

УДК 544.6.018.4

ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В НОВЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ¹

© 2019 г. Г. Р. Баймуратова^a, А. В. Черняк^{a, b}, А. А. Слесаренко^a, Г. З. Тулибаева^a,
В. И. Волков^a, О. В. Ярмоленко^{a, *}

^aИнститут проблем химической физики РАН
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bНаучный центр РАН
ул. Лесная, 9, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: oyarm@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 31.07.2018 г.

После доработки 18.10.2018 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

В данной работе исследованы особенности ионного транспорта нанокompозитной системы на основе сетчатой матрицы, полученной по реакции радикальной полимеризации диакрилат полиэтиленгликоля в присутствии жидкого апротонного электролита 1 М LiBF₄ в гамма-бутиролактоне и нанопорошка SiO₂. Измеренные коэффициенты самодиффузии на ядрах ⁷Li методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля показали максимум при содержании 2 мас. % наночастиц SiO₂. Данный состав нанокompозита имеет самые высокие числа переноса по катиону – 0.49 и максимальную проводимость в исследованном температурном интервале (от –70 до 100°C): 4 мСм/см при 20°C и 1 мСм при –70°C. Второй максимум проводимости при 6 мас. % характеризуется только низкой эффективной энергией активации проводимости. В работе предложены возможные механизмы повышения проводимости, первый из которых обусловлен увеличением числа подвижных носителей заряда, к которому может привести ионная диссоциация соли, второй – созданием большого количества благоприятных путей для ионного транспорта.

Ключевые слова: нанокompозитный полимерный электролит, наночастицы SiO₂, ионный транспорт, ЯМР с ИГМП, коэффициенты самодиффузии, числа переноса по катиону, эффективная энергия активации проводимости

DOI: 10.1134/S0424857019060045

ВВЕДЕНИЕ

Нанокompозитные полимерные электролиты (НПЭ) для литиевых источников тока являются перспективным классом электролитов для полностью твердотельных литиевых и литий-ионных аккумуляторов, имеющих повышенную безопасность при эксплуатации [1]. НПЭ обычно состоят из трех или четырех компонентов, таких как соль электролита, полимер, неорганические наночастицы, органический растворитель или ионная жидкость. В обзорах [2, 3] показан положительный вклад наночастиц как в механические, так и электрохимические свойства полимерных электролитов (увеличение проводимости, уменьшение сопротивления переноса заряда на границе электрод/электролит, расширение окна электро-

химической стабильности электролита на границе с литиевым электродом). Но механизм ионной проводимости в таких системах изучен не до конца. Это связано со сложным взаимодействием внутри нанокompозитной системы, так как ионы в ней могут взаимодействовать как с функциональными группами полимеров и молекулами апротонных растворителей, так и с поверхностью наночастиц неорганических оксидов. Такое неоднозначное окружение может вызвать немотонную зависимость ионной проводимости от концентрации наночастиц, имеющую как один, так и два экстремума.

Рассмотрим вопрос о причинах повышения ионной проводимости в нанокompозитах. В исследованиях НПЭ, опубликованных в литературе, был предложен ряд механизмов для увеличения ионной проводимости, таких как увеличение разупорядоченности системы [4, 5], взаимодей-

¹ Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

стве нанонаполнителя с солью или полимером по типу кислота–основание Льюиса [6], увеличение ионной подвижности [7, 8], увеличение чисел переноса [9], увеличение сегментарного движения полимера [10], электростатические взаимодействия между ионами и частицами нанонаполнителя [11], образование пространственного заряда [12], создание новых благоприятных путей проводимости [7] и перколяционных эффектов [13–16]. В реальных системах повышение ионной проводимости может осуществляться по тому или иному механизму, а возможно проявление сразу нескольких механизмов из перечисленных выше. Вполне возможно, что комбинация двух и более механизмов будет более эффективна, чем один.

Обычно в работах по исследованию НПЭ все эти механизмы накладываются, и проявляется один пик на зависимости проводимости от концентрации наночастиц (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , глина и т.д.) [2, 17–21]. Очень редко встречаются наноккомпозитные системы, где при небольшом количестве нанопорошка проявляется еще один максимум [22–25]. Авторы относят этот пик к увеличению носителей заряда, вызванный ионной диссоциацией соли, а второй основной пик к созданию новых благоприятных путей проводимости и/или перколяционному эффекту. Эффект ионной диссоциации соли лития преимущественно проявляется на поверхности наночастиц SiO_2 . Данный эффект был отдельно изучен на примере полой наночастицы оксида кремния в работе Lee и др. [26]. Авторы [26] показали, что, чем меньше диаметр частиц, тем большее количество молекул соли лития будет вовлечено в процесс диссоциации, и тем выше будет количество подвижных ионов, которые вносят вклад в проводимость.

Ранее нами был разработан новый наноккомпозитный электролит на основе диакрилата полиэтиленгликоля с добавлением жидкого электролита 1 М LiBF_4 в гамма-бутиролактоне и нанопорошка SiO_2 . Предыдущие исследования показали [27–29], что зависимость проводимости от количества введенного нанопорошка SiO_2 в данной системе имеет два максимума в отличие от похожей системы с нанодобавками TiO_2 и Li_2TiO_3 [30, 31], где наблюдается только один. Почему в похожих по составу сетчатых полимерных электролитах на основе полиэфирдиакрилатов реализуется разный механизм проводимости? По-видимому, решающую роль здесь играет вид наночастиц. Чтобы выяснить это, необходимо, более детально изучить влияние наночастиц SiO_2 на ионный транспорт в этой системе.

