На правах рукописи

БАСКАКОВА Юлия Владимировна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ЛИТИЙПРОВОДЯЩИХ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРДИАКРИЛАТОВ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново - 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте проблем химической физики РАН

Научный руководитель:

кандидат химических наук **Ефимов Олег Николаевич**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор **Базанов Михаил Иванович**

доктор технических наук,
профессор **Нижниковский Евгений Александрович**

Ведущая организация:
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Саратовский государственный технический университет"

Защита состоится "_16_" июня 2011 г. в _14_ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.106.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов РАН по адресу: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химии растворов РАН по адресу: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1.

Автореферат разослан "_11_" мая 2011 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций Антина Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Создание нового поколения литиевых химических источников тока (ХИТ) с более высокими значениями функциональных параметров требует глубокого исследования основных физических и химических процессов, происходящих при их эксплуатации, которые, в свою очередь, определяются фундаментальными свойствами как электродных материалов, так и электролитов.

В настоящее время на мировом рынке электрохимических источников питания все больше используются литий-ионные аккумуляторы, и область их применения достаточно широка: от сотовых телефонов, видеокамер, персональных компьютеров до электромобилей. В данных источниках тока в качестве активного материала отрицательного электрода используют различные графитизированные формы углерода. При их катодной поляризации происходит интеркаляция лития в структуру углерода с образованием соединений внедрения различного состава. Однако самым перспективным материалом для анода является металлический литий. Литиевые аккумуляторы с жидкими органическими электролитами обладают высокой удельной энергией, но при их заряде-разряде происходят процессы пассивации лития, инкапсулирования, дендритообразования, разложения электролита с образованием газообразных продуктов, что может привести к разгерметизации ХИТ. В гель-электролитах летучий органический компонент удерживается полимерной матрицей, и вероятность взрыва и возгорания источников тока на их основе значительно ниже. Кроме того литий-полимерные аккумуляторы могут быть упакованы в тонкий пластик или фольгу вместо металлического контейнера, что резко снижает их вес и объем. Также гель-электролиты могут быть применены для увеличения безопасности первичных литиевых элементов.

Таким образом, актуальной задачей в области создания литиевых ХИТ с использованием тонкопленочных полимерных гель-электролитов является поиск новых электролитных систем с высокой ионной проводимостью и удовлетворительными механическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 03-03-32398, № 05-08-50087), МНТЦ (№ 02-1918) и Программы ОХНМ РАН № 8 (№ 04-12-131).

Цель работы заключалась в разработке литийпроводящих гель-электролитов на основе полиэфирдиакрилатов с высокой объемной проводимостью порядка 10^{-3} См·см$^{-1}$ при комнатной температуре, изучении их физико-химических свойств, а также в выявлении основных закономерностей процесса ионного переноса в полученных системах.

Поставленная цель требовала решения следующих **задач**:

- синтезировать гель-электролиты на основе полиэфирдиакрилатов и растворов солей лития в апротонных органических растворителях;
- изучить влияние состава полимерного гель-электролита на его физико-химические свойства;
- исследовать объемную проводимость полученных материалов и электрохимические свойства границы Li-электрод/электролит в широком температурном диапазоне;
- провести испытания гель-электролитов на основе полиэфирдиакрилата в первичных литий-фторуглеродных источниках тока.

Научная новизна работы

Впервые синтезированы и изучены сетчатые гель-электролиты на основе полиэфирдиакрилата и 1 М раствора $LiClO_4$ в смеси растворителей этиленкарбонат/пропиленкарбонат, этиленкарбонат/γ-бутиролактон, пропиленкарбонат/ γ-бутиролактон (1:1 по массе). Полиэфирдиакрилат по способу синтеза содержит в своем составе порядка 10 мас. % циклических соединений - 1,6-диоксо-14-краун-4, которые адсорбируясь на литиевом электроде, способствуют десольватации иона Li^+ и тем самым значительно уменьшают энергию активации процесса переноса заряда $Li^+ + e^- \Leftrightarrow Li^0$ при низких температурах (-18÷10 °С). Объемная проводимость пленок гель-электролитов толщиной 0.2÷0.4 мм достигает 2.5×10^{-3} См·см$^{-1}$ при комнатной температуре, что сопоставимо с проводимостью жидких электролитов.

