

УДК 541.64:544.163:544.623

СИНТЕЗ ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩИХ СОПОЛИМЕРОВ И ВЛИЯНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ[§]

© 2022 г. Д. О. Понкратов^{1,*}, Е. И. Лозинская¹, А. С. Шаплов^{1,2}, Д. А. Ханин¹, Е. С. Афанасьев¹, Р. У. Таказова¹, Я. С. Выгодский¹

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 21.12.2021 г.

Поступило 05.10.2021 г.

После доработки 17.12.2021 г.

Принято к публикации 22.12.2021 г.

Синтезирован новый полимерный электролит с одним типом подвижных зарядов – блок-сополимер с неионным блоком из поли(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилметакрилата), повышающим механическую прочность, и ионным блоком в виде статистического сополимера 1-[3-(метакрилоил-окси)-пропилсульфонил]-1-(трифторметансульфонил)имида лития с метакрилатом полиэтиленгликоля. Показана возможность “настройки” ионной проводимости в широких пределах (1×10^{-10} – 1×10^{-7} См см⁻¹, 25°C) при изменении соотношения молекулярных масс нейтрального и ионного блоков, а также концентрации звеньев литиевого мономера в ионном блоке.

Ключевые слова: Li-проводящий блок-сополимер, полимерный электролит, литиевый аккумулятор, RAFT-полимеризация

DOI: 10.31857/S2686953522010095

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие портативной электроники и электротранспорта во многом обязано распространению литиевых источников тока, отличающихся высокой удельной емкостью и мощностью [1, 2]. В литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) в качестве электролитов используют растворы литиевых солей (LiPF₆, LiClO₄ и др.) в апротонных растворителях (этиленкарбонате, пропиленкарбонате и др.) [3]. Применение жидких электролитов осложняется проблемами их взрыво- и пожароопасности, а также процессами образования дендритов на поверхности анода [4, 5]. Поэтому большое количество исследований посвящено более технологичным и безопасным твердым полимерным электролитам (ТПЭ) с одним типом подвижных зарядов [6, 7]. Однако в твердой полимерной матрице перемещение ионов лития затруднено и ионная проводимость

такого электролита, как правило, невысока [8]. Наиболее высокопроводящие полимеры имеют низкую теплостойкость и при комнатной температуре представляют собой вязкие жидкости, из которых невозможно формирование прочных пленок или покрытий [9].

Удачное решение, обеспечившее ТПЭ сочетание высокой катионной проводимости и механической прочности, реализовано в протонпроводящих мембранах Nafion (Du Pont), в которых разветвленный перфторированный сополимер образует две фазы. Гидрофобная фаза формирует систему полостей, связанных каналами. Внутри полостей находится гидрофильная фаза, где концентрируются SO₃⁻-группы. За счет перескока катионов с одной сульфогруппы на другую создаются благоприятные условия для направленного перемещения зарядов по каналам. Известны работы [10–12], в которых в мембранах Nafion подвижными зарядами являются катионы Li⁺ и NH₄⁺, а вместо водной среды используются органические растворители.

Настоящее исследование направлено на формирование Li-проводящего ТПЭ в виде блок-сополимера, склонного к микрофазному расслоению и образованию каналов для перемещения катионов лития при полном отсутствии растворителя. Синтезированы блок-сополимеры, где А-блок – гидрофобный нейтральный полимер,

[§] Работа представлена в виртуальный выпуск “Молодые ученые Российской академии наук”.

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), 119991 Москва, Россия

²Luxembourg Institute of Science and Technology, 5 Avenue des Hauts-Fourneaux, L-4362 Esch-sur-Alzette, Luxembourg

*E-mail: mattur@mail.ru

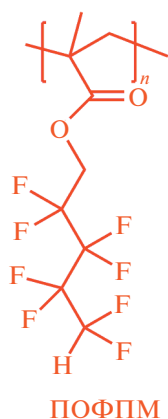


Рис. 1. Гомополимер ПОФПМ.

придающий системе механическую прочность, а Б-блок – гидрофильный полианион с противоионами Li^+ . В качестве нейтрального блока использован поли-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилметакрилат (ПОФПМ) (рис. 1).

Ранее [13] нами был синтезирован мономер 1-[3-(метакрилоилокси)-пропилсульфонил]-1-(трифторметансульфонил)имид лития (LiM) с катионом Li^+ и анионом $\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{CF}_3$, в котором отрицательный заряд сильно делокализован. Было показано [14], что ионная проводимость поли-LiM (рис. 2) очень низкая ($\sigma = 1 \times 10^{-12} \text{ См см}^{-1}$, 25°C), но у сополимера LiM с метакрилатом полиэтиленгликоля (ПЭГМ) (рис. 2) она на пять порядков выше ($\sigma = 1 \times 10^{-7} \text{ См см}^{-1}$, 25°C).

Известно, что если температура стеклования (T_g) ион-проводящего полимера значительно превышает температуру измерения проводимости, то движение зарядов в нем затруднено и значения σ , как правило, низки [9]. Этиленоксидные звенья резко снижают T_g сополимера и сольватируют катионы Li^+ , улучшая их подвижность [15–17]. Исходя из этого, в настоящем исследовании ионный блок представлен в виде статистического сополимера ПЭГМ и LiM в мольных соотношениях 1 : 1, 5 : 1 или 10 : 1.

