), соли LiBF₄, этиленкарбоната (EC) и ионной жидкости тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия (EMIBF₄) с введением различного количества наночастиц SiO₂ (Aerosil 380) и изучены их физико-химические свойства. Данная электролитная система объединяет в своем составе преимущества использования ионной жидкости EMIBF₄ [1] и наночастиц SiO₂ [2-4], которые были изучены нами ранее.

Синтез нанокompозитных полимерных электролитов проводили по реакции полимеризации PEGDA в присутствии радикального инициатора перекиси бензоила при ступенчатом режиме отверждения: 60°C - 3 часа, 70°C - 1 час, 80°C - 1 час. Все полученные пленки НПЭ были оптически прозрачны.

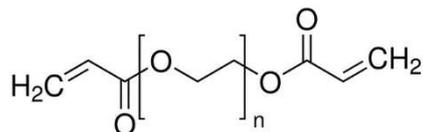


Рисунок 1 - Диакрилат полиэтиленгликоля (PEGDA)

Удельные проводимости полученных образцов НПЭ измеряли методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках нержавеющей сталь (НС)//НС с амплитудой сигнала 10 мВ в интервале

температур от -40°C до 100°C . Годограф импеданса представлял собой прямую линию с углом наклона 70-80 градусов. Результаты расчета проводимости представлены в таблице 1.

Аррениусовская зависимость проводимости от температуры для всех составов имеет нелинейный характер во всем температурном интервале от -40°C до 100°C , поэтому была построена Аррениусовская зависимость в двух температурных интервалах: от -40°C до 15°C и от 25°C до 100°C и рассчитана эффективная энергия активации в данных интервалах. Результаты приведены в таблице 1 и на рис. 2.

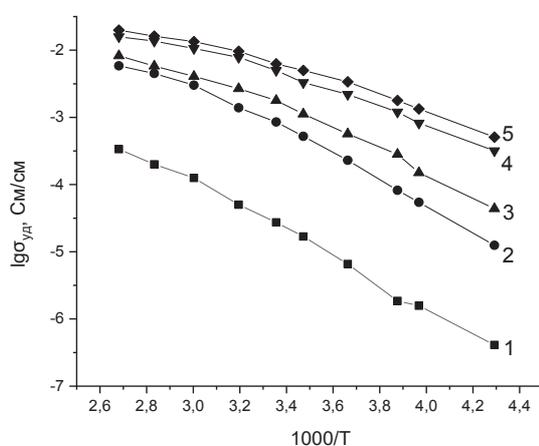


Рисунок 2 - Логарифмическая зависимость проводимости НПЭ от обратной температуры. Цифры у кривых - номера образцов НПЭ

Таблица 1 – Составы НПЭ, их проводимость при комнатной температуре и ее эффективная энергия активации

№	Состав, моль	σ , мСм/см	$E_a^{\text{эф}}$, кДж/моль	
			$(-40 \div 15)^{\circ}\text{C}$	$(25 \div 100)^{\circ}\text{C}$
1	PEGDA-LiBF ₄ -EC (1:1:3) +2 мас.% SiO ₂	0.03	37.8±2.4	31.1±1.6
2	PEGDA-LiBF ₄ -IL-EC (1:1:2:3) +2 мас.% SiO ₂	0.8	38.0±0.3	24.5±2.0
3	PEGDA-LiBF ₄ -IL-EC (1:1:4:3) + 2 мас.% SiO ₂	1.8	33.2±1.6	18.6±0.3
4	PEGDA-LiBF ₄ -IL-EC (1:1:6:3) +2 мас.% SiO ₂	5.0	24.1±1.1	14.0±1.4
5	PEGDA-LiBF ₄ -IL-EC (1:1:6:3) +6 мас.% SiO ₂	6.2	23.5±0.9	13.7±1.4

Из таблицы 1 видно, что при увеличении содержания ионной жидкости происходит увеличение проводимости и уменьшение ее

эффективной энергии активации. Для составов НПЭ 4 и 5 эффективные энергии активации практически равны, что говорит об отсутствии вклада концентрации наночастиц SiO_2 в ионную проводимость.

Для испытаний в литиевой ячейке был выбран органический катодный материал на основе литиевой соли производного тетраазапентацена (LiОНТАР) [5], редокс процесс которого показан на рис.3. В качестве электролита использовали составы НПЭ 3-5. Результаты циклирования ячейки Li/НПЭ/LiОНТАР приведены на рис.4 для состава НПЭ 3.

