

ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Полимерные электролиты являются важной частью аккумуляторной ячейки. Они призваны заменить традиционную конструкцию, состоящую из жидкого электролита и сепаратора из-за ряда её недостатков. Одной из проблем является риск короткого замыкания из-за неконтролируемого роста дендритов в электрохимической ячейке. Кроме того, в жидких электролитах растворители могут реагировать с солью лития, образуя нерастворимые соединения. Иногда такие реакции сопровождаются выделением газообразных продуктов, особенно при электролизе растворителя во время сильного разряда или перезаряда ячейки. Помимо этого, органический растворитель сам по себе является легко воспламеняемой жидкостью тем самым повышая пожароопасность аккумулятора. Ещё один недостаток - невозможность использования металлического лития в качестве анода, который теоретически может значительно повысить гравиметрическую ёмкость аккумуляторной ячейки. В силу указанных недостатков учёные уже с 1970 года начали заниматься исследованиями полимерных электролитов [1]. Однако полимерные электролиты в свою очередь имеют один недостаток меньшую ионную проводимость по сравнению с жидкими электролитами. За многие годы было предложено несколько решений для улучшения ионной проводимости полимерных электролитов и теорий, объясняющих, как и из-за чего происходит её увеличение в каждом случае в том числе при замене одного полимера другим. Одним из способов, которым можно воспользоваться при изучении полимерных электролитов, является применение квантово-химических расчётов.

В исследовании [2] использовали молекулярно-динамическое моделирование для изучения жидких электролитов, где выявили что ряд экспериментально измеренных параметров согласуется с расчётами. Поэтому цель данной работы заключается в том, чтобы соотнести результаты квантово-химических расчётов полимерных электролитов с измеренными значениями ионной проводимости и попытаться выявить закономерности.

Известно, что для создания полимерных электролитов подходят только полимеры содержащие электроотрицательные группы. Это связано с тем, что в случае полного отсутствия растворителя предполагается что именно эти группы будут диссоциировать соль на ионы.

Несмотря на то, что в случае геля полимерных или пластифицированных растворителем электролитов диссоциацию обеспечивает растворитель, если взять полимер, не содержащий электроотрицательных групп, он просто не растворится и не набухнет в полярном апротонном растворителе из-за чего не получится изготовить электролит.

Разные полимеры, но с одинаковыми группами дают разную проводимость, не говоря уже о полимерах с различающимися группами. Логично предположить, что разница в проводимости может быть связана именно с характеристиками электроотрицательной группы, среди которых наибольшее значение имеют эффективные атомные заряды и дипольный момент.

Для расчётов была выбрана простая в обращении программа HyperChem. Метод PM3 был выбран из-за скорости его работы. Хотя он и не параметризован для лития, его результаты по длинам связей S-N и S=O в соли бис(трифторметансульфонил)имид лития LiTFSI близки к данным более точных методов, таких как Ab Initio [3] и DFT и экспериментальным данным.

Некоторые исследования связывают ионную проводимость с диэлектрической проницаемостью [4], которая зависит от способности материала поляризоваться, что обусловлено дипольным моментом молекул. Так же стоит отметить, что как расчёты методом PM3 могут быть не полностью соответствующими действительности, так и расчётная модель не включает влияние воды, содержащейся в воздухе, которая может влиять на получаемые результаты ионной проводимости. Тем не менее для первого приближения использование метода PM3 вполне оправдано.

Расчётная модель построения полимера в пять мономерных звеньев была выбрана, чтобы соответствовать используемым нами составам для измерения ионной проводимости (например, ПВДФ-LiTFSI 50-50 масс. %). В расчётной модели получается соотношение 52-48 масс. % (по молекулярной массе) при построении пяти звеньев ПВДФ и одной молекулы соли. Хотя при увеличении числа звеньев дипольный момент изменяется нелинейно (зависит от полученной конформации), но заряды на атомах в группах, находящихся в центре молекулы стабилизируются уже при пяти мономерных звеньях.

Методика расчетов в HyperChem:

1. Построение молекул полимеров, соли, растворителя.
2. Оптимизация молекул: комбинация PM3 и AMBER (несколько циклов до сходимости, финальный расчёт PM3).
3. Построение систем: полимер/соль лития, полимер/полимер, полимер/катион лития, полимер/растворитель/соль лития.
4. Расчёт: цикл PM3/AMBER с финальным PM3.

**Таблица – Зависимость ионной проводимости электролита
от дипольного момента полимерной матрицы**

Полимерная матрица	Максимальная ионная проводимость, См/см	Дипольный момент, D
ПВДФ-ПММА (50-50)	$8.9 \cdot 10^{-4}$	14.0
ПВДФ-ПЭО (50-50)	$6.9 \cdot 10^{-4}$	8.5
ПВДФ	$9.5 \cdot 10^{-5}$	8.0
ПВДФ-ППК (50-50)	$1.0 \cdot 10^{-3}$	7.5
ПММА	$2.3 \cdot 10^{-4}$	2.7
ППК	$2.4 \cdot 10^{-4}$	1.7
ПЭО	$1.2 \cdot 10^{-5}$	1.4

Примечание. ПВДФ – поливинилиденфторид, ПММА – полиметилметакрилат, ППК – полипропиленкарбонат, ПЭО – полиэтиленоксид.

В результате корреляция большинства параметров (энергия Гиббса, распределение зарядов) с экспериментальными данными оказалась слабой. Наиболее согласующийся параметр – дипольный момент полимера (без соли и растворителя). Поэтому как видно из данных таблицы максимальная ионная проводимость в $1 \cdot 10^{-3}$ См/см достигается в смесевой матрице с дипольным моментом 7.5 D. В дальнейшем планируется расширить выборку полимеров, проверить другие их сочетания, а также проверить повторяемость закономерности на растворах соли в растворителях. В случае успеха эта теория может стать критерием подбора материалов для изготовления новых электролитов с повышенной ионной проводимостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Armand M. The history of polymer electrolytes // Solid State Ionics. 1994. Vol. 69, № 3-4. P. 309–319.
2. Applying Classical, *Ab Initio*, and Machine-Learning Molecular Dynamics Simulations to the Liquid Electrolyte for Rechargeable Batteries / Yao N. [et al.] // Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 122, № 12. – P. 10970–11021.
3. Gejji S. P., Agrawal P. R., Dhumal N. R. Ab initio structure and vibrational frequencies of lithium aromatic sulfonyl imide salts // Theoretical Chemistry Accounts. Springer Science+Business Media. – 2002. – Vol. 107, № 6. – P. 351–356.
4. Aziz S. B. Role of Dielectric Constant on Ion Transport: Reformulated Arrhenius Equation // Advances in Materials Science and Engineering. – 2016. – P. 1–11.