Цель работы – синтез и исследование свойств Li-проводящих блок-сополимеров, установление влияния различных факторов (соотношения молекулярных масс нейтрального и ионного блоков, концентрации звеньев LiM в ионном блоке, наличия микрофазного расслоения) на ионную проводимость.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для синтеза Li-содержащих блок-сополимеров с определенной структурой и заданными молекулярно-массовыми характеристиками была использована полимеризация с обратимой пере-

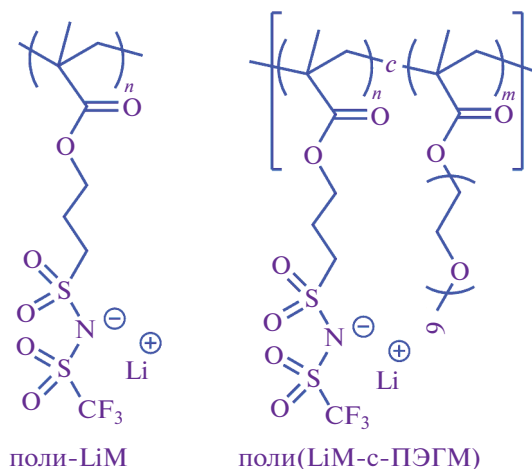


Рис. 2. Гомополимер поли-LiM и статистический сополимер LiM с ПЭГМ.

дачей цепи (ОПЦ-, или RAFT-полимеризация) по механизму присоединения–фрагментации. Известно [18–20], что метакрилатные мономеры высокоактивны в таких реакциях, но данные об ОПЦ-полимеризации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилметакрилата (ОФПМ) в литературе отсутствуют. Поэтому были изучены кинетические закономерности образования полимера ПОФПМ. Реакцию проводили в среде ДМФА в присутствии инициатора динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) и ОПЦ-агента 4-S-дителиобензоата 4-цианопентановой кислоты (ЦПКД) при 60°C (схема 1).

Степень конверсии ОФПМ (q) устанавливали по данным ^1H ЯМР-спектроскопии (рис. 3).

Интегральную интенсивность сигнала δ 4.37–4.44 м. д. протонов, находящихся в группе мономера $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, сравнивали с интенсивностью сигналов аналогичных протонов в полимере

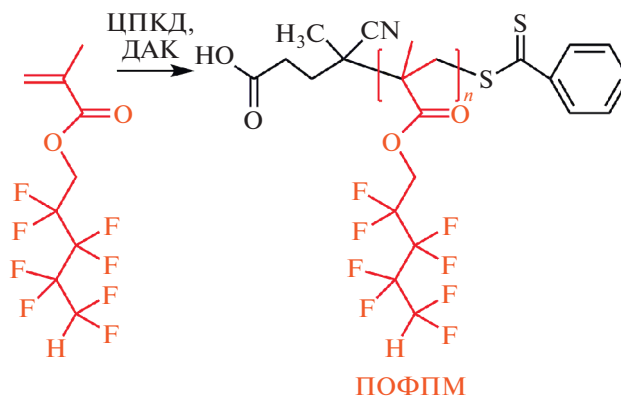


Схема 1. Синтез гомополимера ПОФПМ.

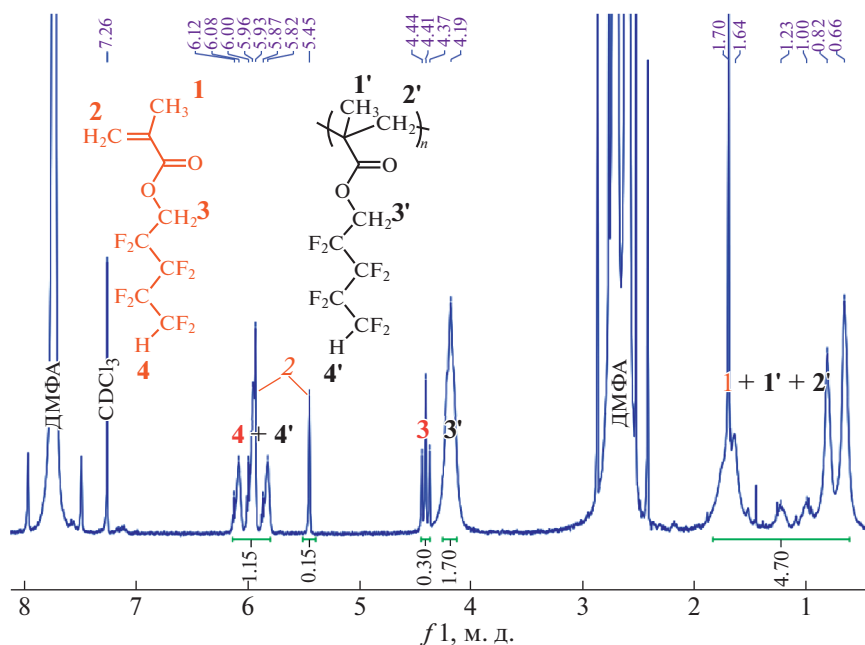


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр реакционной массы через 24 ч ОПЦ-полимеризации ОФПМ, степень конверсии $q = 0.85$.

(δ 4.19 м. д.). Молекулярную массу ($M_{\text{расч}}$) образцов ПОФПМ рассчитывали по уравнению (1):

$$M_{\text{расч}} = M_M q \frac{[\text{M}]}{[\text{ЦПКД}]} + M_{\text{ЦПКД}}, \quad (1)$$

где $[\text{M}]$ и $[\text{ЦПКД}]$ – количество молей мономера и ЦПКД в исходном реакционном растворе, q – степень конверсии, $M_{\text{ЦПКД}}$ и M_M – молекулярные массы ЦПКД и мономера соответственно.

