

Каучук и резина. – 2019. – Т. 78. – №. 2. – С. 78–87.

2. Linkova T. S., Shumbutov D. E. The Innovative Development of the Production of Synthetic Rubber and Car Tire // Industry Competitiveness: Digitalization, Management, and Integration: Volume 2. – Springer International Publishing, 2021. – С. 9–17.

3. Седых В. А., Карманова О. В., Королева Е. В. Модификация бутадиен-нитрильного каучука на стадии его выделения // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2018. – Т. 80. – №. 3 (77). – С. 323–329.

4. Никулина Н. С. Выделение бутадиен-стирольного каучука из латекса гибридным коагулянтном на основе полидиметилдиаллиламмоний хлорида и вязкого волокна // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – №. 6. – С. 62–68.

5. Черных В. Н. Экологический аспект технологии получения синтетических каучуков // Молодежь и научно-технический прогресс. – 2021. – С. 592–593.

6. Черных О. Н., Никулин С. С., Пугачева И. Н. Изучение возможности применения хлорида аммония для выделения синтетических каучуков из латексов с оценкой свойств получаемых резиновых смесей и вулканизаторов // Вестник ВГУИТ. – 2012. – № 4. – С. 112–114.

УДК 544.6.018.47-036.5

И. Д. Иванов, магистрант, Т. В. Плякин, бакалавр,
Т. Б. Чентемиров, бакалавр, В. В. Климов, канд. хим. наук, доц.
А. Н. Гайдадин, канд. тех. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВолГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация)
А. Н. Бушуев, мл. науч. сотр., И. В. Толстобров, мл. науч. сотр.
(ФГБОУ ВО «ВятГУ», г. Киров, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА / ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Широкое использование литий-ионных аккумуляторов вывело множество проблем, связанных с применяемыми в них электролитами. Жидкие и гелевые электролиты отличаются повышенной пожаро- и взрывоопасностью, ограниченным температурным диапазоном использования и склонностью к образованию на поверхности катода дендритов лития, что приводит к снижению ёмкости и увеличивает риск коротких замыканий [1]. Более перспективными являются твёрдые полимерные электролиты (ТПЭ). Их агрегатное состояние позволяет уменьшить количество органических растворителей и устранить вышеупомянутые проблемы.

Работа ТПЭ основана на процессе сольватации ионов соли лития при помощи функциональных групп полимера, который служит матрицей электролита [2]. Для создания таких систем используются полимеры с полярными электроотрицательными группами в макромолекулах. Эти группы способствуют диссоциации соли и последующей сольватации ионов, а полимерная матрица обеспечивает перемещение ионов между электродами аккумулятора. Важно учитывать степень кристалличности полимера, поскольку её уменьшение повышает подвижность ионов соли в матрице ТПЭ [3].

В качестве перспективного полимера для производства эффективных аккумуляторов рассматривается поливинилиденфторид (ПВДФ). Он обладает механической прочностью, широким окном стабильности, высокой термической и электрохимической устойчивостью, негорюч и демонстрирует хорошую ионную проводимость, на уровне жидких и гелевых аналогов [4]. Регулировать проводимость твёрдых полимерных электролитов (ТПЭ) можно за счет использования сополимеров. Примерами таких сополимеров служат бутadiен-нитрильный каучук (БНК) и его гидрированные аналоги (ГБНК).

Перспективным способом повышения ионной проводимости твердых полимерных электролитов (ТПЭ) является использование смесей двух полимеров [5]. Этот подход основан на формировании специфических структур, состоящих из двух полимеров, чье взаимодействие усиливает способность полимеров к сольватации ионов лития. Для смесей полимеров важным параметром является совместимость компонентов, на что влияет множество факторов, в том числе и молекулярная масса полимеров [6].

Широко распространенным способом получения пленок ТПЭ является метод полива из раствора. Данный подход предполагает приготовление раствора, содержащего полимеры и соль, с последующим нанесением его на инертную подложку. В процессе испарения растворителя образец последовательно проходит несколько этапов: от начального состояния раствора соли и полимеров через стадию гелеобразного ТПЭ с высокой концентрацией растворителя до формирования пленки квази-твердого полимерного электролита. Ключевым моментом является контроль количества растворителя, так как его присутствует способность сольватации ионов лития. Это приводит к образованию комплекса «ион лития-растворитель», который далее перемещается в полимерной матрице [7]. Таким образом, растворитель оказывает существенное влияние на ионную проводимость, что делает изучение его природы важным фактором для понимания проводящих свойств электролитов.

В квази-ТПЭ растворитель остается в малых количествах и вы-

полняет роль пластификатора, уменьшая степень кристалличности и участвуя в сольватации ионов лития. Распространенными пластификаторами в данных системах являются линейные карбонаты, например пропиленкарбонат (ПК) и его производные [8].