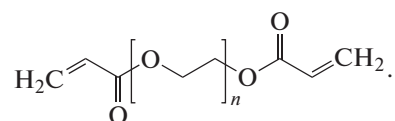
Таким образом, целью данной работы является исследование особенностей ионного транспорта в наноккомпозитной системе с введением

SiO_2 и определение механизмов повышения проводимости, которые реализуются в первом и втором максимуме. Для этого будут измерены коэффициенты самодиффузии на ядрах ^7Li методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля и с помощью спектроскопии электрохимического импеданса изучены числа переноса по катиону Li^+ , температурная зависимость проводимости от состава и рассчитаны эффективные энергии активации проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Компоненты полимерных электролитов

Диакрилат полиэтиленгликоля ДАК-ПЭГ (Aldrich), $M_n = 575$



Жидкий электролит 1 М LiBF_4 в гамма-бутиролактоне (ГБЛ) (производства ЗАО “Экотех”, Россия), содержание воды 0.008 мас. %. Наночастицы SiO_2 марки Аэросил 380 (поверхность 380 $\text{m}^2/\text{г}$, средний размер частиц 7 нм) имели гидрофильную пористую поверхность, рН (в 4%-ной водной дисперсии) = 3.6–4.3. Перекись бензоила (ПБ) (Aldrich) очищали перекристаллизацией из хлороформа с последующей осушкой при комнатной температуре сначала на воздухе, потом в вакууме.

Синтез образцов полимерного электролита. Навески олигомера ДАК-ПЭГ из расчета 15 мас. %, жидкого электролита и перекиси бензоила (1 мас. %) перемешивали на магнитной мешалке в течение 30–60 мин при 50°C до полного растворения кристаллов ПБ. Затем добавляли нанопорошок SiO_2 (от 2 до 10 мас. %) и перемешивали в течение 1 ч. Подготовленную наноккомпозитную смесь помещали между двух стекол размером 90 × 115 мм, обработанных антиадгезивным раствором. Методика подготовки стеклянного реактора для синтеза полимерного электролита описана в работе [32]. Отверждение смеси проводили по выбранному в работе [27] ступенчатому режиму: 60°C – 3 ч, 70°C – 1 ч, 80°C – 1 ч, 120°C – 1 ч. При этом получались прозрачные пленки толщиной 0.1–0.2 мм.

Для измерения проводимости пленок электролита методом электрохимического импеданса использовали симметричные ячейки с блокирующими электродами из нержавеющей стали (НС) площадью 0.2 cm^2 . Импеданс ячеек измеряли с помощью импедансметра Z-2000 фирмы Electrochemical Instruments – Elins (Россия) (интервал частот 1–2 × 10⁶ Гц) с амплитудой сигнала 10 мВ.

Изучение зависимости проводимости полимерных электролитов от температуры в интервале от -40 до 100°C проводили с помощью криотермостата ТЖ-ТС-01 (Россия), при -70°C использовали низкотемпературную баню с хладагентом этанол/вода/жидкий азот. Образцы перед измерением выдерживали при каждой температуре не менее 1 ч.

Для измерения чисел переноса по ионам Li^+ использовали метод хроноамперометрии в ячейках $\text{Li}/\text{электролит}/\text{Li}$. Ячейки пуговичного типа С2032 собирали в аргоновом боксе MBraun, в качестве электродов использовали кружки из фольги из металлического лития диаметром 16 мм, между которыми помещали пленку полимерного электролита такого же размера. Предварительно ячейки выдерживали при комнатной температуре в течение 1 мес. для образования твердоэлектролитного слоя аналогично работе [33]. Затем ячейки поляризовали при напряжении (ΔV) 10 мВ в течение 1 ч на приборе Р-2Х фирмы Elins (Россия). Измеряли первоначальный ток (I_0) и ток равновесного (устойчивого) состояния (I_{SS}). Импеданс ячеек до и после поляризации измеряли в интервале частот $1-2 \times 10^6$ Гц с амплитудой сигнала 10 мВ на приборе, указанным выше. Из годографов импеданса рассчитывали сопротивление на границе электрод/электролит до поляризации (R_0) и после (R_{SS}). Числа переноса по ионам Li^+ (t_+) рассчитывали по уравнению (1):

$$t_+ = \frac{I_{SS}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{SS} R_{SS})}. \quad (1)$$

Коэффициенты самодиффузии (КСД) на ядрах ^7Li были определены методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) [34] на ЯМР спектрометре AVANCE III 400 MHz, фирмы "Bruker", снабженным диффузионной системой Diff60, с рабочей частотой 156 МГц (^7Li). Использовали импульсную последовательность "стимулированное эхо" со следующими параметрами: линейный рост амплитуды градиента магнитного поля g с количеством ступеней 32. Параметры импульсной последовательности составляли: $\delta = 1$ мс, $\Delta = 20-30$ мс, $g_{\max} = 1200-1500$ Гс/см, длительность ^7Li $\pi/2$ -импульса 5 мкс, время повторения между прохождениями импульсной последовательности 3 с. Эксперименты проводили при температуре $24 \pm 1^\circ\text{C}$. Пленки электролитов нарезали прямоугольными пластинками длиной 3–5 см и помещали в стандартные ЯМР-ампулы с внешним диаметром 5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза образцов были получены 6 составов нанокompозитных полимерных электролитов с массовым содержанием компонентов,

Таблица 1. Составы синтезированных полимерных электролитов

Номер состава НПЭ	Исходные компоненты НПЭ, мас. %			
	ДАК-ПЭГ ₅₇₅	1 М LiBF_4 в ГБЛ	SiO_2	ПБ
1	15	84	0	1
2	15	82	2	1
3	15	80	4	1
4	15	78	6	1
5	15	76	8	1
6	15	74	10	1

представленных в табл. 1. Мольное соотношение основных компонентов электролитов было одинаково: на 1 моль соли LiBF_4 приходилось 0.3 моля ДАК-ПЭГ₅₇₅ и 10.5 моля растворителя гамма-бутиролактона.

На первом этапе работы была исследована проводимость в широком интервале температур от -70 до 100°C .

На рис. 1а приведены типичные годографы импеданса ячеек НС/НПЭ/НС на примере состава электролита № 3. Они имеют вид прямых с углом наклона $75^\circ-80^\circ$ и описываются эквивалентной схемой (рис. 1а), где R_e – сопротивление электролита, а элемент постоянного угла сдвига фаз (СРЕ) относится к емкости двойного электрического слоя.

