

На правах рукописи

Баймуратова Гузалия Рафиковна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ
НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЬ - ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка - 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)

Научный руководитель: **Ярмоленко Ольга Викторовна**

доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Кулова Татьяна Львовна**

доктор химических наук,

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт физической химии и электрохимии
им. А. Н. Фрумкина РАН,
заведующая лабораторией Процессов в химических
источниках тока

Карасева Елена Владимировна

кандидат химических наук, доцент

Уфимский Институт химии - обособленное
структурное подразделение Федерального
государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
РАН,
старший научный сотрудник лаборатории
Электрохимии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский университет
«Московский энергетический институт»

Защита диссертации состоится «14» апреля 2021 г. в 10 часов 00 минут на заседании
диссертационного совета Д 002.082.02 при Федеральном государственном бюджет-
ном учреждении науки «Институт проблем химической физики Российской акаде-
мии наук»: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова
д.1, корпус общего назначения, актовый зал, тел./факс +7(496)522-51-34

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИПХФ РАН
<https://www.icp.ac.ru/ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.х.н.

Джабиев Таймураз Савельевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень ее разработанности

В последнее время для создания безопасных химических источников тока (ХИТ) необходимо решать не только вопросы мощности, но и современные экологические и экономические проблемы, которые возникают при их разработке. Благодаря ХИТ появились много видов карманных электронных гаджетов, смартфонов, гироскутеров и электромобилей. Главным показателем эффективности данной системы являются их энергоемкость, количество циклов заряда-разряда и устойчивость к внешним условиям.

Следует отметить, что в существующих в настоящее время литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) есть проблемы с обеспечением безопасности их эксплуатации и высокой стоимости. Попытки решения этих проблем привели к появлению литий-ионных аккумуляторов с полимерным электролитом, который имеет нелетучие компоненты и не взаимодействует с материалами электродов.

В настоящее время одним из перспективных классов для твердотельных электрохимических устройств являются нанокompозитные полимерные электролиты (НПЭ). Такие материалы имеют широкий интервал рабочих температур, обеспечивают высокую ионную проводимость, имеют хорошие физико-механические свойства и могут служить в качестве сепаратора. Есть некоторые типы НПЭ, которые можно получить методами полива из раствора или горячим прессованием смеси полимер – соль лития – нанопорошок (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и др.) с последующим вымачиванием в жидком апротонном электролите. Существует и другой класс – нанокompозитные сетчатые полимерные гель-электролиты, получаемые реакцией радикальной полимеризации непосредственно в жидком электролите. Последний тип НПЭ до конца не изучен, поэтому разработка синтеза нанокompозитного электролита с высокой проводимостью порядка 10^{-3} См/см при 20 °С очень актуальна.

Другой важнейшей проблемой разработки ХИТ является обратимость электродных процессов на границе электролит/электрод. В настоящее время применяют несколько подходов улучшения ионной межфазной совместимости и механических свойств НПЭ путем создания сшитого полимерного каркаса или введения наполнителей из наночастиц в гибкую полимерную матрицу. Тем не менее, найти баланс между электрохимическими характеристиками и долгосрочной стабильностью при разработке полимерных электролитов остается проблемой для их практического применения в ЛИА.

Таким образом, актуальной задачей является разработка новых нанокompозитных полимерных электролитов, экспериментальное и теоретическое исследование особенностей ионного транспорта в НПЭ и его совместимость с электродами, а также изучение влияния нанокompозитных электролитов на работу прототипов литиевых аккумуляторов с неорганическими катодами.

Цель и задачи диссертационной работы:

Цель работы заключалась в разработке способов синтеза новых нанокompозитных полимерных гель-электролитов с высокой ионной проводимостью порядка 10^{-3} См/см при комнатной температуре и обеспечивающих эффективную и стабильную работу литиевого аккумулятора с неорганическим катодом.

Основные задачи состояли в следующем:

- 1) Разработка новых нанокompозитных полимерных гель-электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ) и апротонного жидкого электролита 1 М LiBF_4 в гамма-бутиролактоне (ГБЛ) с введением наночастиц SiO_2 с проводимостью порядка 10^{-3} См/см в широком интервале рабочих температур от -70 до 100 °С.
- 2) Изучение механизма влияния добавок наночастиц SiO_2 на физико-химические свойства нанокompозитных полимерных гель-электролитов.
- 3) Испытание полученных нанокompозитных полимерных гель-электролитов в прототипах литий-неорганических аккумуляторов с LiFePO_4 -катодом.

Научная новизна

- 1) Впервые синтезированы и изучены сетчатые нанокompозитные полимерные гель-электролиты на основе ДАк-ПЭГ с добавкой наночастиц SiO_2 и проводимостью до 4 мСм/см при 20 °С и 1 мСм/см при -70 °С.
- 2) Сравнительные испытания в прототипах Li//LiFePO_4 аккумуляторов впервые показали максимально высокую разрядную емкость ~ 170 мАч/г для ячейки с НПЭ с 6 мас.% SiO_2 .

Теоретическая и практическая значимость

Синтезированы и исследованы электролиты на основе ДАк-ПЭГ, где использовались наночастицы SiO_2 марки Аэросил ($380 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц 7 нм). Введение данного порошка SiO_2 позволило увеличить удельную ионную проводимость, механическую прочность пленок, электрохимическую стабильность на гра-

нице электролит/литий, что делает их перспективными для использования в литиевых и постлитиевых источниках тока с неорганическими катодами.

Впервые путем комплексного изучения физико-химических свойств нанокомпозитных полимерных гель-электролитов установлена природа возникновения двойного максимума на зависимости проводимости от концентрации наночастиц SiO_2 , которая обусловлена двумя разными механизмами ионного транспорта в нанокомпозитных системах. Данное фундаментальное знание послужило основой лекции для студентов, аспирантов и преподавателей школы-конференции «Органические и гибридные наноматериалы», которая была издана в коллективной монографии, являющейся учебным пособием.

Методология и методы исследования

Для исследования физико-химических свойств НПЭ на основе ДАК-ПЭГ и SiO_2 использовались следующие методы: изотермическая калориметрия, ДСК- и ТГА-анализ, ИК-спектроскопия, ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП), сканирующая электронная микроскопия, спектроскопия электрохимического импеданса, вольтамперометрия, гальваностатическое циклирование, квантово-химическое моделирование.

На защиту выносятся следующие положения:

- 1) Методика синтеза НПЭ на основе ДАК-ПЭГ с введением наночастиц SiO_2 по реакции радикальной полимеризации.
- 2) Механизм влияния добавок наночастиц SiO_2 на физико-химические свойства НПЭ.
- 3) Результаты исследования свойств нанокомпозитных полимерных электролитов, имеющих высокую проводимость (до 4×10^{-3} См/см), значения чисел переноса по катиону Li^+ (0.49) и широкое окно рабочих температур от -70 до 100 °С.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные результаты работы были представлены на XII и XIII Международных конференциях по химии и физикохимии олигомеров, 16-21 октября 2017 г., г. Черноголовка, 16-21 сентября 2019г., г. Нижний Новгород, Россия; VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017», 13-17 июня 2017 г., г. Москва, Россия; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017», 13-17 апреля 2017 г., г. Москва, Россия; XXIX Симпозиуме «Современная химическая физика», 17-28 сентября 2017 г., г. Туапсе, Россия; 3rd Young Scientists International School «Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials

Science», 23-26 сентября 2018 г., г. Серпухов, Россия; XIX Всероссийском совещании с международным участием “Электрохимия органических соединений” (ЭХОС-2018), 1-6 октября 2018 г., г. Новочеркасск, Россия; 14-ом и 15-ом Совещаниях с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», 9-13 сентября 2018 г., 30 ноября-5 декабря 2020г., г. Черноголовка, Россия; VII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы», 1-4 июля 2019 г., г. Иваново, Россия; ChemShip-2019 / Topical Problems of Modern Chemistry International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7 Разуваевские Чтения), 16-21 сентября 2019г., г. Нижний Новгород, Россия.