Методом термополимеризации синтезированы тонкопленочные сетчатые гель-электролиты на основе полиэфирдиакрилата и 1 М $LiBF_4$ в γ-бутиролактоне, имеющие проводимость порядка 3.7×10^{-3} См·см$^{-1}$ и высокие токи обмена на границе Li/электролит (до 3.5×10^{-4} А·см$^{-2}$ при 20 °С), работоспособные в интервале температур от -17 до 50 °С. Разрядные характеристики макета первичного источника тока Li/ПГЭ/$(CF_x)_n$ с данными гель-электролитами не уступают аналогичным с жидким электролитом.

Практическая значимость

Синтезированы и исследованы новые сетчатые гель-электролиты на основе полиэфирдиакрилатов, имеющие высокую объемную проводимость порядка 10^{-3} См·см$^{-1}$ при 20 ºС, хорошую совместимость с металлическим литием, что делает их перспективными для литий-полимерных аккумуляторов. Кроме того, наличие изначально в составе ПЭДА 1,6-диоксо-14-краун-4 значительно упрощает и удешевляет получение полимерного гель-электролита с улучшенными электрохимическими свойствами, особенно при низких температурах.

Гель-электролиты на основе полиэфирдиакрилата и 1 М $LiBF_4$ в γ-бутиролактоне могут быть использованы для замены жидкого органического электролита в первичных литий-фторуглеродных источниках тока для отечественных электрокардиостимуляторов, устраняя тем самым утечку растворителя и повышая надежность и безопасность ХИТ.

Апробация работы

Основные результаты исследований были представлены в виде устных и стендовых докладов на III Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры 2004” (г. Москва, 2004г.), Фестивале студентов, аспирантов и молодых ученых “Молодая наука в классическом университете” (г. Иваново, 2004г.), 5th International Conference “Advanced batteries and accumulators” (Brno, Czech Republic, 2004г.), International Conference “Electrochem-2004” (Leicester, UK, 2004г.), VIII-IX Международных конференциях “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах” (г. Екатеринбург, 2004г., г. Уфа, 2006г.), VI Международной конференции “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики” (г. Саратов, 2005г.), VIII International Frumkin Symposium “Kinetics of electrode processes” (Moscow, 2005г.), VIII Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (г. Черноголовка, 2006г.).

Личный вклад автора

Автор непосредственно участвовал в постановке и проведении всех экспериментов по синтезу полимерных гель-электролитов и их исследованию методом спектроскопии электрохимического импеданса, обработке полученных данных. Анализ, интерпретация и обобщение результатов выполнены соискателем совместно с научным руководителем к.х.н. Ефимовым О.Н. и соавторами опубликованных работ (к.х.н. Ярмоленко О.В., Тулибаевой Г.З.).

Синтез исходных полиэфирдиакрилатов проведен в лаборатории физико-химии полимерных матриц ИПХФ РАН. Исследования гель-электролитов методом ДСК и изотермической калориметрии выполнены инженером Альяновой Е.Е. и к.х.н. Джавадян Э.А. (ИПХФ РАН), при этом автор производил подготовку образцов к измерениям и самостоятельно обрабатывал результаты. Испытание гель-электролитов в макетах первичных литий-фторуглеродных источников тока проведены в ООО “НПО” Медисток” совместно с д.х.н. Фатеевым С.А.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, 13 тезисов докладов и 1 патент.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3-5), выводов и списка цитируемой литературы из 163 наименований. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста и включает 43 рисунка, 14 таблиц и 4 схемы.