На температурных зависимостях проводимости в координатах Аррениуса для всех ячеек наблюдался излом при температуре 20°C . На рис. 1б приведен типичный вид аррениусовской зависимости на примере НПЭ № 3 с 4 мас. % SiO_2 . В связи с этим эффективные энергии активации были рассчитаны в двух температурных интервалах: от -70 до 20°C и от 20 до 100°C . Результаты приведены в табл. 2. Также в двух температурных интервалах приведен вид зависимости логарифма проводимости от количества добавки наночастиц SiO_2 : для температур от 35 до 100°C (рис. 2а), для температур от 20 до -70°C (рис. 2б).

Из рис. 2 видно, что проводимость данной многокомпонентной системы сильно зависит от количества введенного нанопорошка SiO_2 . При его минимальном содержании (2 мас. % SiO_2) наблюдается максимум проводимости при всех температурах даже при -70°C ($\sim 10^{-3}$ См/см). Таким

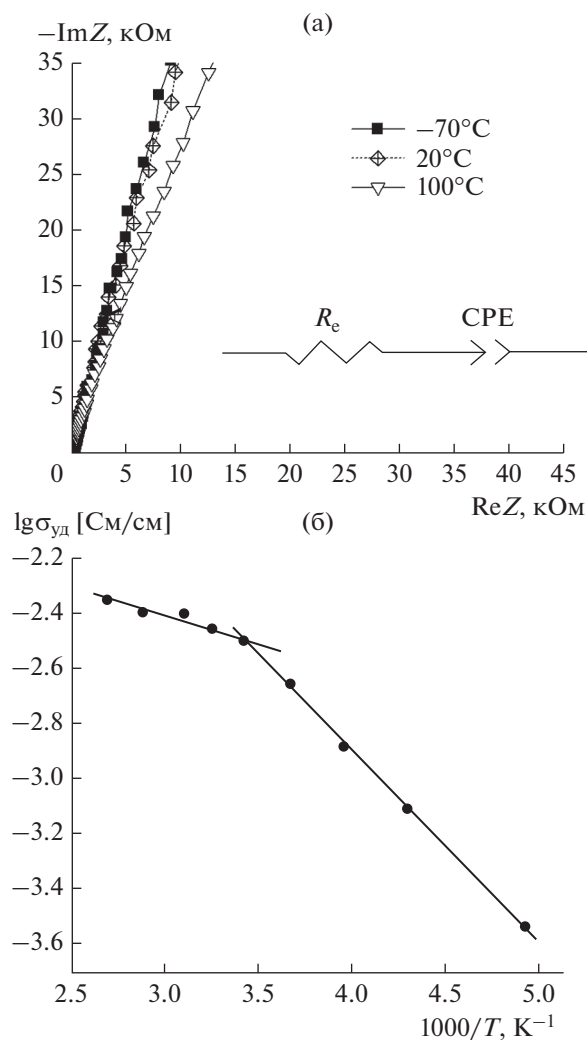


Рис. 1. (а) Годографы импеданса ячейки НС/НПЭ № 3/НС при -70 , 20 и 100°C и эквивалентная схема, где R_e – сопротивление электролита, CPE – элемент постоянного угла сдвига фаз; (б) вид аррениусовской зависимости проводимости для НПЭ № 3.

образом, ускорение ионного транспорта в НПЭ № 2 мало зависит от температуры и носит общий характер для всех составов НПЭ.

Из табл. 2 видно, что значения эффективной энергии активации для НПЭ № 2 для обоих температурных диапазонов близки друг к другу и находятся в интервале 6.3 – 7.8 кДж/моль. Похожие значения у $E_a^{\text{эф}}$ ($\sigma_{\text{уд}}$) для исходного состава без наночастиц (№ 1), а самые низкие у НПЭ № 4 – 4.6 – 6.5 кДж/моль. Таким образом, состав с 6 мас. % SiO_2 также выделяется среди остальных, и можно предполагать, что в нем также происходит улучшение ионного транспорта в системе, но уже по другому механизму.

В статье [24] для нанокompозитной системы на основе полиметилметакрилата, соли NaClO_4 ,

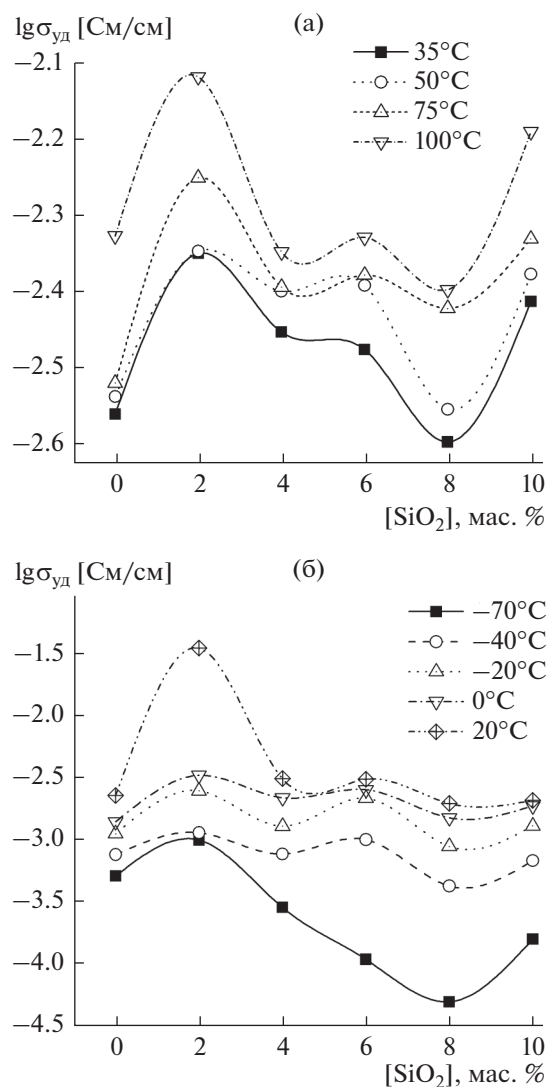


Рис. 2. Зависимость удельной проводимости от содержания SiO_2 при различной температуре.