В исследованиях использовался ПВДФ марки Solef 5130 с молекулярной массой 1 000 000 а.е.м.; опытные образцы: ПВДФ-7 (70 000 а.е.м.) и ПВДФ-3 (30 000 а.е.м.). Также использовался гидрированный бутадиен-нитрильный каучук Z2020L. Источником ионов лития служила соль бис(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI). Для создания растворов были использованы диметилформамид и тетрагидрофуран. В качестве пластифицирующих жидкостей используются пропиленкарбонат и изопропил 2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонат.

Для определения ионной проводимости использовали метод импедансной спектроскопии с помощью потенциостата/гальваностата Smart Stat PS-50 (Россия), оснащенного модулем измерения импеданса FRA2. Для определения проводимости образцы помещали в ячейку между двумя электродами из нержавеющей стали, затем проводили измерения при частотах сканирования от 10 Гц до 10 КГц. Ионную проводимость σ рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{S \cdot R_b},$$

где l – толщина (см), S – площадь поперечного сечения образца (см²), R_b – объемное удельное сопротивление (Ом).

Были проведены испытания полимерных электролитов на основе ГБНК и ПВДФ разной молекулярной массы. Было оценено влияние содержания и типа остаточного растворителя на ионную проводимость электролитов на основе смеси полимеров.

При исследовании образцов Solef:ГБНК было выяснено, что для достижения ионной проводимости в $1,0 \cdot 10^{-3}$ См/см образце без пластификатора должен содержать 21 масс. % растворителя от массы всего электролита. Присутствие ПК позволяет снизить содержания растворителя до 16 масс. % при сохранении уровня квази-ТПЭ. Фторсодержащий пластификатор оказался менее эффективным.

Показатели ионной проводимости для систем ПВДФ-7:ГБНК и ПВДФ-3:ГБНК находятся ниже, чем для высокомолекулярного аналога и только образец на основе ПВДФ-3 с добавлением фторсодержащего пластификатора при 21 масс. % растворителя достигает проводимости в $9,0 \cdot 10^{-4}$ См/см. Молекулярная масса оказывает существенное влияние на проводимость. Так, при содержании 17 масс. % растворителя, образцы с ПК обладают следующими значениями проводимости: Solef:ГБНК – $1,35 \cdot 10^{-3}$ См/см; ПВДФ-7:ГБНК – $6,0 \cdot 10^{-4}$

См/см; ПВДФ-3:ГБНК – $3,0 \cdot 10^{-4}$ См/см. Можно заметить, что уменьшение молекулярной массы прямо пропорциональна уменьшению ионной проводимости.

Системы, содержащие 2233 и 16 масс. % растворителя имеют следующие значения проводимости: Solef:ГБНК – $6,4 \cdot 10^{-5}$ См/см; ПВДФ-7:ГБНК – $9,3 \cdot 10^{-5}$ См/см; ПВДФ-3:ГБНК – $2,0 \cdot 10^{-4}$ См/см. в результате установлено снижение проводимости ТПЭ с увеличением содержания 2233 в их матрице.

По результатам исследования можно высказать предположение о формировании более эффективных структур для миграции сольватированных ионов в полимер-полимерных электролитах с увеличением молекулярной массы полимеров. На проводимость так же влияет природа растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chattopadhyay J., Tara Sankar Pathak, Diogo M.F. Santos. Applications of Polymer Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: A Review // *Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2023. Vol. 15, № 19. P. 3907–3907.
2. Barbosa J.C. et al. Toward Sustainable Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7, № 17. P. 14457–14464.
3. AZIZ S.B. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2018. Vol. 3, № 1. P. 1–17.
4. Khanh T. et al. Novel single-ion conducting electrolytes based on vinylidene fluoride copolymer for lithium metal batteries // *Journal of Power Sources*. Elsevier BV, 2021. № 498. P. 229920–229920.
5. Wang F. et al. Influence of additives in a PVDF-based solid polymer electrolyte on conductivity and Li-ion battery performance // *Sustainable Energy & Fuels*. 2018. Vol. 2, № 2. P. 492–498.
6. Изучение ионной проводимости смесевых композиций на основе ПВДФ и ГБНК / И.Д. Иванов, А.Н. Гайдадин, В.В. Климов, А.В. Навроцкий, А.Н. Бушуев, И.В. Толстобров // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2024. - № 12 (295). - С. 101-109.
7. Barbosa J.C. et al. Influence of Solvent Evaporation Temperature on the Performance of Ternary Solid Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Combining an Ionic Liquid and a Zeolite // *ACS Applied Energy Materials*. American Chemical Society (ACS), 2023. Vol. 6, № 10. P. 5239–5248.
8. Li Z. et al. Solvent- Mediated Li_2S Electrodeposition: A Critical Manipulator in Lithium–Sulfur Batteries // *Advanced Energy Materials*. Wiley-Blackwell, 2018. Vol. 9, № 1.