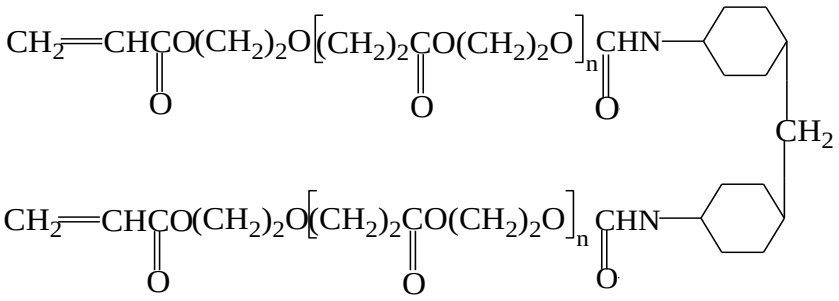
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы цель и задачи работы, показана новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава посвящена анализу современных литературных данных в области синтеза гель-электролитов на основе полиэтиленоксида, полиметилметакрилата, полиакрилонитрила, поливинилхлорида, полиакрилатов, поливинилиденфторида и его сополимера с гексафторпропиленом, исследования их физических и электрохимических свойств. Рассмотрены методы получения полимерных гель-электролитов (**ПГЭ**) и способы их модификации с целью повышения ионной проводимости, показаны преимущества и особенности использования данных систем в ХИТ. Проанализированные данные подтверждают обоснованность и актуальность настоящего исследования.

Во второй главе приведены характеристики исходных веществ и описаны используемые в работе методы синтеза ПГЭ и исследования их свойств. Все компоненты подвергались тщательной очистке и осушке. Объектами исследования служили гель-электролиты на основе полиэфирдиакрилатов (**ПЭДА**), солей лития (**$LiClO_4$, $LiBF_4$**) и апротонных органических растворителей (этиленкарбонат (**ЭК**), пропиленкарбонат (**ПК**), γ-бутиролактон (**ГБЛ**)). ПЭДА по способу синтеза исходного макромономера – олигогидроксиэтилакрилата - содержит до 10 мас. % циклических структур – 1,6-диоксо-14-краун-4, которые являются димером 2-гидроксиэтилакрилата.

ПЭДА на основе олигогидроксиэтилакрилата
и 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата



Описаны методики сборки электрохимических ячеек с электродами из нержавеющей стали и металлического лития, макетов первичных литий-фторуглеродных источников тока. Все операции с $Li_{мет}$ проводились в атмосфере сухого аргона в перчаточном боксе.

Электрохимические свойства ПГЭ исследовали методом импедансной спектроскопии. По данным измерений сопротивления электролита и Фарадеевского сопротивления рассчитывали удельную объемную проводимость ($\sigma_{уд}$) и ток обмена на границе с Li-электродом (i_0), соответственно. Исследования разрядных характеристик макетов первичных источников тока Li/ПГЭ/$(CF_x)_n$ проводили методом вольтамперометрии в гальваностатическом режиме по двухэлектродной схеме. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определяли температуру стеклования и фазовое состояние ПГЭ в области температур –150÷50 °С при скорости сканирования 5 °/мин.

Третья глава посвящена исследованию свойств сетчатых гель-электролитов на основе полиэфирдиакрилатов, $LiClO_4$ и γ-бутиролактона.

ПГЭ на основе ПЭДА представляют собой трехмерную полимерную сетку, в которую на молекулярном уровне внедрены жидкие органические электролиты. Проводимость по ионам лития осуществляется по жидкой фазе. Однако здесь важную роль играет и структура самого полимера, который должен не только удерживать большое количество растворителя, но также иметь электроотрицательные атомы, способствующие движению иона лития, что обеспечивает дополнительные пути проводимости.