Публикации. Опубликовано 17 работ, в том числе 5 статей в российских и зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science, 1 глава в коллективной монографии и 11 тезисов докладов в сборниках российских и международных конференций.

Диссертант принимала участие в работах, выполнявшихся в лаборатории «Электрохимической динамики и электролитных систем» ИПХФ РАН в рамках государственного задания по тем.карте №0089-2014-0024 «Научные основы создания новых материалов (в том числе наноуглеродных) для электрохимических систем запасаения энергии и гетерогенного катализа» и тем.карте №0089-2019-0010 «Материалы солнечной энергетики и систем запасаения энергии», а также при выполнении двух проектов Российского фонда фундаментальных исследований (№15-03-02328а и №18-33-00312-мол-а).

Личный вклад автора. Диссертантом был проведен поиск и анализ литературы по теме исследования. Она вместе с научным руководителем зав. лабораторией, д.х.н. Ярмоленко О.В. сформулировала задачи исследования, а также разработала методики проведения экспериментов. Результаты диссертации получены лично автором или при его непосредственном участии.

Синтез полимерных электролитов для самостоятельного исследования, а также подготовка образцов для изучения различными физико-химическими методами выполнены лично автором. Самостоятельно проведена обработка и интерпретация результатов экспериментов, выполненных методами ДСК- и ТГА-анализов. Изучение зависимости проводимости полимерных электролитов от состава, температуры и времени хранения проведены лично автором.

Сборка ячеек, проведение всех электрохимических испытаний (вольтамперометрия, гальваностатическое циклирование, метод импедансной спектроскопии) и интерпретация данных выполнены лично автором.

Кинетика радикальной полимеризации методом изотермической калориметрии изучена с.н.с, к.х.н. Березиным М.П. (ИПХФ РАН). Исследование образцов электролитов методами ДСК и ТГА выполнено инженером Альяновой Е.Е. (ИПХФ РАН). ИК-спектры сняты инж. Литвиновым А.Л. (ИПХФ РАН). Коэффициенты самодиффузии на ядрах ^7Li методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля выполнены зав. отделом АЦКП, к.х.н. Черняком А.В., СЭМ-микрофотографии – с.н.с., к.ф.-м.н. Дрёмовой Н.Н. (АЦКП ИПХФ РАН).

Квантово-химические расчеты проведены с.н.с., к.х.н. Тулибаевой Г.З. и д.х.н., проф. Шестаковым А.Ф. (ИПХФ РАН).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть, основные результаты исследования и их обсуждение, выводов, заключения, списка цитируемой литературы (150 ссылок). Диссертационная работа изложена на 137 страницах машинописного текста и включает 50 рисунков и 19 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования и степень её новизны, сформулированы цель и основные задачи исследования.

В первой главе проведён анализ литературы, посвященной проблеме создания литиевых источников тока. Рассмотрены четыре вида электролитных систем, которые обладают хорошей проводимостью при температуре окружающей среды, а также рассмотрены основные механизмы ионного транспорта, реализуемые в данной системе.

Во второй главе перечислены компоненты используемых электролитов и электродов, методики синтеза полимерных электролитов и получения неорганического катода на основе LiFePO_4 . Описаны методы физико-химических исследований, использованные в работе. Кинетику радикальной полимеризации ДАк-ПЭГ изучали методом изотермической калориметрии. Температуру стеклования и релаксационные переходы I рода измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Проводимость электролитов изучали методом спектроскопии элек-

трохимического импеданса. С помощью ИК-спектров изучали взаимодействие ионов с молекулами растворителя. Коэффициенты самодиффузии (КСД) на ядрах ^7Li измеряли методом ЯМР с ИГМП. Для изучения характеристик электрохимических ячеек использовали метод вольтамперометрии и гальваностатического заряд-разрядного циклирования. Для теоретических расчетов применяли квантово-химическое моделирование с использованием функционала плотности РВЕ.

Третья глава посвящена особенностям синтеза нанокомпозитных полимерных гель-электролитов на основе ДАк-ПЭГ и SiO_2 . Методом изотермической калориметрии изучены процессы формирования сетчатой полимерной матрицы гель-электролита на основе ДАк-ПЭГ в среде 1 М LiBF_4 в ГБЛ с введением SiO_2 . Исходя из анализа кинетики трехмерной полимеризации для получения НПЭ с максимальной конверсией (~100 %) был выбран ступенчатый режим отверждения: 60 °С – 3 ч, 70 °С – 1 ч, 80 °С – 1 ч, 120 °С – 1 ч. УЗ-предподготовка положительно влияет на механические свойства НПЭ, пленки получают прозрачными с равномерным распределением наночастиц SiO_2 . Показана хорошая сохранность механических и электрохимических свойств пленок НПЭ в течение 24 месяцев с содержанием 4 мас.% SiO_2 . Для дальнейшего изучения синтезировано 7 составов НПЭ с различным содержанием наночастиц SiO_2 (таблица 1).

Таблица 1. Составы полимеризационных смесей нанокомпозитных полимерных электролитов

№ НПЭ	ДАк-ПЭГ, мас.%	ПБ, мас.%	1 М LiBF_4 в ГБЛ, мас.%	SiO_2 , мас.%
1	15	1	84	0
2	15	1	82	2
3	15	1	80	4
4	15	1	78	6
5	15	1	76	8
6	15	1	74	10
7	15	1	72	12

Изучена морфология поверхности пленок НПЭ методом СЭМ, а также с помощью оптической фотографии. Найдено, что вид поверхности пленок НПЭ сильно зависит от количества введенного нанопорошка SiO_2 .

Методом импедансной спектроскопии показано, что на зависимости ионной проводимости НПЭ от содержания SiO_2 имеется два максимума при 2 и 6 мас.%

нанопорошка, которые приблизительно равны 4 мСм/см при 20 °С. Данные пики сохраняются в широком температурном интервале от -40 до 100 °С (рис.1), а при -70 °С сохраняется только пик при 2 мас. % SiO₂, причем его проводимость достигает рекордного значения 1 мСм/см.

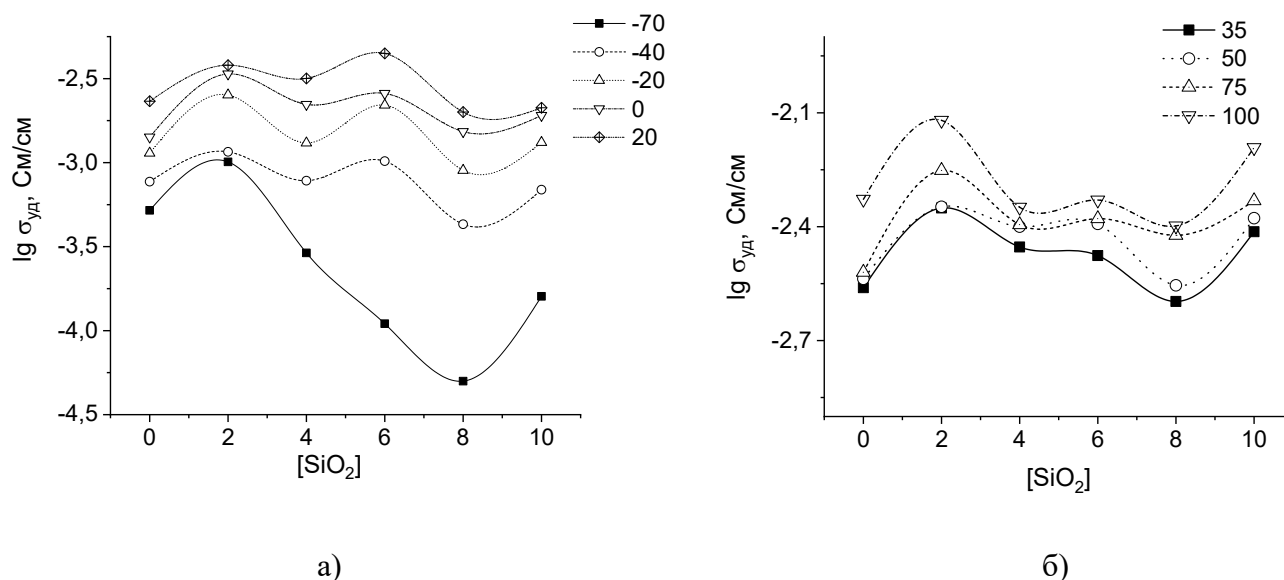


Рисунок 1. Зависимость удельной проводимости от содержания SiO₂ в температурном интервале от -70 до 20 °С (а) и от 35 до 100 °С (б)