Среднечисловую молекулярную массу (M_n) и полидисперсность (M_w/M_n) ПОФПМ определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). На рис. 4 приведены данные по кинетике полимеризации ОФПМ.

Зависимость M_n от q носит линейный характер (рис. 4б), а показатель полидисперсности остается близким к 1 на протяжении всего процесса (рис. 4в). Мономодальные ГПХ-кривые сдвигаются в область больших молекулярных масс (рис. 4г). Интересно отметить, что они находятся в отрицательной области, так как показатель преломления раствора фтор-содержащего полимера ниже показателя преломления элюента в ячейке сравнения рефрактометрического детектора. Рассчитанные значения $M_{\text{расч}}$ для ПОФПМ (пунктирная линия) меньше соответствующих экспериментально найденных значений M_n (сплошная линия) (рис. 4б), так как калибровка колонки хроматографа осуществлялась по ПММА-стандартам. Поэтому в работе $M_{\text{расч}}$ учитывались как наиболее точные.

Установленные кинетические закономерности позволили синтезировать ПОФПМ с заданной молекулярной массой ($M_{\text{расч}} = 17.1$ кДа) и низкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.16$). Согласно данным ТГА, ПОФПМ относится к термостойким полимерам ($T_d^{5\%} = 275^\circ\text{C}$). При определении его теплостойкости методом термомеханического анализа (ТМА) было получено значение $T_c = 44^\circ\text{C}$, которое согласуется с литературными данными – $T_c = 36^\circ\text{C}$ [21].

Li-проводящие блок-сополимеры поли-[ОФПМ-*b*-(LiM-*c*-ПЭГМ)] получали сополимеризацией LiM и ПЭГМ в среде ДМФА в присутствии ПОФПМ как макромолекулярного агента передачи цепи (ОПЦ-макроагента) (схема 2).

Для определения степени конверсии мономеров LiM и ПЭГМ в качестве внутреннего стандарта для ^1H ЯМР-спектроскопии реакционного раствора использовали ДМФА. Сравнивали значения интегральных интенсивностей сигналов δ 7.84 м. д. от ДМФА (H–C(O)–) и δ 5.92 м. д. от протона у двойной связи в метакрилатной группе мономеров (CH₂=C(CH₃)–), учитывая исходное мольное соотношение растворителя и мономеров. Результаты исследования кинетики сополимеризации показаны на рис. 5.

Пропорциональная зависимость M_n от q , мономодальность кривых ГПХ и изменение полидисперсности в узком интервале свидетельствуют о том, что блок-сополимер образуется в условиях ОПЦ-полимеризации. Необычная форма кривой ГПХ через 3 ч после начала синтеза обусловлена

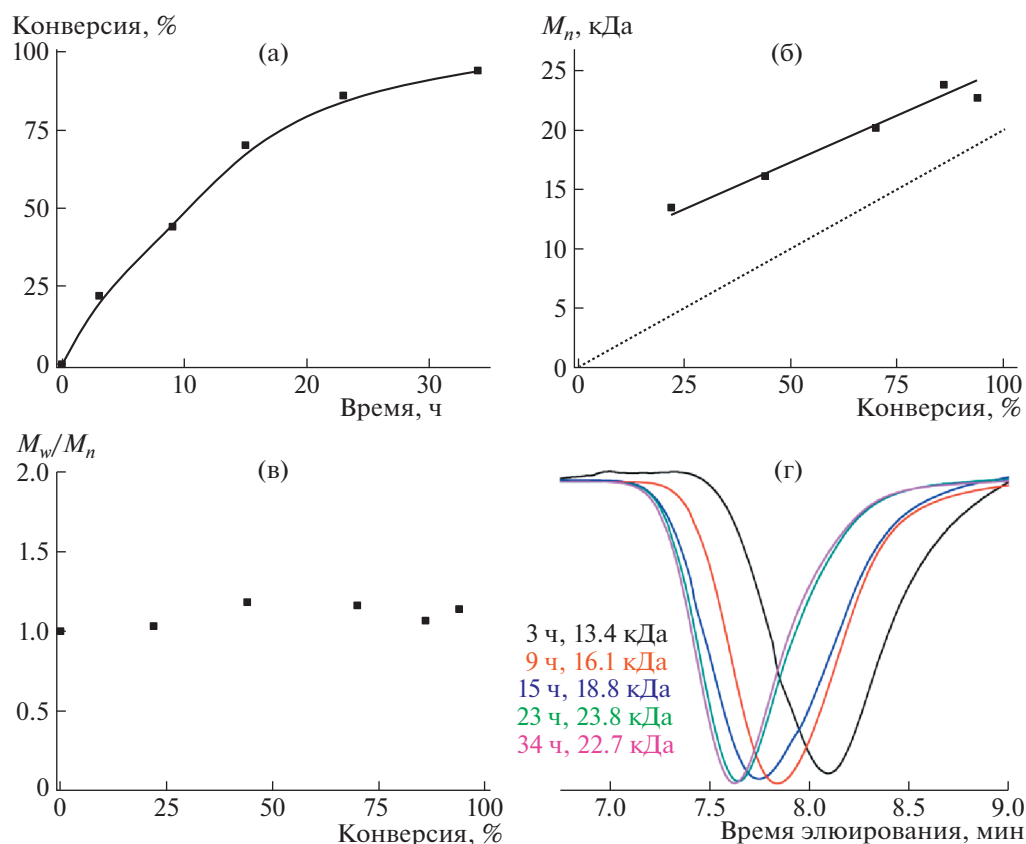


Рис. 4. Временная зависимость степени конверсии ОФПМ (а), зависимость M_n ПОФПМ от степени конверсии ОФПМ (б), изменение M_w/M_n в ходе ОПЦ-полимеризации (в), ГПХ-кривые ПОФПМ (г).

