

УДК 544.6.018.49

ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ NAFION И ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДА

© 2022 г. Д. Ю. Воропаева^а, *, А. Б. Ярославцев^а, **

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: voropaeva@igic.ras.ru

**e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 01.04.2022 г.

После доработки 07.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Литиевые аккумуляторы с металлическим анодом являются перспективной заменой литий-ионных аккумуляторов благодаря возможности достижения высоких значений плотности энергии. Существенной проблемой при их конструировании является прораствание дендритов через сепаратор, что делает эти аккумуляторы небезопасными и ограничивает их коммерческое применение. В данной работе получен полимерный электролит на основе катионообменной мембраны Nafion, сольватированной тройной смесью этиленкарбонат – диметилкарбонат – *N,N*-диметилацетамид, который обладает ионной проводимостью 1.8 мСм см^{-1} при 25°C и окном электрохимической стабильности 4.1 В. Показано, что симметричная ячейка Li/Li стабильно циклируется в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.1 мА см^{-2} в течение $>350 \text{ ч}$.

Ключевые слова: полимерный электролит, катионообменная мембрана, Nafion, литиевый аккумулятор, *N,N*-диметилацетамид

DOI: 10.31857/S2218117222040101

ВВЕДЕНИЕ

Литиевые аккумуляторы с металлическим анодом рассматриваются в качестве перспективной замены литий-ионных аккумуляторов благодаря высокой теоретической емкости лития (3860 мАч г^{-1}) [1]. Наиболее важной проблемой, ограничивающей их масштабное применение, является прораствание дендритов через сепаратор, пропитанный жидким электролитом [1–3]. Согласно теории пространственного заряда, к прорастванию дендритов приводят низкие числа переноса катиона лития [2, 4], таким образом, использование электролитов с униполярной проводимостью по катионам путем связывания анионов с полимерной матрицей является одним из способов предотвратить образование дендритов [5–7]. Для достижения высоких значений ионной проводимости таких электролитов их сольватируют органическими апротонными растворителями. Такие полимерные электролиты должны обладать подходящей электрохимической стабильностью, высокими числами переноса Li^+ , высокой ионной проводимостью, термической стабильностью и совместимостью с электродными материалами [8, 9]. Для достижения высоких значений ионной

проводимости таких электролитов их сольватируют органическими апротонными растворителями. В большинстве случаев полярные апротонные растворители, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью (этиленкарбонат, пропиленкарбонат и др.), характеризуются и высокой динамической вязкостью, не позволяющей обеспечить быстрый ионный транспорт. Поэтому чаще всего используют смеси растворителей, содержащие компоненты с высокой диэлектрической проницаемостью и разбавители, характеризующиеся низкой динамической вязкостью, такие как диметилкарбонат, диэтилкарбонат и др. В качестве такого электролита можно рассматривать мембрану Nafion [10–14]. Однако сольватация этих мембран стандартными органическими карбонатами не обеспечивает достаточную ионную проводимость [15]. Известно, что *N,N*-диметилацетамид (ДМАА), который имеет высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 37.8$) и низкую вязкость ($\eta = 1.96 \text{ мПа с}$) [16], применяется как стабилизирующая добавка [17, 18] или как индивидуальный растворитель в литий-ионных аккумуляторах [16, 19]. Значения литиевой проводимости мембраны Nafion, сольватированной ДМАА,

значительно превосходят таковые для стандартных карбонатных растворителей [15, 20]. Однако есть сообщения о низкой химической стабильности ДМАА в контакте с щелочными металлами [19, 21], а использование смесей ДМАА с этиленкарбонатом повышает стабильность, создавая защитную пленку, которая препятствует взаимодействию ДМАА с металлом [22]. Таким образом, целью данной работы было получить полимерный электролит на основе мембраны Nafion в Li^+ форме, сольватированной смесью этиленкарбоната (ЭК) – диметилкарбоната (ДМК) – *N,N*-диметилацетамида (ДМАА) и охарактеризовать его свойства для применения в литиевых аккумуляторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембрана Nafion®-117 (DuPont) была предварительно кондиционирована в соответствии со стандартной методикой [23]. Для получения мембраны в Li^+ форме ее помещали в 0.1 М раствор LiOH . Промытые от щелочи пленки выдерживали в течение 12 ч под вакуумом для получения сухих образцов. Ионообменную емкость мембраны определяли методом прямого кислотно-основного титрования. Для этого предварительно взвешенную мембрану в H^+ форме помещали в 1.0 М раствор NaCl на 24 ч. Аликвоты раствора титровали 0.01 М NaOH . Точку эквивалентности определяли по изменению цвета универсального индикатора.