Глава 4 посвящена исследованию нанокомпозитных полимерных электролитов различными физико-химическими методами. Для понимания различий в механизмах ионного транспорта в НПЭ был использован метод ЯМР с ИГМП (рис.2). Из рис.2 видно, что пик при 2 мас. % SiO₂ наблюдается как для зависимости ионной проводимости, так и для зависимости КСД на ядрах ⁷Li от содержания SiO₂. Метод ЯМР с ИГМП фиксирует высокую подвижность ионов лития, поэтому в составе с 2 мас. % SiO₂ максимальное количество подвижных ядер ⁷Li. Этот факт подтверждается значениями чисел переноса по катионам лития (таблица 2). У состава с 2 мас. % SiO₂ оно самое высокое и равно 0.49. Второй максимум (рис.2) при 6 мас.% SiO₂ может быть обусловлен большим количеством заряженных частиц (с ⁷Li) с низкой КСД, что можно объяснить возникновением большого количества оптимальных путей для ионного транспорта вдоль поверхности наночастиц SiO₂.

Для дальнейшего изучения механизма повышения проводимости были использованы метод ДСК. Результаты приведены на рис.3. Из рис.3а видно, что температура стеклования всех электролитов практически равна T_g исходного жидкого электролита (-133 °С).

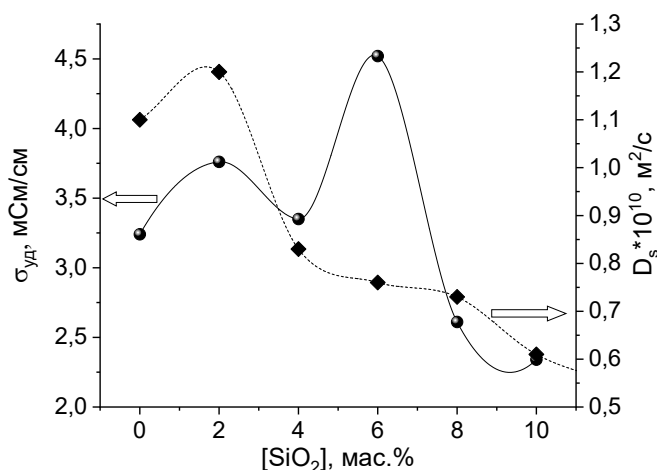
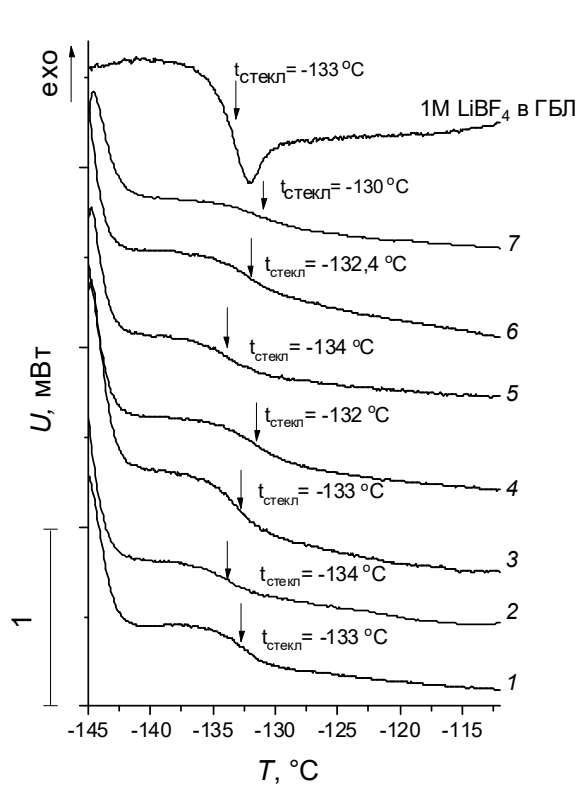


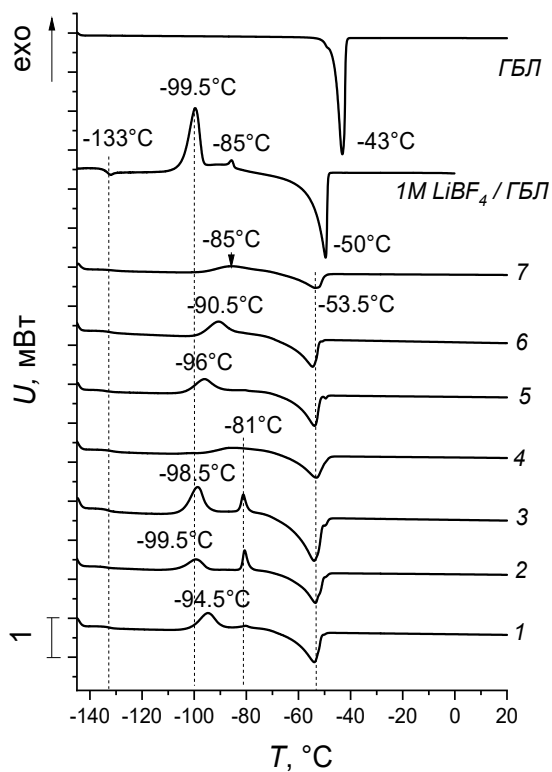
Таблица 2. Числа переноса по катионам лития

№ состава НПЭ	[SiO ₂], мас. %	Число переноса, t_+
1	0	0.44
2	2	0.49
3	4	0.34
4	6	0.32
5	8	0.29

Рисунок 2. Зависимость $\sigma_{уд}$ и КСД (D_s) на ядрах ^7Li от содержания частиц SiO_2 при 20 °С



а)



б)

Рисунок 3. ДСК-диаграммы НПЭ (1) без введения SiO_2 ; с введением SiO_2 : (2) 2 мас.%; (3) 4 мас.%; (4) 6 мас.%; (5) 8 мас.%; (6) 10 мас.%; (7) 12 мас.%; 1 М LiBF_4 в ГБЛ и чистого ГБЛ для сравнения в интервале от -145 до -110 °С (а) и в интервале от -145 до 20 °С (б)

Как жидкий, так и полимерный электролит без SiO_2 (рис.3б) имеют сходные пики, которые отвечают за фазовые переходы растворителя, сольватирующего раз-

ные виды носителей заряда. А при добавлении 6 мас.% наночастиц, эти пики пропадают. Это также может свидетельствовать о большом количестве наночастиц, которые так распределены в объёме электролита, что весь растворитель становится связанным и не выделяется в отдельную фазу.

Изучены ИК спектры НПЭ при разном наполнении наночастицами SiO_2 (рис. 4, рис.5) и проведена их интерпретация в рамках различных составов молекулярных структур сольватных комплексов LiBF_4 по данным квантово-химического моделирования.