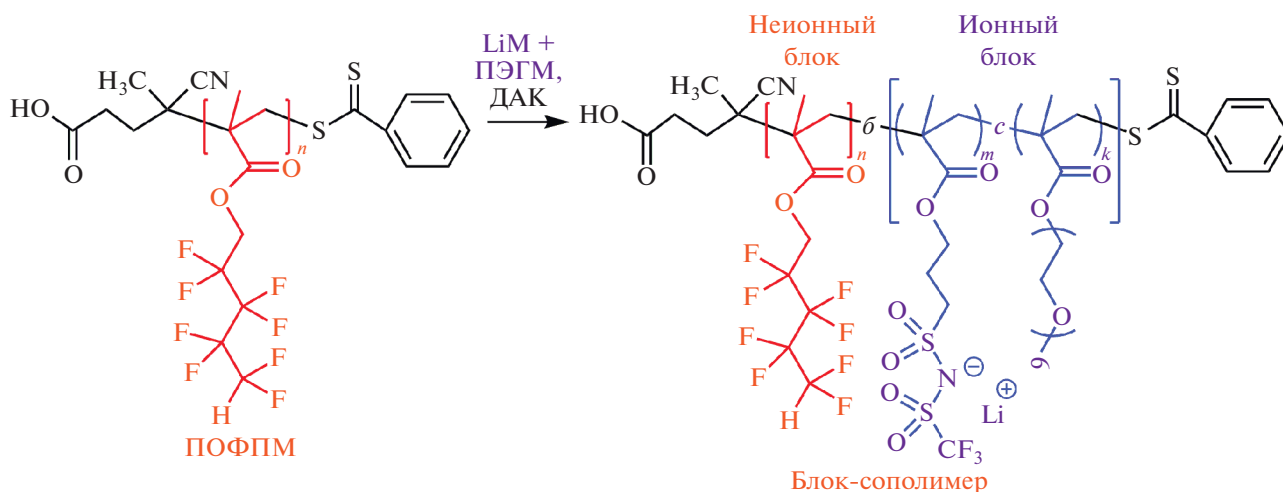


Схема 2. Синтез блок-сополимеров поли[ОФПМ-б-(LiM-с-ПЭГМ)].

различием в оптических плотностях блоков. На начальном этапе растущий ионный блок имеет низкую M_n и вносит небольшой вклад в суммарную оптическую плотность. Определяющую роль играет первый блок, у которого показатель

преломления ниже, а оптическая плотность выше, чем у элюента (рис. 4г). Ввиду этого эти данные не отражают реального значения M_n (рис. 5б,г). У остальных образцов, где доля второго блока значительна, кривые ГПХ имеют классический вид.

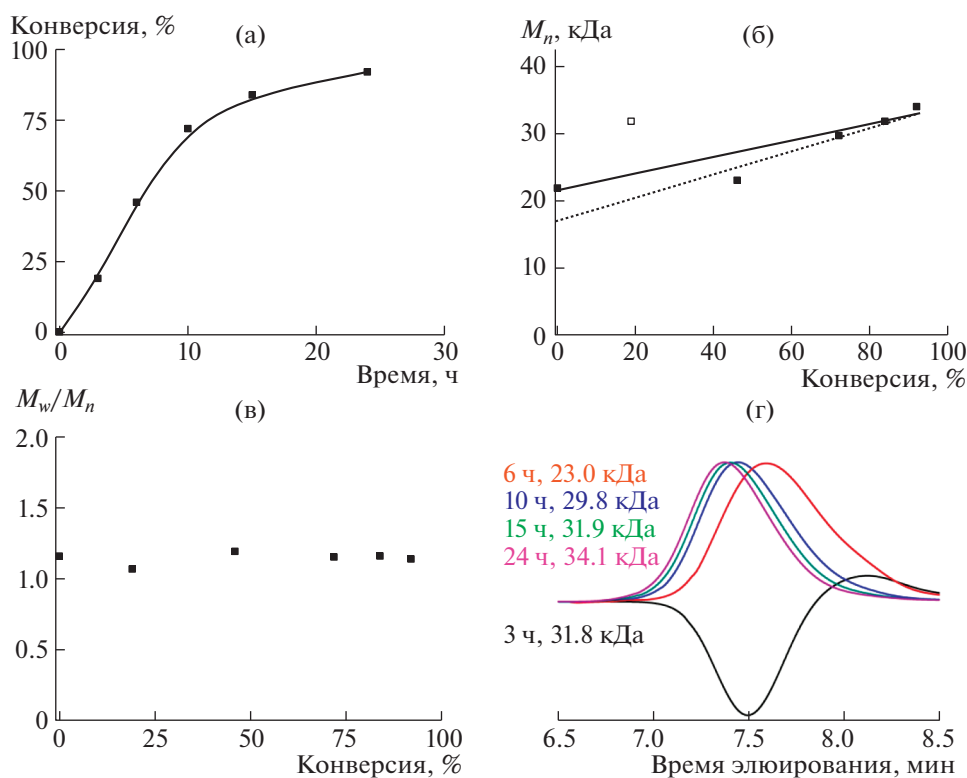


Рис. 5. Временная зависимость конверсии мономеров LiM и ПЭГМ (а), зависимость M_n блок-сополимера от конверсии мономеров (б), изменение M_w/M_n в ходе ОПЦ-полимеризации (в), ГПХ-кривые поли[ОФПМ- δ -(LiM- ϵ -ПЭГМ)] (г).