Для получения полимерного электролита сухие мембраны выдерживали в растворе ЭК-ДМК-ДМАА ($V : V : V = 1 : 1 : 1$) в течение 48 ч. Для приготовления раствора были использованы безводные растворители с чистотой >99%. Степень сольватации рассчитывали как отношение числа молекул растворителя к общему числу функциональных групп мембраны, первое из которых определялось по приросту массы после выдержки в растворителях, предполагая, что состав растворителя равен исходному (уравнение (1)). Все работы с полимерным электролитом проводились в сухом перчаточном боксе Vilitek VBOX СНЕМ в атмосфере аргона.

$$n = \frac{\frac{m - m_0}{m_0} \times 10^4}{\text{ИОЕ} M_{\text{р-ля}}}, \quad (1)$$

где m – масса сольватированной мембраны, m_0 – масса сухой мембраны, ИОЕ – ионообменная емкость мембраны (ммоль г^{-1}), $M_{\text{р-ля}}$ – молярная масса растворителя (г моль^{-1}).

Дифференциальную сканирующую калориметрию сольватированной мембраны проводили на приборе NETZSCH STA 449F1 в алюминиевых тиглях в атмосфере гелия в диапазоне температур $-130 \dots +130^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Ионную проводимость полученных образцов исследовали методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур $0 \dots +50^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона с использованием симметричной ячейки с электродами из нержавеющей стали в диапазоне частот 10 кГц–3 МГц с амплитудой 81 мВ с использованием импедансметра Elins Z1500 PRO. Для установки и контроля необходимой температуры использовалась климатическая камера Binder MKF115. Значения ионной проводимости были рассчитаны по уравнению (2). Значения энергий активации определяли по наклону температурной зависимости ионной проводимости.

$$\sigma = \frac{l}{RS}, \quad (2)$$

где l – толщина мембраны (см), R – сопротивление (Ом), S – площадь контакта мембрана-электрод (см^2).

Окно электрохимической стабильности мембраны было определено методом линейной вольтамперометрии с использованием многоканального потенциостата-гальваностата Elins P-20X8. Образец мембраны помещали между электродом из нержавеющей стали (St.St., в качестве рабочего электрода) и литиевым электродом (в качестве электрода сравнения) и собирали в корпус аккумулятора “кнопочного” типа CR2032 (Coin-type cell). Сканирование потенциала проводилось в диапазоне от 0 до 6 В (отн. Li^+/Li) со скоростью развертки 1.0 мВ с^{-1} . Гальваностатическое циклирование проводили при плотности тока 0.1 мА см^{-1} в симметричных ячейках Li/Li “кнопочного” типа CR2032 на многоканальном потенциостате-гальваностате Elins P-20X8. Время одного цикла составляло 1 ч.

ИК спектры мембраны до и после гальваностатического циклирования регистрировали с помощью ИК спектрометра Nicolet iS5 с приставкой SpecacQuest в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне частот $4000\text{--}500 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные после сольватации полимерные электролиты представляли собой набухшую на 154% пленку толщиной $\sim 160 \text{ мкм}$. Степень сольватации полученных мембран составляла 19.4 молекул растворителя на одну сульфогруппу мембраны. Температурные зависимости ионной проводимости исследованных образцов подчиняются уравнению Аррениуса и спрямляются в координатах $\lg \sigma - 1000/T$ (рис. 1а), а при комнатной температуре ионная проводимость составляет 1.8 мСм см^{-1} , что превосходит значения, характерные для большинства полимерных электролитов, и соответствует требованиям к электролитам в литиевых