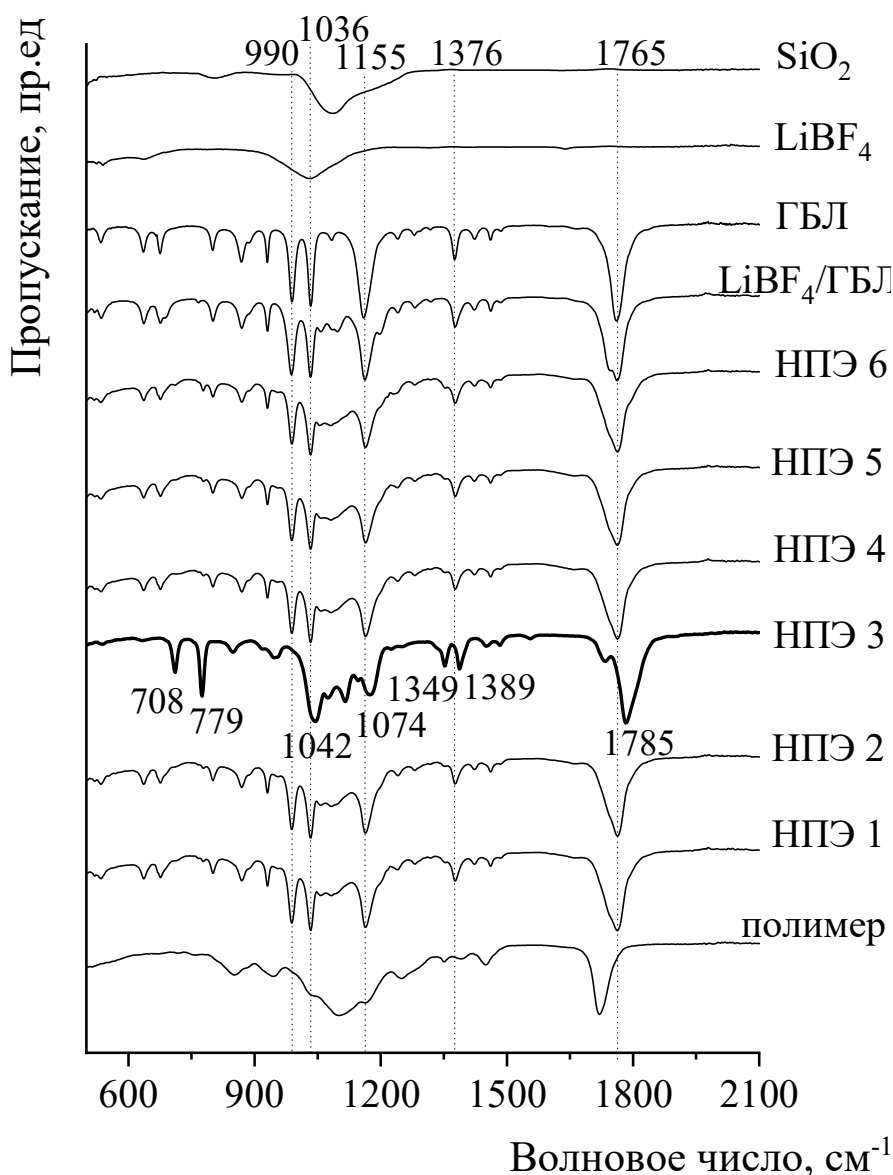


Рисунок 4. ИК-спектры НПЭ всех составов (табл.1), полимера на основе ДАК-ПЭГ, жидкого электролита LiBF_4 / ГБЛ, растворителя ГБЛ и наночастиц SiO_2

Из рис. 4 видно, что все составы кроме НПЭ №3 имеют сходные пики. Наиболее выраженные изменения ИК-спектра происходят в области полосы С-О

колебаний карбонильных групп 1785 см^{-1} и появляются новые полосы 708 и 779 см^{-1} (рис. 4). Из сравнения экспериментальных спектров ГБЛ и 1 М раствора LiBF_4 в ГБЛ (рис. 5) видно, что происходит уширение полосы 1761 см^{-1} со смещением ее центра тяжести в область меньших волновых чисел. Также изменяется сложная структура полосы в области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (рис.4), и на месте одиночной полосы возникает 2 пика 1349 и 1389 см^{-1} . Это, безусловно, указывает на изменение характера окружения растворителя, т. к. все выраженные пики в интервале $600\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям молекул ГБЛ.

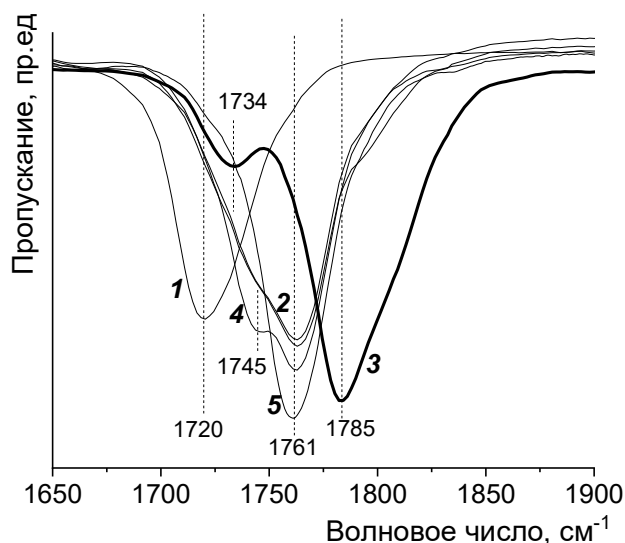


Рисунок 5. Экспериментальные ИК-спектры в области $1650\text{--}1850\text{ см}^{-1}$, где

- 1 – спектр полимера ДАК-ПЭГ,
- 2 – спектры ПЭ без SiO_2 и НПЭ с $6\text{ мас.}\% \text{ SiO}_2$,
- 3 – спектр НПЭ с $2\text{ мас.}\% \text{ SiO}_2$,
- 4 – спектр LiBF_4 в ГБЛ,
- 5 – спектр ГБЛ

Из рис. 5 видно, что в координации ионов лития участвуют не только карбонильные группы ГБЛ ($\sim 1761\text{ см}^{-1}$), но и карбонильные группы полимера ($\sim 1720\text{ см}^{-1}$), но наибольший вклад в координации ионов Li^+ дают молекулы растворителя. Поэтому, сольватная оболочка именно из молекул ГБЛ была выбрана для дальнейших теоретических расчетов.

Для интерпретации экспериментальных ИК-спектров были рассчитаны кластерные модели растворителя ГБЛ и трех сольватных комплексов LiBF_4 с ГБЛ (рис.6) и построены их ИК-спектры (рис.7):

1. $(\text{ГБЛ})_{16}$ – растворитель;
2. две пары ионов Li^+ и BF_4^- в виде сольватно-разделенной пары в окружении 16 молекул ГБЛ – $(\text{Li}^+)(\text{BF}_4^-)(\text{Li}^+)(\text{BF}_4^-)(\text{ГБЛ})_{16}$;
3. ионы Li^+ и BF_4^- и молекула LiBF_4 в окружении 16 молекул ГБЛ – $(\text{LiBF}_4)(\text{Li}^+)(\text{BF}_4^-)(\text{ГБЛ})_{16}$;

4. две сольватно-разделенные молекулы LiBF_4 в окружении 16 молекул ГБЛ – $(\text{LiBF}_4)_2(\text{ГБЛ})_{16}$.