этиленкарбоната, пропиленкарбоната найдено, что энергия активации состава с лучшей проводимостью (2.7 мСм/см при 20°C) при введении 10 мас. % SiO_2 составляет 0.24 эВ, что в пересчете равно 23 кДж/моль. Это намного выше $E_a^{\text{эф}}$, приведенной в табл. 2. Такое же значение $E_a^{\text{эф}}$ было получено в гель-электролитной системе на основе сверхразветвленного полимера и 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате [35]. Для гель-электролита состава 1 М LiClO_4 в полиэфирдиакрилате–этиленкарбонате ($1 : 1$ моль) [36] значения эффективной энергии активации составили 34 кДж/моль (в диапазоне температур 20 – 50°C) и 15 кДж/моль (60 – 90°C), что в среднем имеет такое же значение. Только для сетчатого полимерного электролита на основе ДАК-ПЭГ (который используется

Таблица 2. Параметры ионного транспорта для разных составов НПЭ: проводимость ($\sigma_{уд}$) при 20°C, эффективные энергии активации проводимости ($E_a^{\Phi}(\sigma_{уд})$), коэффициенты самодиффузии лития (D_s) и числа переноса по катионам лития (t_+)

Номер состава	[SiO ₂], мас. %	t_+	$D_s, 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ (24°C)	$\sigma_{уд}, \text{ мСм}/\text{см}$ (20°C)	$E_a^{\Phi}(\sigma_{уд}), \text{ кДж}/\text{моль}$	
					-70...20°C	20...100°C
1	0	0.44	1.10	3.24	7.8 ± 0.96	6.69 ± 1.72
2	2	0.49	1.20	3.76	7.8 ± 1.72	6.3 ± 1.15
3	4	0.34	0.83	3.35	13.19 ± 0.21	3.63 ± 0.59
4	6	0.32	0.76	4.52	6.50 ± 1.83	4.59 ± 0.69
5	8	0.29	0.73	2.61	20.45 ± 2.29	8.03 ± 0.96
6	10	—	0.61	2.34	14.72 ± 1.72	10.70 ± 2.48

в данной работе) и ионной жидкости тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия были получены $E_a^{\Phi}(\sigma_{уд})$ 4 кДж/моль [37].

Для понимания различий в механизмах ионного транспорта в нанокompозитной электролитной системе был использован метод ЯМР с ИГМП. С целью определения влияния наночастиц SiO₂ на подвижность катионов лития в НПЭ были определены коэффициенты самодиффузии ионов Li⁺ (D_s) для составов с различным содержанием SiO₂.

Для определения КСД была использована стандартная импульсная последовательность “стимулированное эхо”, состоящая из $\pi/2$ радиочастотного импульса, двух одинаковых импульсов градиента магнитного поля, имеющих полусинусоидальную форму, разделенных двумя радиочастотными $\pi/2$ импульсами, идентичными первому радиочастотному импульсу (рис. 3).

После последнего радиочастотного импульса формируется сигнал спинового эхо. Результатом эксперимента является диффузионное затухание – зависимость интенсивности сигнала от g^2 . Затухание сигнала спинового эхо связано с коэффициентом самодиффузии D_s и параметрами импульсной последовательности, и для модели броуновской изотропной диффузии определяется выражением

$$A = A_0 \exp \left[-\gamma^2 g^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) D_s \right], \quad (2)$$

где A – амплитуда сигнала эхо при приложении импульса градиента магнитного поля, A_0 – амплитуда сигнала эхо без приложения импульса градиента магнитного поля, δ – величина, характеризующая длительность импульса градиента магнитного поля, определяемая как отношение площади импульса к его амплитуде, Δ – временной интервал между импульсами градиентами магнитного поля, g – амплитуда импульса градиента магнитного поля, γ – гиромагнитное отношение исследуемых ядер.

В ходе эксперимента ЯМР с ИГМП варьировалась амплитуда g от 37.5 до 1500 Гс/см, что позволяло анализировать сигналы диффузионного затухания в пределах двух порядков, при этом остальные параметры импульсной последовательности были фиксированы. Все полученные диффузионные затухания (рис. 4) носили экспоненциальный характер и аппроксимировались экспонентой (3) [38]:

$$A(g) = \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_s), \quad (3)$$

где $A(g)$ – интенсивность сигнала “эхо”, γ – гиромагнитное отношение ⁷Li, $t_d = \Delta - \delta/3$ – время диффузии, D_s – коэффициент самодиффузии; Δ , δ , τ , τ_1 показаны на рис. 3.

Рассчитанные из диффузионного затухания КСД – D_s представлены в табл. 2.

Из полученных значений КСД наблюдается максимум трансляционной подвижности ионов

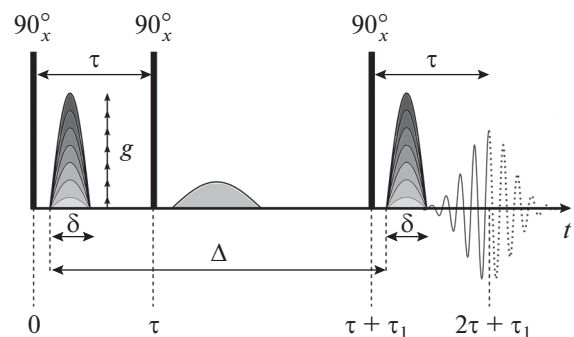


Рис. 3. Импульсная последовательность – стимулированное эхо: δ – длительность импульсного градиента магнитного поля, g – амплитуда импульсного градиента магнитного поля, τ и τ_1 – расстояние между радиочастотными импульсами, Δ – расстояние между импульсами градиента магнитного поля.