С учетом полученных результатов (рис. 5) было синтезировано несколько образцов (табл. 1, образцы 1–4) с соотношением молекулярных масс блоков (M_A/M_B) 1 : 1 или 1 : 2. Они также раз-

личались содержанием звеньев LiM в ионном блоке (моль/моль): [ПЭГМ]/[LiM] = 1, 5 или 10 (табл. 1, образцы 1–3). $M_{расч}$ второго блока определяли по уравнению (2):

$$M_{расч} = \left(M_{LiM} \frac{M_{LiM}}{M_{LiM} + M_{ПЭГМ}} + M_{ПЭГМ} \frac{M_{ПЭГМ}}{M_{LiM} + M_{ПЭГМ}} \right) q \frac{[LiM] + [ПЭГМ]}{[ОПЦ - макроагент]}, \quad (2)$$

где [LiM], [ПЭГМ] и [ОПЦ-макроагент] – количество молей мономеров и ОПЦ-макроагента в исходном реакционном растворе, q – степень конверсии; M_{LiM} , $M_{ПЭГМ}$ – молекулярные массы LiM и ПЭГМ соответственно.

Термические характеристики блок-сополимеров исследовали методами ТГА и ТМА (табл. 1). По мере увеличения количества звеньев ПЭГМ в Б-блоке наблюдали смещение температуры стеклования в сторону отрицательных температур и ухудшение совместимости блоков. На графиках сополимеров с несовместимыми блоками (табл. 1, образцы 3 и 4; рис. 6) определяются две T_c . Из рис. 6 видно, что температура стеклования самого статистического сополимера (кривая 1) намного ниже 0°C , при комнатной температуре он находится в жидком состоянии. ПОФПМ имеет

классическую для аморфного полимера кривую с площадкой высокоэластичности (кривая 3).

Блок-сополимер с $M_A/M_B = 1 : 2$ и [ПЭГМ]/[LiM] = 5 (табл. 1, образец 4) занимает на температурной шкале промежуточное положение (кривая 2). На его термограмме зафиксированы два значения T_c , одно из которых связано со стеклованием с ионного блока ($T_{c1} = -16.7^\circ\text{C}$), а второе – со стеклованием ПОФПМ ($T_{c2} = 0.1^\circ\text{C}$). Этот образец при 25°C находится в высокоэластичном состоянии и представляет собой массу, которая держит форму и не стекает с поверхности электрода при измерении ионной проводимости.

Ионную проводимость (σ) сополимеров определяли методом диэлектрической импедансной спектроскопии. В образцах с одинаковым значе-

Таблица 1. Состав и свойства сополимеров

№ образца	А-блок		Б-блок			А-б-Б						
	$M_{расч}^a$, кДа	M_n^b , кДа	[ПЭГМ]/[LiM]	q , (ЯМР)	$M_{расч}^b$, кДа	M_A/M_B (ЯМР)	M_n^b , кДа	M_w/M_n (ГПХ)	T_{c1} , °C (ТМА)	T_{c2} , °C (ТМА)	$T_d^{5\%}$, °C (ТГА)	σ , См см ⁻¹ (25°C)
1			1	0.86	14.6	1.0 : 1.2	38.4	1.13	26.3	–	273	2.6×10^{-10}
2	17.1	21.9	5	0.86	14.6	1.0 : 1.2	33.8	1.14	–9.3	–	256	1.2×10^{-8}
3			10	0.86	14.7	1.0 : 1.2	32.5	1.10	–49.4	–4.4	228	2.0×10^{-8}
4			5	0.83	33.5	1.0 : 2.0	67.9	1.13	–16.7	0.1	210	3.2×10^{-7}
поли(LiM-с-ПЭГМ)												
5	–	–	5	0.87	30.8	–	35.5	1.13	–29	–	200	4.1×10^{-7}

^a Рассчитано по формуле (1). ^b По данным ГПХ растворов полимеров в 0.1M Li (CF₃SO₂)₂N в ДМФА, ПММА стандарты.
^c Рассчитано по формуле (2).