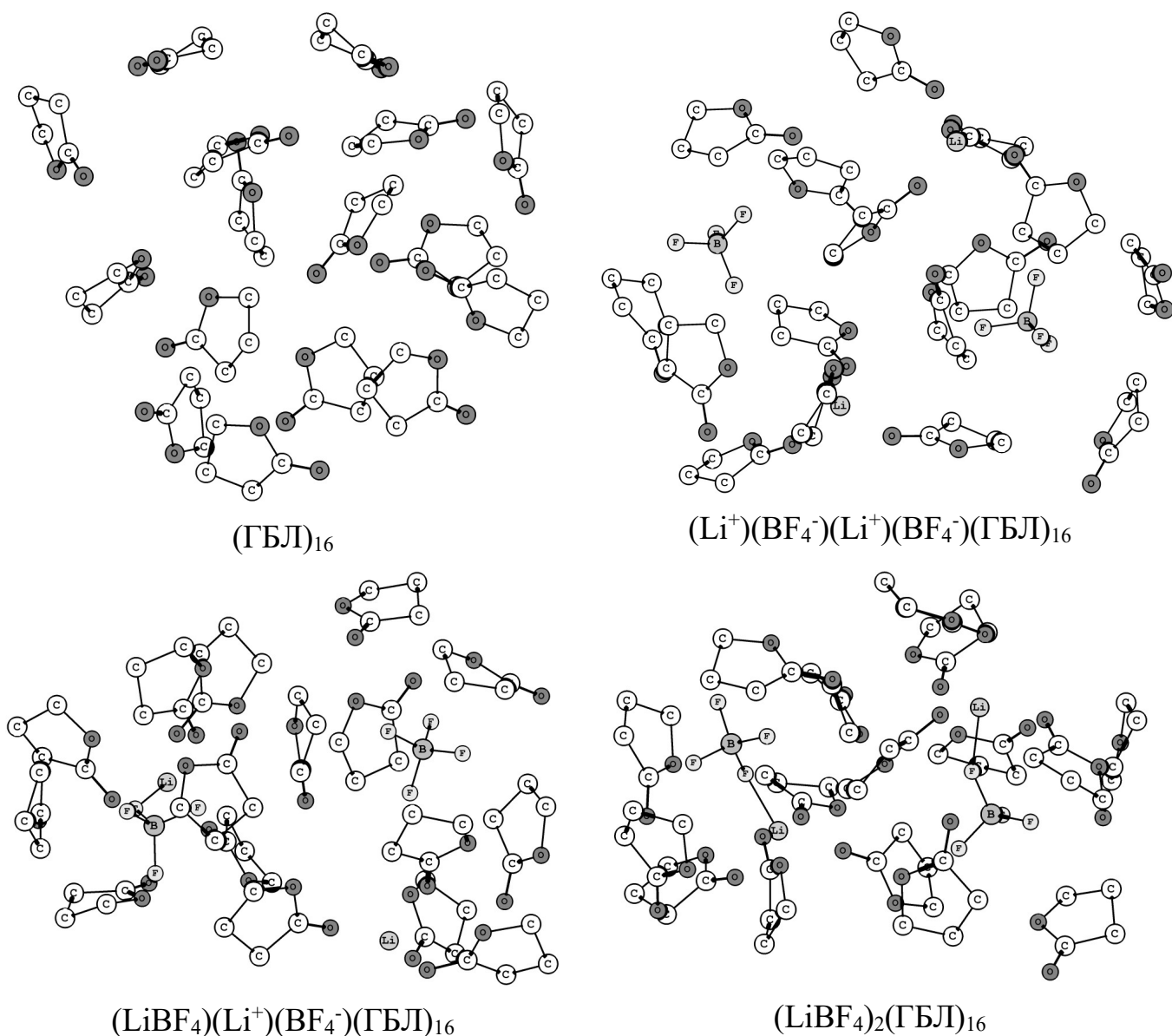


Рисунок 6. Структуры комплекса из 16 молекул растворителя ГБЛ и 3-х сольватных комплексов LiBF_4 - ГБЛ

Для теоретического кластера молекул $(\text{ГБЛ})_{16}$ имеются следующие полосы (которые претерпевают сильные изменения на экспериментальных спектрах НПЭ с 2 мас.% SiO_2):

1) составная полоса с максимумом при 1390 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям CH_2 -группы, расположенной рядом с карбонильной группой, и валентным колебаниям эфирных C-O связей с близкими частотами (претерпевает сдвиг);

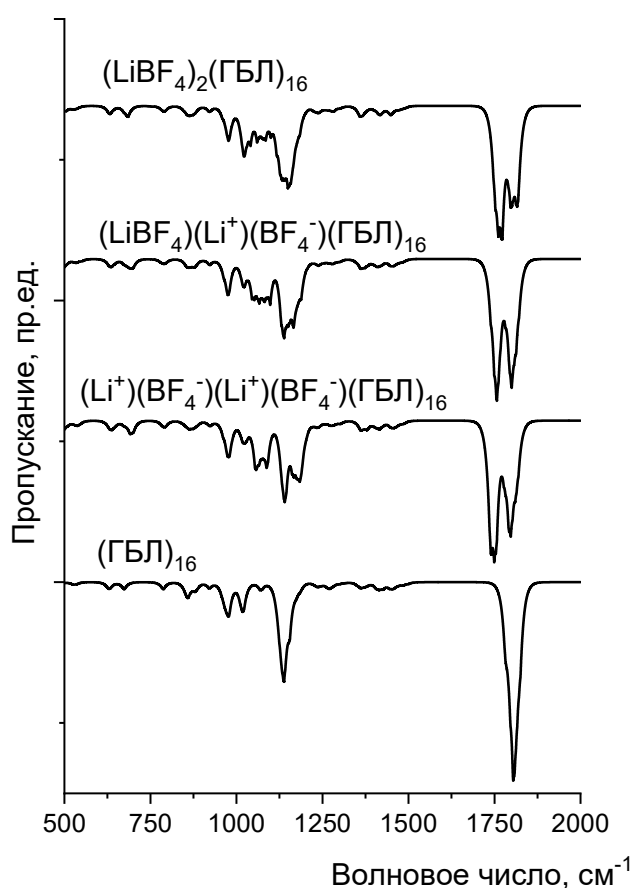


Рисунок 7. Теоретические ИК-спектры для различных молекулярных структур LiBF_4 - ГБЛ в диапазоне 500-2000 см^{-1}

В 1 М растворе LiBF_4 в гамма-бутиролактоне при полной диссоциации соли на каждый ион будет приходиться по 5 молекул ГБЛ, которые занимают первую координационную сферу обоих ионов. Поэтому не удивительны качественные изменения ИК-спектров, поскольку при предполагаемой почти полной диссоциации соли меняется состояние каждой молекулы ГБЛ, находящейся в Кулоновском поле ближайших противоионов. К сожалению, квантово-химический расчет не позволил отразить сдвиг полосы карбонильной группы (рис. 5) в сторону больших длин волн. Это связано, в первую очередь с упрощенной моделью сольватного комплекса. Вероятно, такой сдвиг может быть вызван пространственным зарядом, который и создают частицы SiO_2 при их оптимальном содержании.

Таким образом, увеличение концентрации свободных ионов является причиной изменения ИК-спектров. Этот результат подтверждает вывод на основании косвенных признаков о том, что в составе НПЭ с 2 мас.% высокая проводимость обусловлена максимальной диссоциацией соли LiBF_4 .

2) полоса 695 см^{-1} деформационных С-О-С колебаний (возрастает по интенсивности);

3) полоса 800 см^{-1} плоскостных деформационных колебаний цикла C_4O (исчезает).

При появлении ионов Li^+ и BF_4^- высокочастотная полоса расщепляется на 2 при 1380 и 1400 см^{-1} (рис. 7) в основном за счет большего сдвига частот синфазных С-О колебаний и уменьшается расщепление сдвинутых низкочастотных полос 710 и 795 см^{-1} , при этом интегральная интенсивность каждой полосы увеличивается на 30%. Эти качественные изменения имеют такой же характер, как и изменения в ИК-спектрах образца НПЭ с 2 мас.% SiO_2 с максимальной проводимостью (рис.4).