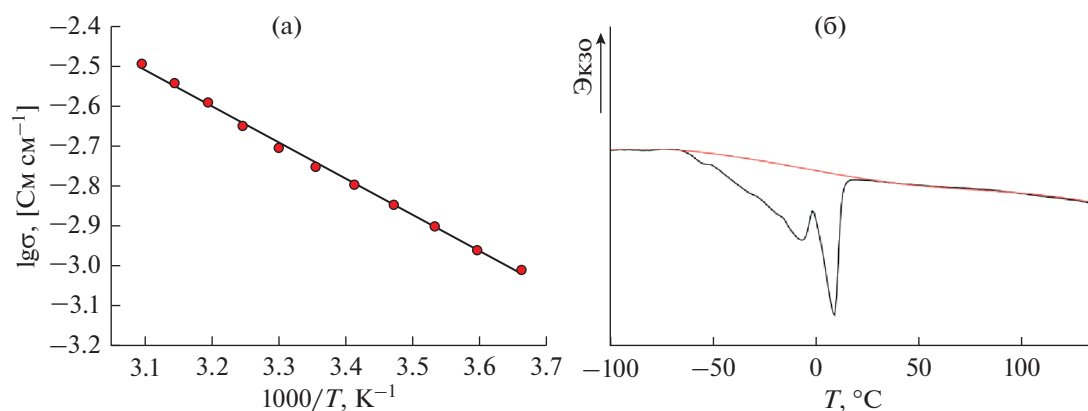


Рис. 1. Температурная зависимость ионной проводимости (а) и кривая ДСК (б) полученного полимерного электролита.

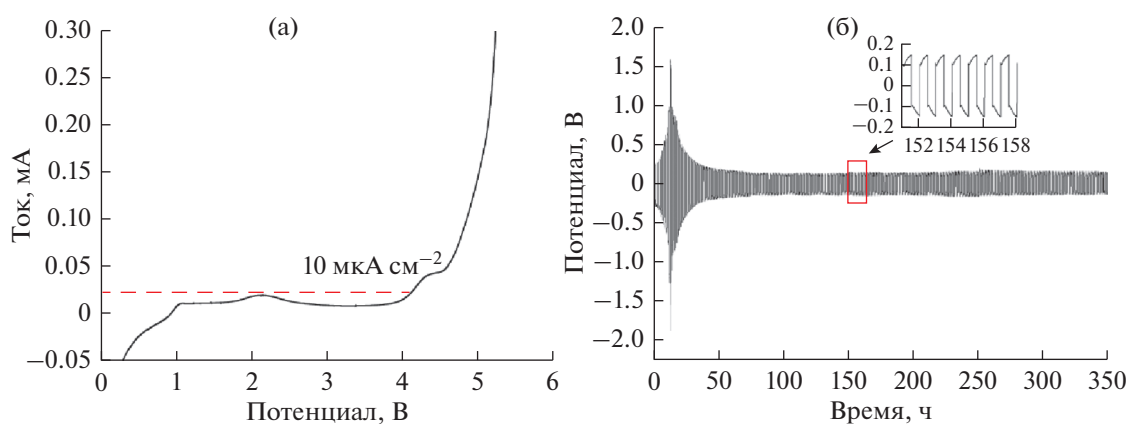


Рис. 2. (а) Вольтамперограмма SS/Li ячейки с полученным электролитом и (б) гальваностатическое циклирование симметричной ячейки Li/Li при плотности тока 0.1 mA cm^{-2} в течение 350 ч и выборочные циклы около 150 ч.

аккумуляторах [24]. На температурной зависимости ионной проводимости не наблюдается перегибов, что означает постоянство фазового состава электролита в исследуемом температурном диапазоне. Значение энергии активации проводимости, рассчитанное из наклона прямой, составляет $17.5 \pm 0.3 \text{ кДж моль}^{-1}$. На кривой ДСК сольватированной мембраны наблюдается 2 эндотермических пика с началом при -57 и -5°C (рис. 1б), которые по данным [25] соответствуют температурам стеклования смеси и полному плавлению смеси растворителей.

Окно электрохимической стабильности полученного полимерного электролита было определено методом вольтамперометрии с линейной разверткой (рис. 2а). На кривой не наблюдается анодных пиков, а резкий рост плотности тока, соответствующий восстановлению электролита [26], обнаруживается лишь выше 4.1 В относительно Li^+/Li . Это указывает на широкое окно электрохимической стабильности полученного

электролита, что обеспечивает возможность работы с большинством распространенных катодных материалов, таких как LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, LiMn_2O_4 и др. [27–29].