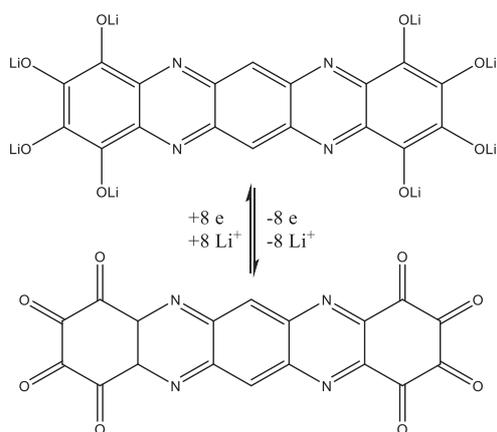


Рисунок 3 – Электрохимический редокс - процесс LiОНТАР

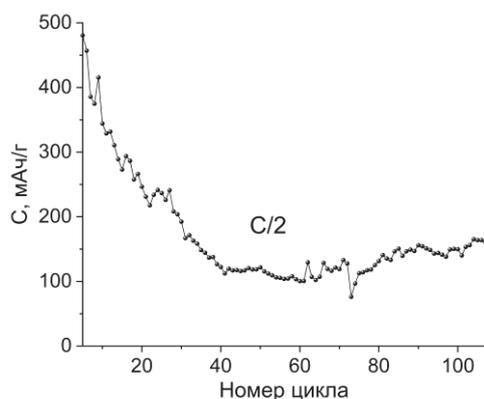


Рисунок 4 – Зависимость разрядной емкости ячеек Li// LiОНТАР с НПЭ состава PEGDA-LiBF₄-IL-EC (1:1:4:3)+2 мас.% SiO₂ от номера цикла при скорости C/2 в диапазоне напряжения 0.7 ÷ 3.5 В.

Из рис. 4 видно, что на начальных циклах достигается теоретическая емкость LiОНТАР, но в дальнейшем идет падение емкости в связи с деградацией органического материала. После 100 циклов заряда-разряда разрядная емкость достигает значения 160 мАч/г, что соответствует емкости неорганического катодного материала LiFePO_4 , ко-

торый используется в коммерческих литий-ионных аккумуляторах. Но применение полимерного электролита с широким диапазоном рабочих температур (от -40 до 100 °С) и отсутствием давления насыщенных паров делает источник тока более безопасным в эксплуатации.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации, проект № АААА-А19-119071190044-3 (синтез электролита) и проект FFSG-2022-0001 (122111700046-3) (испытание с органическим электродом).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ярмоленко, О.В. Новые полимерные электролиты состава диакрилат полиэтиленгликоля – LiBF_4 – тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия с введением алкиленкарбонатов / О.В. Ярмоленко, А.В. Юдина, А.А. Игнатова, Н.И. Шувалова, В.М. Мартыненко, Л.М. Богданова, А.В. Черняк, В.А. Забродин, В.И. Волков // Известия АН. Сер.хим. – 2015. – Т.64, №.10. – С. 2505-2511.
2. Ярмоленко, О.В. Нанокompозитные полимерные электролиты для литиевых источников тока (обзор) / О.В. Ярмоленко, А.В. Юдина, К.Г. Хатмуллина // Электрохимия. – 2018. – Т.54, №4. – С. 377-394.
3. Баймуратова, Г.Р. Проводящие свойства нанокompозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля и наночастиц диоксида кремния на границе с литиевым электродом / Г.Р. Баймуратова, А.А. Слесаренко, А.В. Юдина, О.В. Ярмоленко // Известия АН. Сер.хим. – 2018. – Т.67, №9. – С. 1648-1654.
4. Баймуратова, Г.Р. Дизайн твердотельного литиевого аккумулятора с LiFePO_4 -катодом и полимерным гель- электролитом с наночастицами диоксида кремния / Г.Р. Баймуратова, К.Г. Хатмуллина, А.В. Юдина, О.В. Ярмоленко // Электрохимия. – 2022. – №3. – С. 188-199.
5. Slesarenko, A.A. New tetraazapentacene-based redox-active material as a promising high-capacity organic cathode for lithium and potassium batteries / A.A. Slesarenko, I.K. Yakuschenko, V. Ramezankhani, V. Sivasankaran, O.E. Romanyuk, A.V. Mumyatov, A.F. Shestakov, O.V. Yarmolenko, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // J. Power Sources. – 2019. – V.435. – С. 226724.