Исходные полиэфирдиакрилаты имеют линейную структуру. В цепочке ПЭДА чередуются звенья, включающие простые и сложноэфирные группы. Кроме того, в основную цепь дополнительно введены NHCO-группы, увеличивающие полярность молекулы полимера. На концах цепи ПЭДА имеются две двойные связи, которые раскрываются при термоинициировании с образованием сетчатого полимера. По способу синтеза полимер также содержит в своем составе до 10 мас. % краунподобных циклических структур - 1,6-диоксо-14-краун-4. Краун-эфиры оказывают заметное влияние на перенос иона лития как в объеме электролита, так и на границе Li/ПГЭ [*Ярмоленко О.В., Белов Д.Г., Ефимов О.Н. Электрохимия. 2001. Т. 37. С.2801; Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н. Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 646*]. При полимеризации ПЭДА непосредственно в среде жидкого органического электролита (до 85 мас. %) образуется “гомогенный” гель.

Кинетика радикальной полимеризации ПЭДА в жидких органических электролитах

На первоначальном этапе работы для выбора режима термоотверждения, а также количества вводимого инициатора была изучена кинетика радикальной термополимеризации ПЭДА в жидких органических электролитах. В качестве инициаторов использовали 2,2’-азо-*бис*-изобутиронитрил (**АИБН**) и перекись бензоила (**ПБ**).

АИБН и ПБ при нагревании распадаются на радикалы, под действием которых происходит разрыв кратных связей ПЭДА, и за счет образующихся свободных валентностей молекулы полимера соединяются друг с другом, формируя сетчатую структуру.

Для исследования кинетики полимеризации методом изотермической калориметрии были приготовлены растворы гель-электролитов на основе 20 мас. % ПЭДА и 1 М раствора $LiClO_4$ в ГБЛ с различным содержанием инициаторов (0.2÷2 мас. %). На основании кинетических данных были выбраны режимы отверждения: в присутствии АИБН - при 80 °С в течение 5 ч, а в присутствии ПБ – при 70 °С в течение 5 ч.

Зависимость электрохимических свойств гель-электролитов от характеристик исходного ПЭДА

Исходные полиэфирдиакрилаты в зависимости от условий синтеза имеют различные характеристики. Поэтому был проведен поиск оптимальной методики синтеза ПЭДА, так как полимерная матрица должна соответствовать требованиям, предъявляемым к исходным компонентам ПГЭ для литиевых ХИТ, а именно, обеспечивать высокую механическую прочность гель-электролита, способствовать увеличению ионной проводимости и хорошей сохранности электрохимической характеристики границы с Li-электродом. Таким образом, были исследованы ПЭДА, указанные в табл. 1. На основе всех полимерных матриц синтезированы гель-электролиты и изучены их электрохимические свойства.

Таблица 1. Характеристики исходных полиэфидиакрилатов

№	Молекулярная масса		Содержание, мас. %			$C_{C=C} \times 10^{-3}$, моль·л$^{-1}$	T_g, °С	Cat
	M_n	M_w	*ДА*	*ЦС*	*ММ*			
I	1350	2910	85.3	9.7	5.0	1.5	-33.2	10^{-5}
II	4250	7350	87.9	7.1	5.0	0.6	-36.0	10^{-4}
III	1530	2700	87.2	9.2	3.6	1.0	-33.0	нет
IV	1570	2780	85.3	10.7	4.0	1.9	-31.9	нет

Используемые сокращения: ДА – диакрилаты; ЦС – циклические структуры; ММ – макромономер; cat – катализатор (дибутилдилаурат олова).

Методом радикальной полимеризации (2 мас. % АИБН) были приготовлены гель-электролиты на основе 1 М $LiClO_4$ в ГБЛ с различным содержанием ПЭДА **II** (10÷25 мас. %). Толщина полученных пленок составила 0.4÷0.6 мм. Электрохимические характеристики ПГЭ при комнатной температуре представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что и $\sigma_{уд}$, и i_0 зависят от количества введенного ПЭДА **II**, а именно они уменьшаются с увеличением содержания полимера, так как механизм проводимости преимущественно осуществляется по жидкой фазе. Пленки гель-электролита с 10 мас. % ПЭДА **II** были механически не прочными, и провести их испытания в ячейках с литиевыми электродами не удалось, поскольку образующейся в данном случае сетчатой матрицы недостаточно для удержания большого объема жидкого электролита.