нием $M_A/M_B = 1 : 1$ (табл. 1, образцы 1–3) увеличение концентрации ПЭГМ в ионном блоке приводит к росту σ на несколько порядков, несмотря на уменьшение содержания Li⁺. Удлинение же ионного блока в два раза ($M_A/M_B = 1 : 2$) при фиксированном соотношении [ПЭГМ]/[LiM] = 5 повышает проводимость блок-сополимера более чем в 10 раз (табл. 1, образцы 2 и 4). Достигнутое значение $\sigma = 3.2 \times 10^{-7}$ См см⁻¹ не только максимально в ряду исследуемых блок-сополимеров,

но и приближено к проводимости статистического сополимера (4.1×10^{-7} См см⁻¹).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентилметакрилат (ОФПМ, 98%, Aldrich), полиэтиленгликоль метакрилат (ПЭГМ, $M_n = 500$, Aldrich), диметилформамид (ДМФА, 99.8%, Panreac), 4-*S*-дитиобензолат 4-цианопентановой кислоты (ЦПКД, >97%, Aldrich), метанол (х. ч.) использовали без

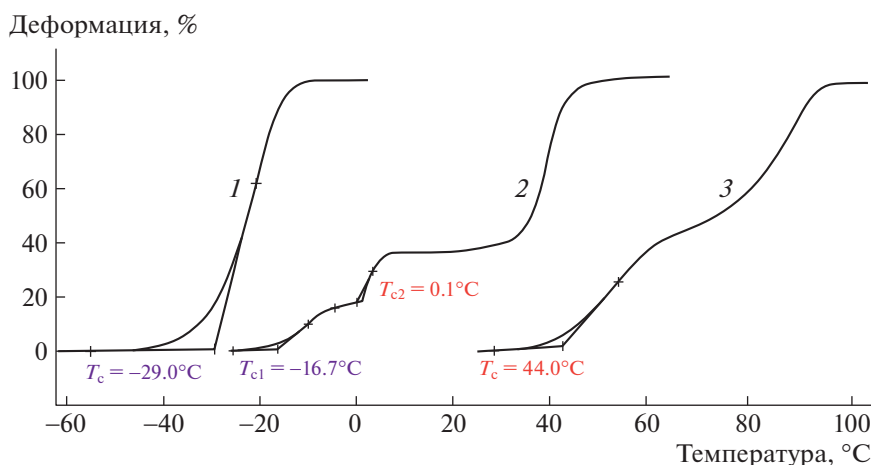


Рис. 6. Результаты ТМА статистического сополимера поли(LiM-с-ПЭГМ) (кривая 1), блок-сополимера поли[ОФПМ-б-(LiM-с-ПЭГМ)], в котором $M_A/M_B = 1 : 2$ и [ПЭГМ]/[LiM] = 5 (кривая 2), и ПОФПМ (кривая 3).

дополнительной очистки. Диализ осуществляли в мембранах Spectra/Por 1 (Spectrum Labs) с MWCO 6–8 кДа.

Поли(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилметакрилат), ПОФПМ. ОФПМ (1.9750 г, 6.581 ммоль), ДАК (0.0033 г, 0.020 ммоль) и ЦПКД (0.0230 мг, 0.100 ммоль) растворяли в ДМФА (6.8160 г, 0.093 моль) и переносили в ампулу. Ампулу четырежды дегазировали, вакуумируя в замороженном виде, после чего запаивали и выдерживали при 60°C в течение 24 ч. Отобрав из реакционного раствора пробы для ГПХ и ¹H ЯМР, осаждали его в дистиллированную воду. Образовавшуюся массу декантировали, промывали водой, переосаждали из метанола в воду и сушили 24 ч при 25°C/1–2 мм рт. ст., 72 ч над P₂O₅ при 50°C/1–2 мм рт. ст. Выход 1.55 г (78%). ¹H ЯМР (ацетон-*d*₆, 400 МГц, δ, м. д.): 6.59–6.87 (т, H, –CF₂H), 4.62–4.68 (т, 2H, –O–CH₂–CF₂–), 1.67–2.10 (м, 2H, –CH₂–C(CH₃)=), 1.00–1.37 (м, 3H, –CH₂–C(CH₃)=). ИК (ν, см^{–1}): 3008 (оч. сл., C–H, Ar), 1753 (с., C=O), 1490 (сл.), 1457 (сл.), 1404 (сл.), 1175 (оч. с., CF), 1132 (оч. с., CF), 969 (сл.), 806 (ср.), 740 (оч. сл.), 544 (сл.).

*Блок-сополимер поли[ОФПМ-*b*-(LiM-*c*-ПЭГМ)].* Серия из четырех блок-сополимеров получена при различных мольных соотношениях [ПЭГМ]/[LiM] и [ПОФПМ]/[LiM + ПЭГМ]. Образец 4 (табл. 1): LiM (0.0856 г, 0.248 ммоль), ПЭГМ (0.6200 г, 1.240 ммоль), ПОФПМ (0.3000 г, 1.750 ммоль) и 0.1921 г раствора ДАК в ДМФА (0.003 г на 1 г раствора, количество ДАК 0.576 мг, 3.5 мкмоль) растворяли в ДМФА (3 г, 41.05 ммоль) и загрузили в ампулу. Ампулу четырежды дегазировали, вакуумируя в замороженном виде, после чего запаивали и выдерживали при 60°C в течение 15 ч. После отбора пробы для ГПХ и ¹H ЯМР реакционную массу диализовали 72 ч, меняя воду 10 раз. Продукт сушили лиофильно, затем над P₂O₅ в течение 24 ч при 25°C/0.5–1.0 мм рт. ст. Выход 0.5 г (50%). ГПХ: $M_n=67.9$ кДа, $M_w/M_n=1.13$. ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м. д.): 5.92–6.19 (т, 57H, –CF₂H), 4.39–4.45 (т, 114H, –O–CH₂–CF₂–), 4.05–4.13 (т, 142H, –CO–O–CH₂–), 3.59–3.67 (м, 2006H, –CH₂–O–CH₂–CH₂–O–), 3.39 (с, 177H, –O–CH₃), 3.22–3.23 (м, 24H, –CH₂–SO₂–N–SO₂CF₃), 2.65–2.75 (м, 24H, –CH₂–CH₂–SO₂–N–SO₂CF₃), 1.68–2.28 (м, 256H, –CH₂–C(CH₃)), 0.86–1.12 (м, 384H, –CH₂–C(CH₃)). ¹⁹F ЯМР (CDCl₃, 376.5 МГц, δ, м. д.): –78.04 (с, –CF₃), –119.48 (с, –CF₂–), –125.27 (с, –CF₂–), –130.27 (с, –CF₂–), –137.67 (с, –CF₂–). ⁷Li ЯМР (CDCl₃, 155.5 МГц, δ, м. д.): –0.601 (с, Li). ИК (см^{–1}): 2874 (оч. с., ν C–H, Alk), 1729