На рис. 8а представлена схема механизма ионного транспорта в НПЭ, который доминирует в первом максимуме проводимости (состав НПЭ с 2 мас.% SiO_2), где происходит процесс ионной диссоциации соли LiBF_4 с участием поверхностных групп наночастиц SiO_2 . На рис. 8б (во втором максимуме проводимости при 6 мас.% SiO_2) ионный транспорт преимущественно реализуется вдоль поверхности наночастиц.

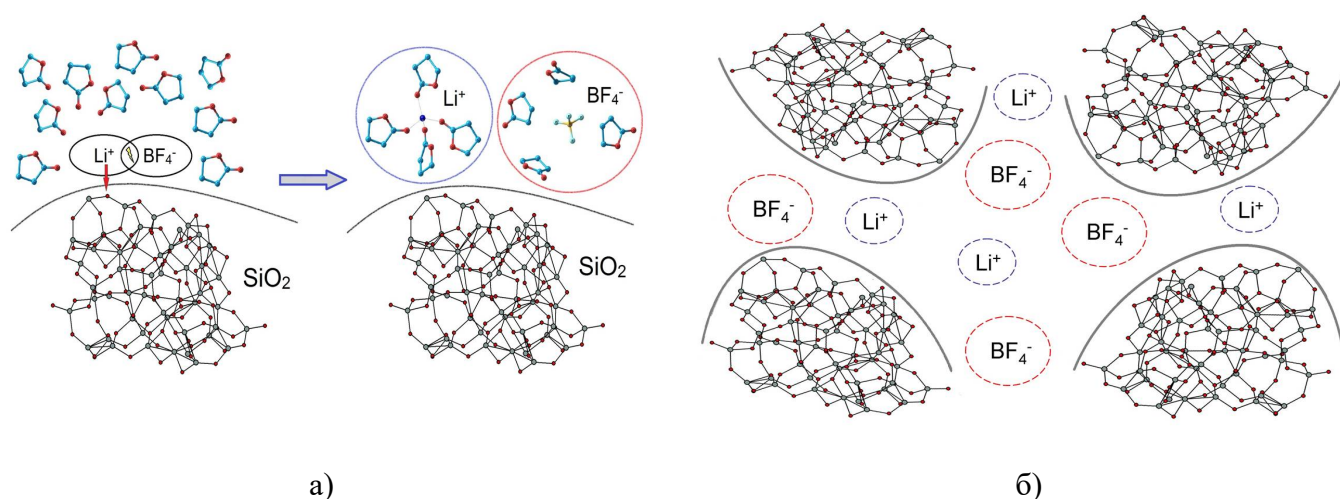


Рисунок 8. Схема механизмов ионного транспорта в НПЭ, где (а) процесс ионной диссоциации соли LiBF_4 с участием поверхностных групп SiO_2 ; (б) ионный транспорт вдоль поверхности наночастиц

Следующим этапом работы явилось испытание оптимальных составов НПЭ в прототипах реальных литиевых источников тока.

В главе 5 проведено испытание новых составов НПЭ в литиевых электрохимических системах с LiFePO_4 - катодом.

Изучено образование слоя SEI (solid electrolyte interphase) на поверхности литиевого электрода в ячейках с НПЭ при введении 1 и 3 мас.% SiO_2 (рис.9а). Из рис. 9а видно, что годографы представляют собой полуокружность, которой может соответствовать эквивалентная схема, представленная на рис. 9б. Показано, что в герметичных ячейках пуговичного типа сопротивление пленок НПЭ стабильно в течение года, а сопротивление полимерного электролита без SiO_2 возрастает за этот период в 4 раза. Также методом электрохимического импеданса показано, что присутствие наночастиц SiO_2 в электролите способствует уменьшению сопротивления на границе электролит/ Li , что говорит об образовании проводящего SEI.

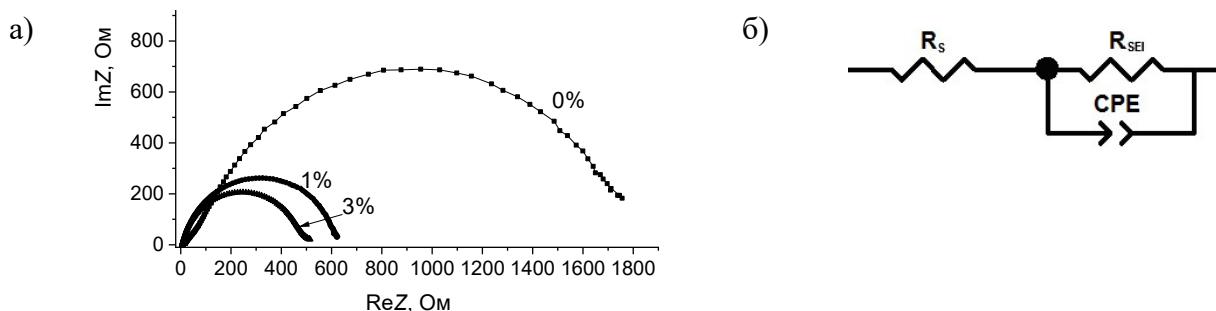


Рисунок 9. а) Зависимость сопротивления на границе НПЭ / литий от содержания SiO_2 (0, 1, 3 мас. %) через год хранения ячеек Li//Li ; б) эквивалентная схема ячеек Li//Li , где R_s – сопротивление электролита, R_{SEI} – сопротивление слоя SEI, CPE – элемент с постоянным углом сдвига фаз

Методом вольтамперометрии в ячейке $\text{Li/НПЭ/нержавеющая сталь}$ выявлено, что присутствие наночастиц SiO_2 увеличивает верхнее окно электрохимической стабильности на 0.2 В.

Сравнительные испытания в прототипах Li//LiFePO_4 аккумуляторов (рис. 10) показали преимущества использования полимерных электролитов с наночастицами. Но в обоих случаях наблюдается потеря емкости от цикла к циклу.

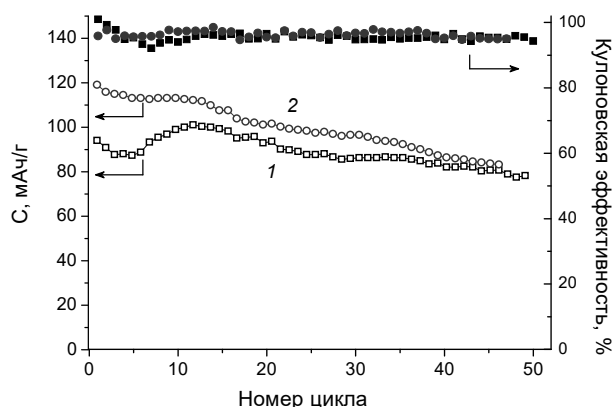


Рисунок 10. Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности ячейки Li//LiFePO_4 от номера цикла заряда-разряда, где:

- 1 – ПЭ без добавок,
- 2 – НПЭ с 6 мас.% SiO_2

Поэтому, следующей задачей явилось изучение совместимости НПЭ с LiFePO_4 – катодом. Ячейки пуговичного типа собирали с НПЭ с 6 мас.% SiO_2 и различными вариантами обработки поверхности LiFePO_4 – катода. Всего было изучено 5 видов ячеек. Результаты измерения методом спектроскопии электрохимического импеданса приведены на рис.11.

Так в ячейке №1 использовалась поверхность LiFePO_4 без обработки, в ячейке №2 – обе поверхности обрабатывались 1 М LiBF_4 в ГБЛ, который входил в состав НПЭ, в ячейке №5 обе поверхности обрабатывались 1 М $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ в смеси диоксолан/диметоксиэтан (1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ) (2:1). Для сравнения были собраны ячейки с жидкими электролитами 1 М LiBF_4 в ГБЛ (№ 3) и 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1) (№4), которыми пропитывали коммерческий полипропиленовый сепаратор.