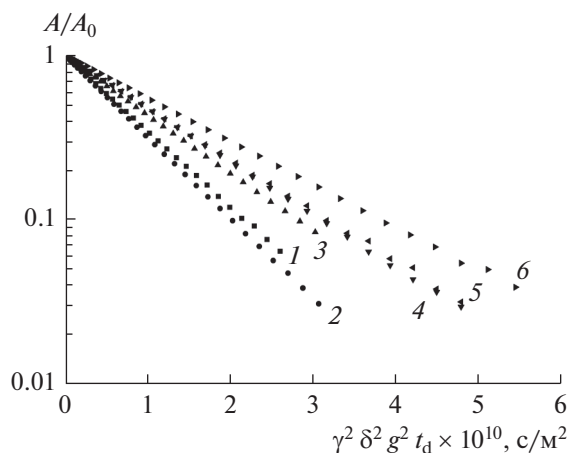


Рис. 4. Зависимости амплитуд сигналов спинового эхо ядер ${}^7\text{Li}$ от квадрата амплитуды импульсов градиента магнитного поля (диффузионные затухания). Цифры на графике обозначают номера составов электролитов (табл. 1).

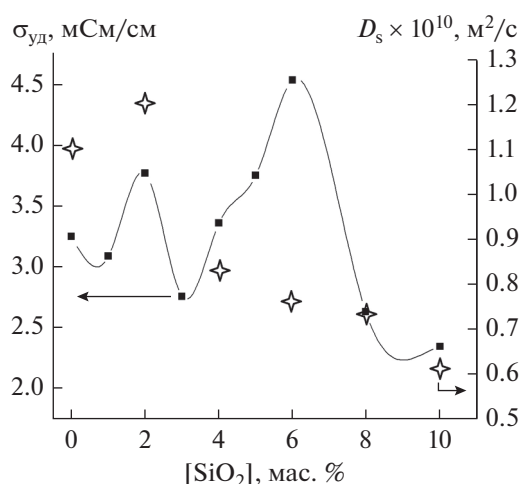


Рис. 5. Зависимость удельной ионной проводимости ($\sigma_{\text{уд}}$) (квадратики) и КСД (D_s) на ядрах ${}^7\text{Li}$ (звездочки) от содержания частиц SiO_2 в электролите.

лития при содержании наночастиц SiO_2 – 2% (рис. 5). На рис. 5 также приведена зависимость ионной проводимости от содержания наночастиц SiO_2 при комнатной температуре, которая была получена путем измерения аналогичных образцов пленок НПЭ методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках НС/НПЭ/НС.

Из рис. 5 видно, что пик при 2 мас. % SiO_2 наблюдается как для зависимости ионной проводимости, так и для зависимости КСД на ядрах ${}^7\text{Li}$ от содержания SiO_2 . Появление данного пика может быть вызвано ионной диссоциацией соли LiBF_4 ,

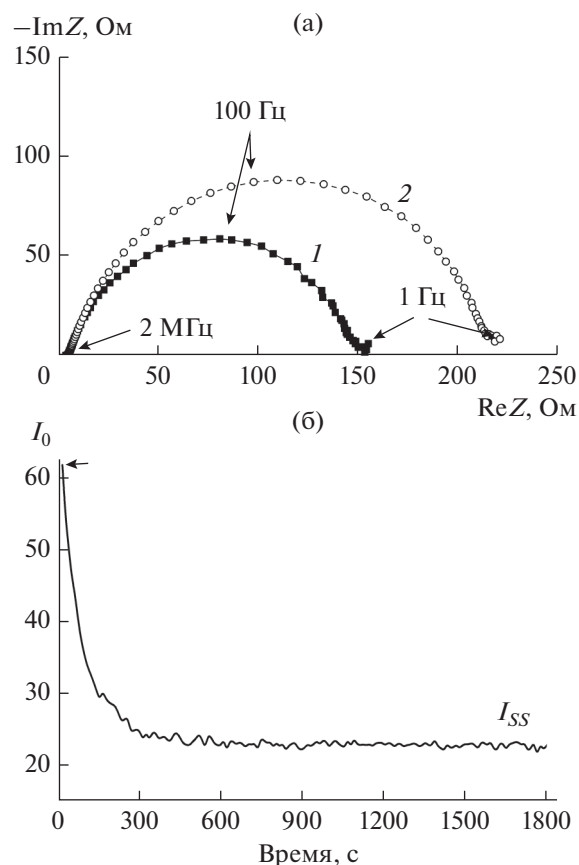


Рис. 6. Графики, по которым были рассчитаны числа переноса t_+ , где (а) годограф импеданса ячейки $\text{Li}/\text{НПЭ} \text{ № } 3/\text{Li}$: 1 – до пропускания электрического тока, 2 – после пропускания; (б) хроноамперограмма ячейки $\text{Li}/\text{НПЭ} \text{ № } 3/\text{Li}$.

так как метод ЯМР с ИГМП фиксирует именно высокую подвижность ионов лития, что может быть вызвано увеличением количества свободных ионов Li^+ . Второй максимум при 6% SiO_2 методом ЯМР с ИГМП не виден и может быть обусловлен формированием высокопроводящих путей на границе раздела фаз между частицами SiO_2 и полимерного гель-электролита. Во втором случае количество заряженных частиц, вносящих вклад в проводимость, максимально, несмотря на то, что они имеют низкую КСД. Создание большого количества благоприятных путей для ионного транспорта также подтверждается самой минимальной эффективной энергией активации проводимости 4.6–6.5 кДж/моль у состава с 6 мас. % SiO_2 (см. табл. 2).

В данной работе были измерены значения чисел переноса по ионам лития для всех составов НПЭ. На рис. 6 представлены типичные графики, по которым были рассчитаны параметры для уравнения (1), на примере НПЭ состава № 3 с 4 мас. % SiO_2 .

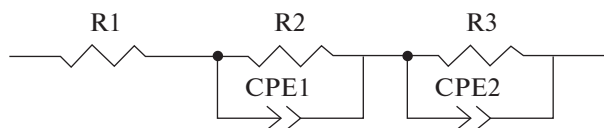


Рис. 7. Эквивалентная схема ячейки, где R1 – сопротивление электролита, R2 – сопротивление первой границы электрод/электролит, R3 – сопротивление второй границы электрод/электролит, CPE1 и CPE2 – элементы постоянного угла сдвига фаз.