Для дальнейшей оценки стабильности полученного электролита по отношению к литиевым электродам была собрана симметричная ячейка Li/Li и протестирована путем проведения гальваностатического циклирования при плотности тока 0.1 mA cm^{-2} (рис. 2б). На первых циклах происходит повышение напряжения с максимумом $\sim \pm 1.5 \text{ В}$, которое соответствует восстановлению электролита с формированием на границе раздела с электродом слоя SEI (*Solid electrolyte interphase*), после чего напряжение равномерно снижается и на 38 цикле выходит на стабильные значения $\sim \pm 140 \text{ мВ}$, которые сохраняются в течение $>300 \text{ ч}$.

Такое поведение ячейки на начальных циклах связано с частичным восстановлением растворителя и его взаимодействием с металлическим литием. По данным ИК-спектроскопии основные

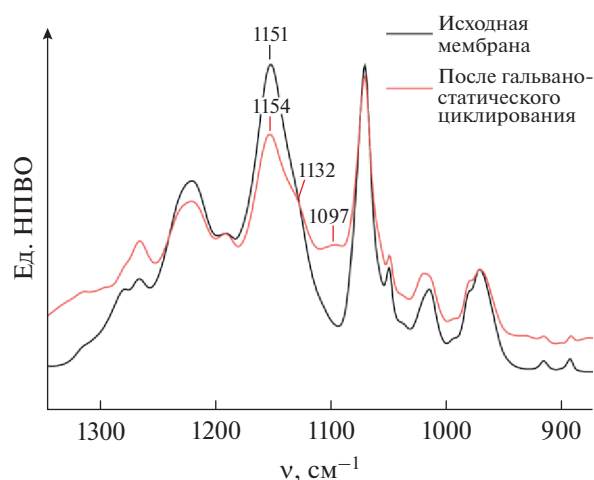


Рис. 3. ИК спектры электролита до и после гальваностатического циклирования.

изменения в спектре электролита до и после гальваностатического циклирования наблюдаются в диапазоне частот 1200–1000 см^{-1} (рис. 3). Так, наблюдается перераспределение интенсивности линий и появление двух новых слабозапрещенных пиков при 1132 и 1097 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям связи C–N–C и могут свидетельствовать о присутствии комплексов $\text{Li}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_n$, образовавшихся в результате взаимодействия ДМАА с металлическим литием [21]. При долгосрочных испытаниях не наблюдалось короткого замыкания или других значительных изменений (рис. 2б), что означает возможность стабильной работы электролита в контакте с металлическим литием без прораствания дендритов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование *N,N*-диметилацетамида в качестве одного из основных компонентов растворителя позволяет получить стабильный электролит на основе мембраны Nafion, характеризующийся широким окном электрохимической стабильности, устойчивый по отношению к литиевому электроду. Полученный полимерный электролит, сольватированный смесью этиленкарбоната – диметилкарбоната – *N,N*-диметилацетамида показывает ионную проводимость 1.8 мСм см^{-1} при 25°C и окно электрохимической стабильности 4.1 В (отн. Li/Li⁺ электрода), а симметричная ячейка Li/Li стабильно циклируется при плотности тока 0.1 мА см^{-2} в течение >350 ч.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 21-73-20229.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li H., Xu Z., Yang J., Wang J., Hirano S. // *Sustain. Energy Fuels*. 2020. V. 4. P. 5469.
2. Rao X., Lou Y., Zhong S., Wang L., Li B., Xiao Y., Peng W., Zhong X., Huang J. // *J. Electroanal. Chem.* 2021. V. 897. P. 115499.
3. Ding P., Lin Z., Guo X., Wu L., Wang Y., Guo H., Li L., Yu H. // *Mater. Today*. 2021. V. 51. P. 449.
4. Chazalviel J.-N. // *Phys. Rev. A*. 1990. V. 42 P. 7355.
5. Tu Z., Choudhury S., Zachman M.J., Wei S., Zhang K., Kourkoutis L.F., Archer L.A. // *Joule*. 2017. V. 1. P. 394.
6. Xu R., Xiao Y., Zhang R., Cheng X., Zhao C., Zhang X., Yan C., Zhang Q., Huang J. // *Adv. Mater.* 2109. V. 31. P. 1808392.
7. Chen Y., Li C., Ye D., Zhang Y., Bao H., Cheng H. // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 620. P. 118926.
8. Isken P., Winter M., Passerini S., Lex-Balducci A. // *J. Power Sources*. 2013. V. 225. P. 157.
9. Deng K., Zeng Q., Wang D., Liu Z., Qiu Z., Zhang Y., Xiao M., Meng Y. // *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. P. 1557.
10. He S., Huang S., Zhao Y., Qin H., Shan Y., Hou X. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. P. 54069.
11. Istomina A.S., Yaroslavtseva T.V., Reznitskikh O.G., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Sanginov E.A., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V. // *Polymers (Basel)*. 2021. V. 13. P. 1150.
12. Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. // *Ionics*. 2018. V. 24. P. 1685.
13. Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. // *Solid State Ionics*. 2018. V. 324. P. 28.
14. 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. (Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Evshchik E.Y., Sanginov E.A., Popov N.A., Bushkova O.V., Dobrovolsky Y.A. // *Russ. J. Electrochem.* 2021. V. 57. P. 911.)
15. Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G., Perusich S.A., Lowrey R.E. // *J. Memb. Sci.* 2001. V. 184. P. 257.
16. Faridi M., Naji L., Kazemifard S., Pourali N. // *Chem. Pap.* 2018. V. 72. P. 2289.
17. Xu M., Hao L., Liu Y., Li W., Xing L., Li B. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 6085.
18. Bae S.-Y., Shin W.-K., Kim D.-W. // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 125. P. 497.
19. Walker W., Giordani V., Uddin J., Bryantsev V.S., Chase G.V., Addison D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 2076.
20. Voropaeva D., Novikova S., Xu T., Yaroslavtsev A. // *J. Phys. Chem. B*. 2019. V. 123. P. 10217.
21. Веденяпина М.Д., Кулова Т.Л., Кудряшова Ю.О., Скундин А.М., Малышев О.Р., Глухов Л.М. // *Журн. физической химии*. 2020. Т. 94. № 6. С. 947. (Vedenyapina M.D., Kulova T.L., Kudryashova Y.O., Skundin A.M., Malyshev O.R., Glukhov L.M. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. P. 1276.)