(оч. с., ν C=O), 1455 (с., ν CH₂), 1392 (сл., δ_s CH₃), 1350 (с., ν_{as} SO₂), 1325 (оч. с.), 1249 (оч. с.), 1177 (оч. с., ν CF), 1110 (с., ν C–O–C), 965 (с.), 854 (ср.), 805 (ср.), 748 (сл.), 620 (ср.), 517 (ср.).

*Статистический сополимер поли(LiM-*c*-ПЭГМ).* ПЭГМ (0.9574 г, 1.915 ммоль), LiM (0.1322 г, 0.383 ммоль), ДАК (0.3498 мг, 6.3906 мкмоль) и ЦПКД (8.9 мг, 31.870 мкмоль) растворяли в ДМФА (2.9994 г, 41.04 ммоль). Полимеризацию, выделение и очистку осуществляли по методике, описанной выше для блок-сополимера. Выход 0.56 г (51%). ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м. д.): 4.09–4.11 (т, 12H, –CO–O–CH₂–), 3.58–3.68 (м, 170H, –CH₂–O–CH₂–CH₂–O–), 3.41 (с, 15H, –O–CH₃), 3.25 (м, 2H, –CH₂–SO₂–N–SO₂CF₃), 2.25 (м, 2H, –CH₂–CH₂–SO₂–N–SO₂CF₃), 1.92 (м, 12H, –CH₂–C(CH₃)), 0.86–1.04 (м, 18H, –CH₂–C(CH₃)). ¹⁹F ЯМР (CDCl₃, 376.5 МГц, δ, м. д.): –78.04 (с, CF₃). ⁷Li ЯМР (CDCl₃, 155.5 МГц, δ, м. д.): –0.59 (с, Li). ИК (см^{–1}): 2874 (с, ν C–H), 1729 (с, ν C=O), 1455 (ср. δ C–H, Alk), 1352 (ср., ν_{as} SO₂), 1324 (ср.), 1249 (ср.), 1183 (оч. с., ν CF), 1114 (оч. с., ν C–O–C), 951 (ср.), 854 (сл.), 752 (сл.).

Хроматограммы снимали на жидкостном хроматографе LC-20AD (Shimadzu Corporation) с рефрактометрическим детектором RID-20A (Agilent) при 50°C, элюент – 0.1 М раствор Li(CF₃SO₂)₂N в ДМФА, стандарты – ПММА. Ионную проводимость измеряли методом диэлектрической импедансной спектроскопии (EIS) на приборе Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer с использованием Alpha-анализатора и контролера температуры Quatro. Полимеры наносили на поверхность медного электрода с золотым покрытием в виде пленок толщиной 0.05–1 мм, сушили при 80°C/1 мм рт. ст. в течение 24 ч, накрывали вторым электродом и исследовали в диапазоне частот 50–1 × 10⁷ Гц при 25°C. Величину ионной проводимости определяли по участку плато на зависимости проводимости по переменному току от частоты. ЯМР-спектры снимали на спектрометре Bruker AMX-400, ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Tenzor 37 (Bruker). Термомеханический анализ (ТМА) проводили на приборе ТМА Q400 (TA Instrument, USA). Термостойкость полимеров определяли термогравиметрическим анализом (ТГА) на дериватографе DTG-60H (Shimadzu, Япония) на воздухе со скоростью 10°C мин^{–1}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при изменении соотношения молекулярных масс блоков и концентрации Li⁺ в блок-сополимере найдены оптимальные значения $M_A/M_B=1:2$ и [ПЭГМ]/[LiM] = 5, при которых наблюдается микрофазное разделение и до-