Годографы импеданса были проанализированы с помощью эквивалентной схемы, представленной на рис. 7. Сопротивление на границе электрод/электролит до поляризации (R_0) и после (R_{SS}) рассчитывали как сумму R2 + R3, как в работе [39]. При использовании более упрощенной эквивалентной схемы, состоящей из R1, R2, CPE1, результаты не являются верными, так как при поляризации происходит изменение сопротивления на границе электрод/электролит и R2 не равно R3.

Результаты расчета чисел переноса t_+ по уравнению (1) представлены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что самое высокое значение чисел переноса катиона (0.49) у электролита с 2 мас. % SiO₂, что может быть вызвано высокой диссоциацией соли и возникновением большого количества подвижных катионов лития. Дальнейшее добавление нанопорошка мешает ионному транспорту, и значение чисел переноса по катионам лития понижается, что влечет за собой снижение общей проводимости. В дальнейшем на первый план выходит другой механизм проводимости, а именно по поверхности наночастиц оксида кремния. Данный механизм максимально реализуется при 6 мас. % SiO₂. При большей концентрации наночастицы начинают конгломерировать, и проводимость опять уменьшается.

Наглядно два вероятных механизма проводимости, реализуемых в нанокompозитном электролите, можно представить на рис. 8. Для моделирования отдельных элементов схем были использованы квантовохимические расчеты, выполненные в работе [28], которая посвящена установлению природы двух максимумов проводимости с точки зрения состояния растворителя по данным дифференциальной сканирующей калориметрии. Результаты работы [28] согласуются с данными, полученными в этой работе.

На рис. 8а представлена схема механизма ионного транспорта в нанокompозитном полимерном электролите, который доминирует в первом максимуме проводимости (состав НПЭ с 2 мас. % SiO₂), где происходит процесс ионной диссоциации соли LiBF₄ с участием поверхностных групп

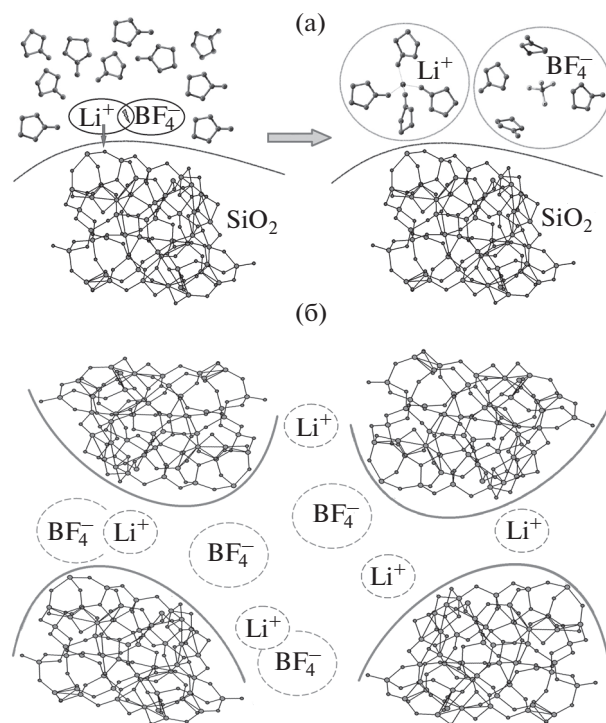


Рис. 8. Схема механизмов ионного транспорта в нанокompозитном полимерном электролите, где (а) процесс ионной диссоциации соли LiBF₄ с участием поверхностных групп SiO₂; (б) ионный транспорт вдоль поверхности наночастиц. Сольватная оболочка ионов и ионных пар обозначена пунктирным овалом.

наночастиц SiO₂. На рис. 8б (во втором максимуме проводимости при 6 мас. % SiO₂) ионный транспорт преимущественно реализуется вдоль поверхности наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были исследованы особенности ионного транспорта в новых нанокompозитных электролитах на основе сетчатых полимеров и наночастиц оксида кремния. В качестве полимерной матрицы использовали сшитый по методу радикальной полимеризации диакрилат полиэтиленгликоля, в качестве жидкого электролита – 1 M LiBF₄ в гамма-бутиролактоне. По мере наполнения сетчатого гель-электролита нанопорошком происходит “переключение” механизма ионного транспорта по типу “полимер в керамике”, “керамика в полимере”.

Методом ЯМР с ИГМП найдено, что самые высокие коэффициенты самодиффузии на ядрах ⁷Li (1.2×10^{-10} м²/с) у состава электролита с 2 мас. % SiO₂. У данной системы также самые высокие показатели по числам переноса по катионам лития – 0.49. Этот факт свидетельствует о повышении

числа подвижных носителей заряда, к которому может привести ионная диссоциация соли. Второй максимум на зависимости проводимости от содержания нанопорошка при 6 мас. % может быть вызван классическим вкладом упаковки наночастиц с созданием большого количества благоприятных путей для ионного транспорта.