22. Kulova T., Skundin A., Chekannikov A., Novikova S., Voropaeva D., Yaroslavtsev A. // Batteries. 2018. V. 5. P. 11.
23. Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A. // J. Memb. Sci. 2002. V. 209. P. 10.
24. Ворopaева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 10. С. 1132. (Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89 P. 1132.)
25. Sláma I., Malá J. // Chem. Pap. 1988. V. 42. P. 7.
26. Li H., Shen X., Hua H., Gao J., Wen Z., Wang X., Peng L., Wu D., Zhang P., Zhao J. // Solid State Ionics. 2020. V. 347. P. 115246.
27. Tolganbek N., Yerkinbekova Y., Kalybekkyzy S., Bakevov Z., Mentbayeva A. // J. Alloys Compd. 2021. V. 882. P. 160774.
28. Ghosh S., Charjee U.B., Bhowmik S., Martha S.K. // J. Energy Power Technol. 2021. V. 4. № 1. P. 59.
29. Jiang L., Wang Q., Li K., Ping P., Jiang L., Sun J. // Sustain. Energy Fuels. 2018. V. 2. P. 1323.

Polymer Electrolyte for Lithium Metal Batteries Based on Nafion and *N,N*-dimethylacetamide

D. Yu. Voropaeva^{1, *} and A. B. Yaroslavtsev^{1, **}

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 31, Leninsky Avenue, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: voropaeva@igic.ras.ru*

***e-mail: yaroslav@igic.ras.ru*

Lithium metal batteries are a promising replacement for lithium-ion batteries due to their ability to achieve high energy densities. A significant issue of this type of battery is dendrite growth through the separator, which makes these batteries unsafe and limits their commercial application. In this work, a single-ion conducting polymer electrolyte based on a cation-exchange membrane Nafion solvated by a ternary mixture of ethylene carbonate – dimethyl carbonate – *N,N*-dimethylacetamide was obtained. It has an ionic conductivity of 1.8 mS cm⁻¹ at 25°C and an electrochemical stability window of 4.1 V. Li plating-stripping experiments show that the symmetrical Li|Li cell works stably at a current density of 0.1 mS cm⁻¹ for >350 h.

Keywords: polymer electrolyte, cation-exchange membrane, Nafion, lithium metal battery, *N,N*-dimethylacetamide