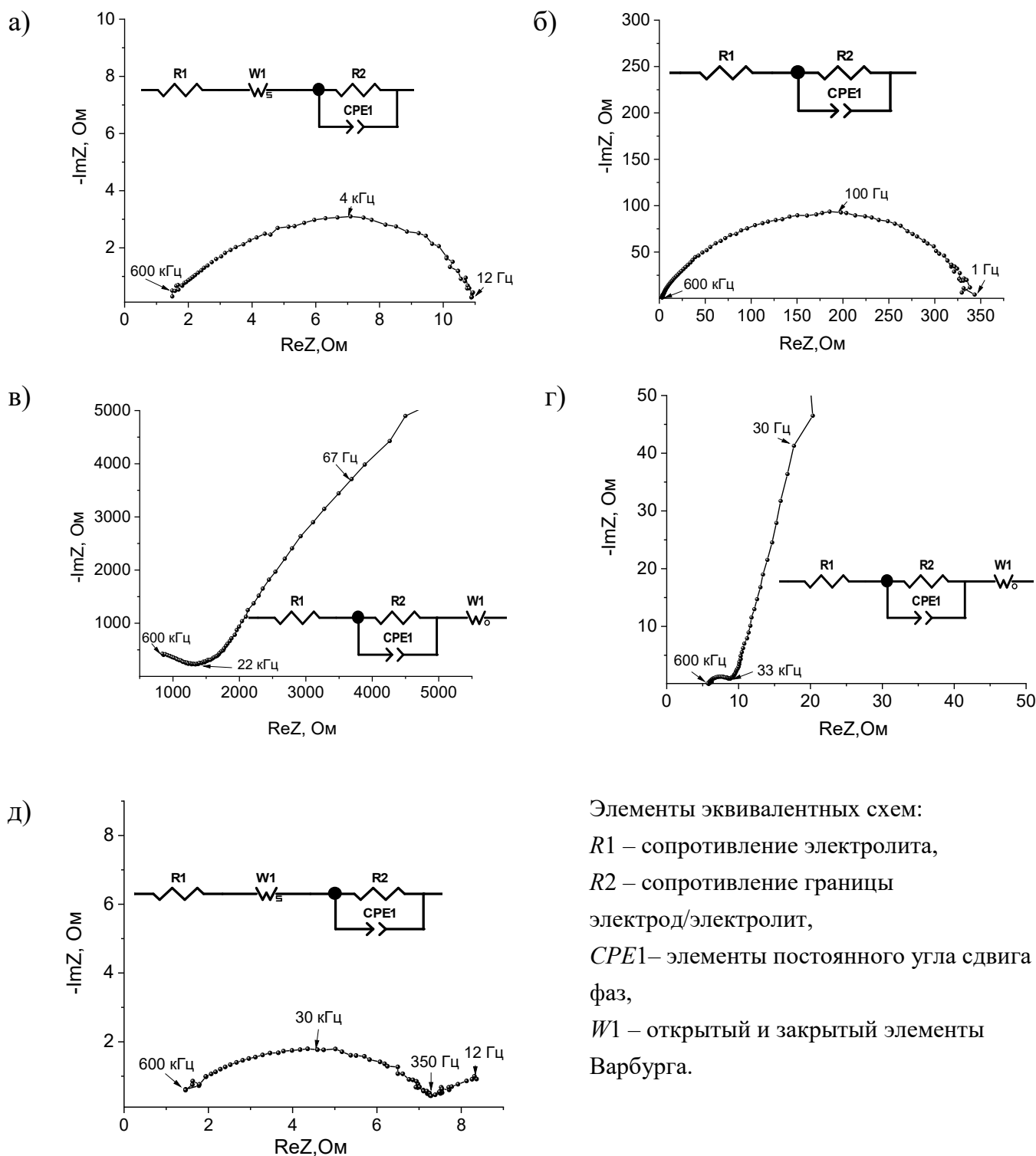


Рисунок 11. Годографы импеданса ячеек $\text{LiFePO}_4/\text{LiFePO}_4$, где между электродами помещен: а) НПЭ с 6 мас.% SiO_2 ; б) НПЭ с 6 мас.% SiO_2 и поверхность катодов обработана 1 М LiBF_4 в ГБЛ; в) 1 М LiBF_4 в ГБЛ; г) 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1); д) НПЭ с 6 мас.% SiO_2 и поверхность катодов обработана 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1)

Из рис.11 видно, что сопротивление на границе электролит/ LiFePO_4 минимально у ячейки №5 (рис. 11д). Исходя из этого, для испытаний в прототипах

аккумулятора в качестве электролита был выбран НПЭ и обработка поверхности LiFePO_4 -катодов 1 М раствором LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1).

Результаты ресурсных испытаний 5-ти видов ячеек с разными составами НПЭ (табл. 1) в течение 100 циклов заряда-разряда приведены на рис.12. Для сравнения была испытана ячейка с жидким электролитом – 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1).

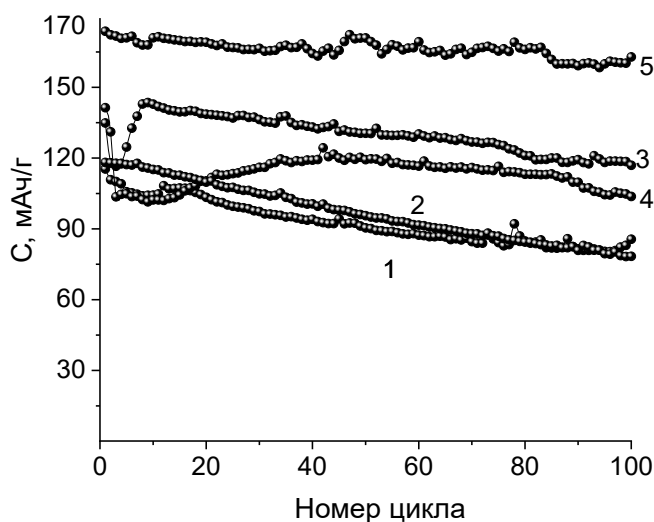


Рисунок 12. Зависимость разрядной емк ячейки Li//LiFePO_4 от номера цикла, где:

- 1 – жидкий электролит,
- 2 – полимерный электролит,
- 3 – НПЭ с 2% SiO_2 ,
- 4 – НПЭ с 4% SiO_2 ,
- 5 – НПЭ с 6% SiO_2

Испытание НПЭ в прототипах литий-неорганических аккумуляторов с LiFePO_4 - катодом показали, что ячейки с НПЭ превосходят по емкости исходный полимерный и жидкий состав электролита, а среди них лучший результат по емкости у ячейки с 6% SiO_2 – 170 мАч/г при скорости C/10 (рис. 12), что является теоретически достижимым показателем емкости для данного катодного материала.

Заключение

В рамках диссертационной работы были сделаны следующие выводы:

1. Разработан новый нанокompозитный полимерный сетчатый гель-электролит на основе диакрилата полиэтиленгликоля, 1 М раствора LiBF_4 в гамма-бутиролактоне и наночастиц SiO_2 с высокими показателями проводимости в широком интервале рабочих температур от -70 до 100 °C: 4 мСм/см при 20 °C и 1 мСм/см при -70 °C.
2. Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля показано, что для электролита с 2 мас.% SiO_2 коэффициенты самодиффузии на ядрах ^7Li максимальны и равны 1.2×10^{-10} м²/с. Числа переноса по катиону Li^+ у данного состава также максимальны и равны 0.49.