Использование нанокompозитных полимерных электролитов данного типа позволяет получить высокую проводимость до 1 мСм/см при сверхнизких температурах до -70°C , что делает их перспективными для использования в реальных источниках тока для условий крайнего севера и космических приложений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2019-0010 и № 0089-2014-0022 (Институт проблем химической физики РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ORCID ID 0000-0002-3088-8165 Ярмоленко О.В.;
ORCID ID 0000-0003-0910-4933 Черняк А.В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agrawal, R.C. and Pandey, G.P., Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, vol. 41, p. 223001.
2. Keller, M., Varzi, A., and Passerini, S., Hybrid electrolytes for lithium metal batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 392, p. 206.
3. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Хатмуллина, К.Г. Нанокompозитные полимерные электролиты для литиевых источников тока (обзор). *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 377. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., and Khatmullina, K.G., Nanocomposite polymer electrolytes for lithium power sources (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 325.]
4. Capiglia, C., Mustarelli, P., Quartarone, E., Tomasi, C., and Magistris, A., Effects of nanoscale SiO_2 on the thermal and transport properties of solvent-free, poly(ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 118, p. 73.
5. Mustarelli, P., Capiglia, C., Quartarone, E., Tomasi, C., Ferloni, P., and Linati, L., Cation dynamics and relaxation in nanoscale polymer electrolytes: a ^7Li NMR study, *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 60, p. 7228.
6. Croce, F., Persi, L., Scrosati, B., Serraino-Fiory, F., Plichta, E., and Hendrickson, M.A., Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 2457.
7. Jayathilaka, P.A.R.D., Dissanayake, M.A.K.L., Albinsson, I., and Mellander, B.E., Effect of nanoscale Al_2O_3 on thermal, dielectric and transport properties of the (PEO) $_9$ LiTFSI polymer electrolyte system, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 3257.
8. Chung, S.H., Wang, Y., Greenbaum, S.G., Marcinek, M., Persi, L., Croce, F., Wiczorek, W., and Scrosati, B., Nuclear magnetic resonance studies of nanocomposite polymer electrolytes, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2001, vol. 13, p. 11763.
9. Croce, F., Appetecchi, G.B., Persi, L., and Scrosati, B., Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, *Nature*, 1998, vol. 394, p. 456.
10. Kim, Y.W., Lee, W., and Choi, B.K., Relation between glass transition and melting of PEO salt complexes, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 1473.
11. Best, A.S., Adebahr, J., Jacobsson, P., MacFarlane, D.R., and Forsyth, M., Microscopic interactions in nanocomposite electrolytes, *Macromolecules*, 2001, vol. 34, p. 4549.
12. Tambelli, C.C., Bloise, A.C., Rosário, A.V., Pereira, E.C., Magon C.J., and Donoso, J.P., Characterisation of PEO- Al_2O_3 composite polymer electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 1677.
13. Binesh, N. and Bhat, S.V., Effects of a plasticiser on protonic conductivity of polymer electrolyte (PEG) $_{100}$ NH $_4$ ClO $_4$, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 122, p. 291.
14. Indris, S., Heitjans, P., Roman, H.E., and Bunde, A., Nanocrystalline versus microcrystalline $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ composites: anomalous ionic conductivities and percolation theory, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 84, p. 2889.
15. Bunde, A. and Dieterich, W., Percolation in composites, *J. Electroceramics*, 2000, vol. 5, p. 81.
16. Indris, S., Heitjans, P., Ulrich, M., and Bunde, A., AC and DC conductivity in nano- and microcrystalline $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ composites: experimental results and theoretical models, *Z. Phys. Chem.*, 2005, vol. 219, p. 89.
17. Chilaka, N. and Ghosh, S., Solid-state poly(ethylene glycol)-polyurethane/ polymethylmethacrylate/ rutile TiO_2 nanofiber composite electrolyte-correlation between morphology and conducting properties, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 62, p. 362.
18. Johan, M.R., Yasin, S.M., Ibrahim, M., and Bayesian, S., Neural networks model for ionic conductivity of nanocomposite solid polymer electrolyte system (PEO-LiCF $_3$ SO $_3$ -DBP-ZrO $_2$), *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, p. 222.
19. Nimah, Y.L., Ming-Yao Cheng, M.Y., Cheng, J.H., Rick, J., and Hwang, B.-H., Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO_2 /PEO/NaClO $_4$ for sodium ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 278, p. 375.
20. Kim, S. and Park, S.-J., Preparation and ion-conducting behaviors of poly(ethylene oxide)-composite electrolytes containing lithium montmorillonite, *Solid State Ionics*, 2007, vol. 178, p. 973.