Таблица 2. Характеристики ПГЭ на основе 1 М $LiClO_4$ в ГБЛ с различным содержанием ПЭДА **II** при 20 °С

Кол-во ПЭДА **II**, мас. %	$\sigma_{уд} \times 10^{-3}$, См·см$^{-1}$	R_F, Ом·см^2	$i_0 \times 10^{-5}$, А·см$^{-2}$
10	5.4	-	-
15	4.8	620	4.0
20	4.3	750	3.4
25	3.7	930	2.7

При большом содержании полимерного компонента (более 25 мас. %) получаются жесткие, хрупкие пленки ПГЭ, не обеспечивающие должного контакта с электродами, что приводит к увеличению сопротивления на границе переноса заряда. При введении 15÷20 мас. % олигомера удается достичь оптимального сочетания в гель-электролите достаточной ионной проводимости и эффективного удержания жидкого компонента.

Электрохимические свойства ПГЭ на основе 20 мас. % ПЭДА **I**-**IV** и 1 М $LiClO_4$ в ГБЛ при комнатной температуре представлены в табл. 3, а годографы импеданса ячеек Li/ПГЭ/Li - на рис. 1.

Ионная проводимость ПГЭ на основе всех четырех ПЭДА была высокой, однако токи обмена реакции переноса заряда в случае ПЭДА **I** и **II** были низкими. Кроме того, при термическом отверждении растворов гель-электролитов с ПЭДА **I** и **II** наблюдалось сильное газовыделение. При этом получались пленки ПГЭ плохого качества (неравномерная толщина, с разрывами), и для проведения комплексных электрохимических исследований они не пригодны. При синтезе исходных полимерных матриц ПЭДА **I** и **II** использовался катализатор анионной полимеризации – дибутилдилаурат олова, который, предположительно, реагирует с компонентами гель-электролитов при термополимеризации, а также с металлическим литием, о чем можно судить, об уменьшении тока обмена на границе. При синтезе ПЭДА **III** и **IV** катализатор не использовался, и на их основе были получены однородные, прочные и эластичные пленки гель-электролитов. Поэтому для дальнейших исследований был использован ПЭДА **IV**.