3. Методами ИК-спектроскопии, ДСК-анализа с использованием квантово-химического моделирования показано, что для состава НПЭ с 2 мас.% SiO_2 высокие показатели проводящих свойств обусловлены максимальной диссоциацией соли LiBF_4 , а для состава с 6 мас.% SiO_2 – образованием высокопроводящих путей с участием наночастиц. Наличие двойного максимума проводимости и его выявленная природа является общими для гель-электролитов данного класса с пористой поверхностью нанонаполнителей.
4. Предложен жидкий электролит состава 1 М $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в смеси диоксолан/диметоксиэтан (2:1) в качестве высокопроводящего буферного слоя между нанокомпозитным полимерным гель-электролитом и LiFePO_4 -катодом.
5. Сравнительные испытания в прототипах $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ аккумуляторов показали преимущества использования нанокомпозитных полимерных гель-электролитов. Ячейка с добавкой 6 мас.% SiO_2 в полимерный гель-электролит показала максимальную разрядную емкость ~ 170 мАч/г в течение 100 циклов заряда-разряда при модификации поверхности LiFePO_4 -анода буферным слоем.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и рекомендованные ВАК

1. Yarmolenko O.V., Khatmullina K.G., **Baimuratova G.R.**, Tulibaeva G.Z., Bogdanova L.M., Shestakov A.F. On the nature of the Double Maximum Conductivity of Nanocomposite Polymer Electrolytes for Lithium Power Sources // *Mendeleev Communication*. - 2018. - V.28. - Iss.1. - P. 41-43.
2. Юдина А.В., Березин М.П., **Баймуратова Г.Р.**, Шувалова Н.И., Ярмоленко О.В. Особенности синтеза и физико-химические свойства нанокомпозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля с введением SiO_2 // *Известия АН, серия химическая*. - 2017. - Т. 65. - №7. - С. 1278-1283.
3. **Баймуратова Г.Р.**, Слесаренко А.А., Юдина А.В., Ярмоленко О.В. Проводящие свойства нанокомпозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля и SiO_2 на границе с литиевым электродом // *Известия АН, серия химическая*. - 2018. - Т.66. - №9. - С. 1648-1654.

4. **Баймуратова Г.Р.**, Слесаренко А.А., Тулибаева Г.З., Черняк А.В., Волков В.И., Ярмоленко О.В. Особенности ионного транспорта в новых нанокompозитных гель-электролитах на основе сетчатых полимеров и наночастиц оксида кремния // Электрохимия. – 2019. - Т. 55. - №6. - С. 701-710.

5. Юдина А.В., **Баймуратова Г.Р.**, Тулибаева Г.З., Литвинов А.Л., Шувалова Н.И., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В. Проявление эффекта увеличения проводимости в ИК-спектрах нанокompозитного полимерного гель-электролита // Известия АН, серия химическая. - 2020. - №8. - С. 1455-1462.

Глава в монографии:

Ярмоленко О.В., Хатмуллина К.Г., **Баймуратова Г.Р.** Особенности проводящих свойств нанокompозитных систем жидкий апротонный электролит – наночастицы SiO₂ в полимерных гелевых структурах // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения. Под ред. Разумова В.Ф., Ключева Н.А. – Иваново: Иван. гос. ун-т. – 2017. - ISBN 978-5-7807-1226-8. - Глава 10. - С. 323-340.

Материалы и тезисы докладов научных мероприятий

1. **Баймуратова Г.Р.**, Хатмуллина К.Г., Тулибаева Г.З. Исследование нанокompозитных полимерных электролитов методом ДСК, электрохимического импеданса и квантово-химического моделирования // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017. - 13 апреля 2017. – Москва (Россия). (https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_12_10948.htm).

2. Березин М.П., **Баймуратова Г.Р.**, Хатмуллина К.Г., Ярмоленко О.В. Ради-кальная полимеризация диакрилата полиэтиленгликоля в электролитных нанокompозициях // VII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017». - 13-17 июня 2017 г. – Москва. – 2017. - С. 80.

3. **Баймуратова Г.Р.**, Игнатова А.А., Ярмоленко О.В. Эффект наночастиц SiO₂ на сопротивление межфазной границы нанокompозитный полимерный электролит/литиевый электрод // XXIX Симпозиум «Современная химическая физика». - 17 - 28 сентября 2017. – Туапсе (Россия). - С. 50.

4. **Баймуратова Г.Р.**, Хатмуллина К.Г., Тулибаева Г.З., Богданова Л.М., Ярмоленко О.В. Зависимость проводящих свойств полимерных электролитов в нано-

композитах, полученных радикальной полимеризацией диакрилата полиэтиленгликоля, от содержания SiO_2 // XII Международная конференция по химии и физико-химии олигомеров. 16-21 октября 2017. – Черноголовка (Россия). – Т. 2. - С. 87.

5. **Baymuratova G.R.**, Slesarenko A.A., Yarmolenko O.V. New hybrid electrolyte for lithium electrochemical systems // 3rd Young Scientists International School «Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science». - 23-26 сентября 2018. – Серпухов (Россия).

6. **Баймуратова Г.Р.**, Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В. Влияние нанонаполнителя SiO_2 на свойства полимерного геля электролита при низких температурах // 14-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». - 9-13 сентября 2018. – Черноголовка (Россия). – С. 285.

7. Слесаренко А.А., **Баймуратова Г.Р.**, Ярмоленко О.В. Новые гибридные электролиты на основе сетчатых полимеров и наночастиц оксида кремния для литиевых электрохимических систем // XIX Всероссийское совещание с международным участием «Электрохимия органических соединений» (ЭХОС-2018). - 1 - 6 октября 2018. – Новочеркасск (Россия). - С. 160-161.

8. **Баймуратова Г.Р.**, Ярмоленко О.В. Новые нанокompозитные полимерные электролиты для литиевых источников тока // XIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2019». - 16-21 октября 2019. - Москва - Нижний Новгород-Черноголовка (Россия). – С. 77.

9. **Баймуратова Г.Р.**, Тулибаева Г.З., Юдина А.В., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В. Исследование процесса диссоциации соли LiBF_4 в нанокompозитном полимерном геле-электролите по данным ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования // VII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы». - 1-4 июля 2019. - Иваново (Россия).

10. Yarmolenko O.V., Tulibaeva G.Z., Yudina A.V., **Baymuratova G.R.**, Shestakov A.F. Effect of SiO_2 nanoparticles on the coordination environment of Li^+ ion in a polymer-containing electrolyte // ChemShip-2019/Topical Problems of Modern Chemistry International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures). - 16-21 сентября 2019. - Нижний Новгород (Россия).

11. **Баймуратова Г.Р.**, Хатмуллина К.Г., Ярмоленко О.В. Модификация границы твердополимерный электролит/ LiFePO_4 -катод жидким электролитом на

основе $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ // 15-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». - 5 декабря 2020. – Черногоровка (Россия). – С. 268.

Благодарности

Автор выражает особую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Ярмоленко О.В. за помощь в решении поставленных задач и поддержку на протяжении всех этапов исследования. Автор благодарен к.х.н. Березину М.П. за исследование кинетики радикальной полимеризации методом изотермической калориметрии, инж. Литвинову А.Л. за снятие ИК-спектров, инж. Альяновой Е.Е. за исследование методом ДСК и ТГА, проф. Шестакову А.Ф., к.х.н. Тулибаевой Г.З. за проведение квантово-химических расчетов и обсуждение полученных результатов, а также сотрудникам Аналитического центра коллективного пользования: к.х.н. Черняку А.В. за измерение коэффициентов самодиффузии методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, к.ф.-м.н. Дрёмовой Н.Н. за СЭМ – микрофотографии. Автор выражает благодарность всем коллегам из лаборатории электрохимической динамики и электролитных систем за помощь и поддержку.