21. Zhou, R., Liu, W., Yao, X., Leong, Y.W., and Lu, X., Poly(vinylidene fluoride) nanofibrous mats with covalently attached SiO₂ nanoparticles as an ionic liquid host: enhanced ion transport for electrochromic devices and lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 16040.
22. Boor, S., Rajiv, K., and Sekhon, S.S., Conductivity and Viscosity behavior of PMMA based gels and nano dispersed gels: Role of dielectric constant of solvent, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 1577.
23. Kumar, D. and Suleman, M., Hashmi, S.A., Studies on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) based gel electrolyte nanocomposites for sodium-sulfur batteries, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 202, p. 43.
24. Kumar, D. and Hashmi, S.A., Ion transport and ion-filler-polymer interaction in poly(methylmethacrylate)-based, sodium ion conducting, gel polymer electrolyte dispersed with silica nano-particles, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 5101.
25. Ramesh, S. and Wen, L.C., Investigation on the effects of addition of SiO₂ nanoparticles on ionic conductivity, FTIR, and thermal properties of nano-composite PMMA–LiCF₃SO₃–SiO₂, *Ionics*, 2010, vol. 16, p. 255.
26. Lee, Y.-S., Shin, W.-K., Kim, J.S., and Kim, D.-W., High performance composite polymer electrolytes for lithium-ion polymer cells composed of a graphite negative electrode and LiFePO₄ positive electrode, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 18359.
27. Юдина, А.В., Березин, М.П., Баймуратова, Г.Р., Шувалова, Н.И., Ярмоленко, О.В. Особенности синтеза и физико-химические свойства нанокomпозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля с введением SiO₂. *Изв. АН, сер. хим.* 2017. Т. 66. С. 1278. [Yudina, A.V., Berezin, M.P., Baymuratova, G.R., Shuvalova, N.I., and Yarmolenko, O.V., Specific features of the synthesis and the physicochemical properties of nanocomposite polymer electrolytes based on poly(ethylene glycol) diacrylate with the introduction of SiO₂, *Russ. Chem. Bulletin, Int. Ed.*, 2017, vol. 66, p. 1278.]
28. Yarmolenko, O.V., Khatmullina, K.G., Baimuratova, G.R., Tulibaeva, G.Z., Bogdanova, L.M., and Shestakov, A.F., On the nature of the double maximum conductivity of nanocomposite polymer electrolytes for lithium power sources, *Mendeleev Comm.*, 2018, vol. 28, p. 41.
29. Баймуратова, Г.Р., Слесаренко, А.А., Юдина, А.В., Ярмоленко, О.В. Проводящие свойства нанокomпозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля и наночастиц SiO₂ на границе с литиевым электродом. *Изв. АН, сер. хим.* 2018. Т. 67. № 9. С. 1648. [Baymuratova, G.R., Slesarenko, A.A., Yudina, A.V., and Yarmolenko, O.V., Conducting properties of nanocomposite polymer electrolytes based on polyethylene glycol diacrylate and SiO₂ at the interface with a lithium electrode, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2018, vol. 67, no. 9, p. -.]
30. Ярмоленко, О.В., Хатмуллина, К.Г., Богданова, Л.М., Шувалова, Н.И., Джавадян, Э.А., Маринин, А.А., Волков, В.И. Влияние добавки наночастиц TiO₂ на проводимость сетчатых полимерных электролитов для литиевых источников тока. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 377. [Yarmolenko, O.V., Khatmullina, K.G., Bogdanova, L.M., Shuvalova, N.I., Dzhevadyan, E.A., Marinin, A.A., and Volkov, V.I., Effect of TiO₂ nanoparticle additions on the conductivity of network polymer electrolytes for lithium power sources, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 336.]
31. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Маринин, А.А., Черняк, А.В., Волков, В.И., Шувалова, Н.И., Шестаков, А.Ф. Нанокomпозитные сетчатые полимерные гель-электролиты. Влияние наночастиц TiO₂ и Li₂TiO₃ на структуру и свойства. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 479. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., Marinin, A.A., Chernyak, A.V., Volkov, V.I., Shuvalova, N.I., and Shestakov, A.F., Nanocomposite network polymer gel-electrolytes: TiO₂- and Li₂TiO₃-nanoparticle effects on their structure and properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 412.]
32. Черняк, А.В., Березин, М.П., Слесаренко, Н.А., Забродин, В.А., Волков, В.И., Юдина, А.В., Шувалова, Н.И., Ярмоленко, О.В. Влияние структуры сетчатого полимерного гель-электролита на ионную и молекулярную подвижность электролитной системы соль LiBF₄ – ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий тетрафторборат. *Изв. АН, сер. хим.* 2016. Т. 65. С. 2053. [Chernyak, A.V., Berezin, M.P., Slesarenko, N.A., Zabrodin, V.A., Volkov, V.I., Yudina, A.V., Shuvalova, N.I., and Yarmolenko, O.V., Influence of the reticular polymeric gel-electrolyte structure on ionic and molecular mobility of an electrolyte system salt-ionic liquid: LiBF₄-1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2016, vol. 65, p. 2053.]
33. Evans, J., Vincent, C.A., and Bruce, P.G., Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes, *Polymer*, 1987, vol. 28, p. 2324.
34. Волков, В.И., Маринин, А.А. Применение метода ЯМР для исследования ионного и молекулярного транспорта в полимерных электролитах. *Успехи химии*. 2013. Т. 83. С. 248. [Volkov, V.I. and Marinin, A.A., NMR methods for studying ion and molecular transport in polymer electrolytes, *Russ. Chem. Rev.*, 2013, vol. 82, p. 248.]
35. Ярмоленко, О.В., Хатмуллина, К.Г., Курмаз, С.В., Батурина, А.А., Бубнова, М.Л., Шувалова, Н.И., Грачев, В.П., Ефимов, О.Н. Новые литийпроводящие гель-электролиты, содержащие сверхразветвленный полимер. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. № 3. С. 281. [Yarmolenko, O.V., Khatmullina, K.G., Kurmaz, S.V., Baturina, A.A., Bubnova, M.L., Shuvalova, N.I., Grachev, V.P., and Efimov, O.N., New lithium-conducting gel electrolytes containing superbranched polymers *Rus. J. Electrochem. (Int. Ed.)*, 2013, vol. 49, p. 252.]
36. Ярмоленко, О.В., Хатмуллина, К.Г., Тулибаева, Г.З., Богданова, Л.М., Шестаков, А.Ф. Полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата, этиленкарбоната и LiClO₄: взаимосвязь проводимости и структуры полимера по данным ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования. *Известия АН. Сер. хим.* 2012. Т. 61. № 3. С. 538. [Yarmolenko, O.V., Khatmullina, K.G., Tulibaeva, G.Z.,

- Bogdanova, L.M., and Shestakov, A.F, Polymer electrolytes based on poly(ester diacrylate), ethylene carbonate, and LiClO_4 : a relationship of the conductivity and structure of the polymer according to IR spectroscopy and quantum chemical modeling data, *Rus. Chem. Bull.*, 2012, vol. 61, p. 539.
37. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Игнатова, А.А., Шувалова, Н.И., Мартыненко, В.М., Богданова, Л.М., Черняк, А.В., Забродин, В.А., Волков, В.И. Новые полимерные электролиты состава диакрилат полиэтиленгликоля– LiBF_4 –тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия с введением алкиленкарбонатов. *Известия АН. Сер. хим.* 2015. Т. 64. № 10. С. 2505. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., Ignatova, A.A., Shuvalova, N.I., Martynenko, V.M., Bogdanova, L.M., Chernyak, A.V., Zabrodin, V.A., and Volkov, V.I., New polymer electrolytes based on polyethylene glycol diacrylate– LiBF_4 –1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with the introduction of alkylene carbonates, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2015, vol. 64, p. 2505].
38. Маклаков, А.И., Скирда, В.Д., Фаткуллин, Н.Ф. *Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров*. Казань: Изд-во Казан. ун-та. 1987. 225 с.
39. Zugmann, S., Fleischmann, M., Amereller, M. Gschwind, R.M., Wiemhöfer, H.D., and Gores, H.J., Measurements of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 3926.