стигается ионная проводимость, близкая к проводимости статистического сополимера. Переход от статистического сополимера к блочному со-проводится улучшением термомеханических свойств. Применение синтезированных блок-сополимеров в качестве электролитов затруднено ввиду недостаточной ионной проводимости при 25°C. Однако они могут применяться в ЛИА, эксплуатируемых при повышенных температурах (70–80°C), либо при комнатной температуре, но с добавлением небольшого количества пластифицирующих апротонных растворителей. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых электрохимических устройств, которые будут отличаться высокой надежностью и экологической безопасностью.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-13-00173. Свойства полимеров исследованы с использованием научного оборудования “Центра исследования строения молекул (ЦИСМ)” в ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Desyatov A.V.* In: *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, 2nd edn., Andrews D., Nann T., Lipson R. / Elsevier, Academic Press, 2019. V. 5. P. 165–206. <https://doi.org/B978-0-12-803581-8.10426-6>
2. *Placke T., Kloepsch R., Dühnen S., Winter M.* // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. P. 1939–1964. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3610-7>
3. *Fan X., Wang Ch.* // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 10486–10566. <https://doi.org/10.1039/d1cs00450f>
4. *Mauger A., Julien C.M., Goodenough J.B., Zaghbi K.* // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. № 7. P. 070507. <https://doi.org/10.1149/2.0072007JES>
5. *Chen G., Niu Ch., Chen Y., Shang W., Qu Y., Du Zh., Zhao L., Liao X., Du J., Chen Y.* // *Solid state ionics.* 2019. V. 341. P. 115048. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115048>
6. *Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б.* // *Успехи химии.* 2020. Т. 89. № 10. С. 1132–1155. <https://doi.org/10.1070/RCR4956>
7. *Zhang H., Li Ch., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L.M., Armand M., Zhou Z.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 3. P. 797–815. <https://doi.org/10.1039/C6CS00491A>
8. *Deng K., Zeng Q., Wang D., Liu Zh., Qiu Zh., Zhang Y., Xiao M., Meng Y.* // *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. № 4. P. 1557–1577. <https://doi.org/10.1039/C9TA11178F>
9. *Shaplov A.S., Marcilla R., Mecerreyes D.* // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 175. P. 18–34. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.038>
10. *Voropaeva D., Novikova S., Xu T., Yaroslavtsev A.* // *J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. № 48. P. 10217–10223. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08555>
11. *Каюмов Р.Р., Шмыглева Л.В., Евщик Е.Ю., Сангинов Е.А., Попов Н.А., Бушкова О.В., Добровольский Ю.А.* // *Электрохимия.* 2021. Т. 57. № 8. С. 507–516. <https://doi.org/10.31857/S0424857021060049>
12. *Kayumov R.R., Sanginov E.A., Shmygleva L.V., Radaeva A.P., Karelin A.I., Zyubin A.S., Zyubina T.S., Anokhin D.V., Ivanov D.A., Dobrovolsky Yu.A.* // *J. Electrochem. Soc.* 2019. Т. 166. № 7. С. F3216–F3226. <https://doi.org/10.1149/2.0261907jes>
13. *Shaplov A.S., Vlasov P.S., Armand M., Lozinskaya E.I., Ponkratov D.O., Malyshkina I.A., Vidal F., Okatova O.V., Pavlov G.M., Wandrey C., Godovikov I.A., Vygodskii Ya.S.* // *Polymer. Chem.* 2011. V. 2. № 11. P. 2609–2618. <https://doi.org/10.1039/c1py00282a>
14. *Porcarelli L., Shaplov A.S., Salsamendi M., Nair J.R., Vygodskii Y.S., Mecerreyes D., Gerbaldi C.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 16. P. 10350–10359. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01973>
15. *Osada I., de Vries H., Scrosati B., Passerini S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 2. P. 500–513. <https://doi.org/10.1002/anie.201504971>
16. *Jiang Y., Yan X., Ma Zh., Mei P., Xiao W., You Q., Zhang Y.* // *Polymers.* 2018. V. 10. № 11. P. 1237–1250. <https://doi.org/10.3390/polym10111237>
17. *Sinha K., Wang W., Winey K.I., Maranas J.K.* // *Macromolecules.* 2012. V. 45. № 10. P. 4354–4362. <https://doi.org/10.1021/ma300051y>
18. *Perrier S.* // *Macromolecules.* 2017. V. 50. № 19. P. 7433–7447. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00767>
19. *Chieffari J., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Thang S.H.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 7. P. 2273–2283. <https://doi.org/10.1021/ma020883+>
20. *Bekanova M.Z., Neumolotov N.K., Jablanovic A.D., Plutalova A.V., Chernikova E.V.* // *Polym. Sci. Ser. C.* 2019. V. 61. P. 186–197. <https://doi.org/10.1134/S1811238219010028>
21. *Askadskii A.A.* *Computational materials science of polymers* / Cambridge Int. Sci. Publishing, Cambridge, UK, 2003. P. 126.

SYNTHESIS OF NEW LITHIUM-CONDUCTING COPOLYMERS AND THE INFLUENCE OF THEIR STRUCTURE AND COMPOSITION ON IONIC CONDUCTIVITY

**D. O. Ponkratov^{a,#}, E. I. Lozinskaya^a, A. S. Shaplov^{a,b}, D. A. Khanin^a,
E. S. Afanasyev^a, R. U. Takazova^a, and Y. S. Vygodskii^a**

^a*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS),
119991 Moscow, Russian Federation*

^b*Luxembourg Institute of Science and Technology, 5 Avenue des Hauts-Fourneaux,
L-4362 Esch-sur-Alzette, Luxembourg*

[#]*E-mail: mattur@mail.ru*

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 21.12.2021

A new polymer electrolyte with one type of mobile charges has been synthesized. It is a block copolymer with a non-ionic block of poly(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentylmethacrylate), which increases the mechanical strength and an ionic block in the form of a random copolymer 1-[3-(methacryloyloxy)-propylsulfonyl]-1-(trifluoromethanesulfonyl)imide lithium with polyethylene glycol methacrylate. The possibility of control the ionic conductivity in a wide range (1×10^{-10} – 1×10^{-7} S cm⁻¹, 25°C) is shown with a change in the ratio of molecular neutral and ionic blocks, as well as the concentration of lithium monomer units in the ionic block.

Keywords: Li-conducting block copolymer, polymer electrolyte, lithium battery, RAFT-polymerization