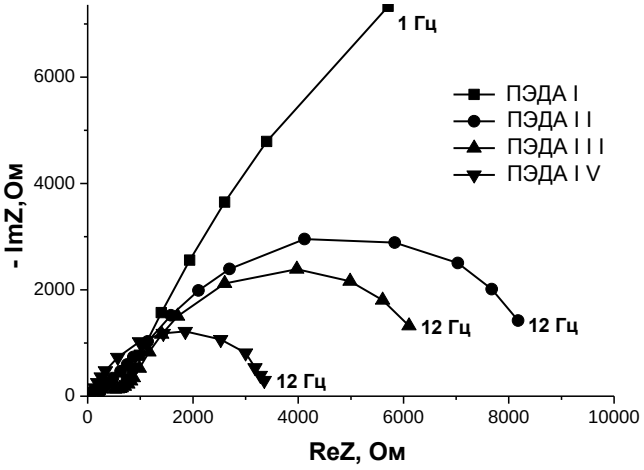


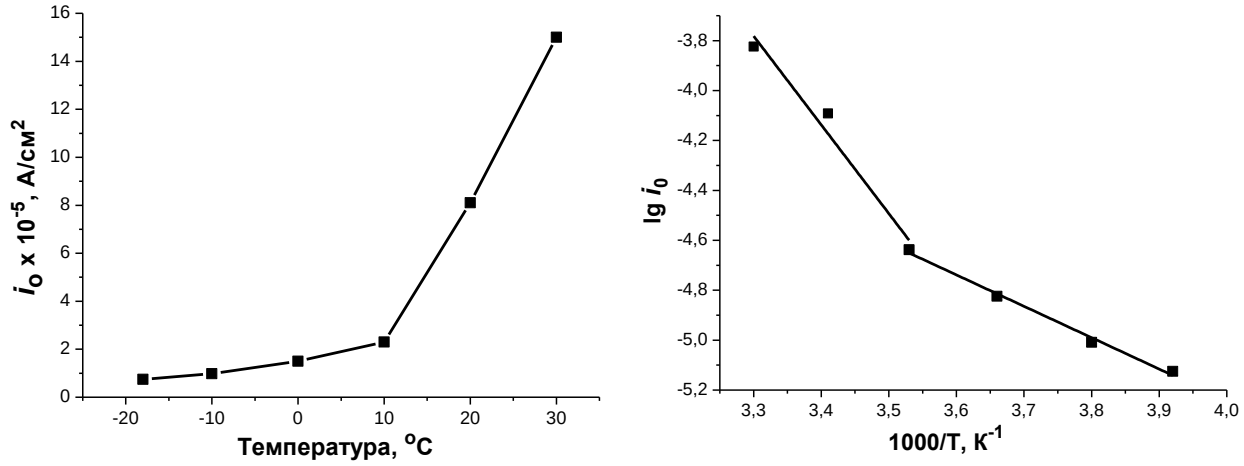
Рис. 1. Спектры импеданса ячеек Li/ПГЭ/Li при 20 °С

Таблица 3. Характеристики ПГЭ на основе 20 мас. % ПЭДА и 1 М $LiClO_4$ в ГБЛ при 20 °С

ПЭДА	$\sigma_{уд} \times 10^{-3}$, См·см$^{-1}$	$i_0 \times 10^{-5}$, А·см$^{-2}$
I	3.8	0.7
II	4.3	3.4
III	2.1	4.3
IV	2.7	8.3

Для ПГЭ с 20 мас. % ПЭДА **IV** и 1 М $LiClO_4$ в ГБЛ была изучена температурная зависимость токов обмена на границе с литиевым электродом. Результаты исследований приведены на рис. 2.

Из рис. 2а видно, что зависимость токов обмена на границе Li/ПГЭ от температуры имеет два участка: 1) от -18 до 10 °С; 2) от 10 до 30 °С. Ниже 10 °С значения токов обмена мало зависят от температуры. Выше 10 °С характер этих зависимостей меняется.



а **б**

Рис. 2. Зависимость тока обмена на границе Li/ПГЭ на основе 20 мас. % ПЭДА **IV** и 1 М $LiClO_4$ в ГБЛ от температуры: а) в координатах i_0 – T; б) в координатах Аррениуса lg i_0 – 1000/T

По тангенсу угла наклона прямых на рис. 2б были рассчитаны энергии активации токов обмена Ea(i_0) реакции переноса заряда $Li^+ + e^- \Leftrightarrow Li^0$. Ea($i_0$) для участка от -18 до 10 °С составила 20.00 ± 1.33 кДж·моль$^{-1}$, для участка от 10 до 30 °С – 67.70 ± 2.50 кДж·моль$^{-1}$.

Энергия активации процесса в интервале -18÷10 °С меньше в 3 раза, чем в интервале 10÷30 °С. При низких температурах краунподобные структуры – 1,6-диоксо-14-краун-4 (рис. 3), входящие в состав ПЭДА, могут адсорбироваться на Li-электроде. В гель-электролите ионы лития окружены сольватной оболочкой, которая затрудняет их разряд на поверхности металлического лития, так как сольватирующие молекулы растворителей не связаны между собой, и расстояния между донорными атомами кислорода и ионом лития не постоянны. Когда Li^+ подходит к поверхности литиевого электрода, он переходит в полость 1,6-диоксо-14-краун-4, теряя свою сольватную оболочку, при этом образуется комплекс, способствующий дальнейшему разряду иона лития на поверхности электрода [*Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. М.: Мир. 1986. 363 с.; Педерсен К.Д., Френсдорф Х.К. Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 492*]. Таким образом, комплексообразование краунподобных структур с Li^+ способствует снижению энергии активации процесса переноса заряда при низких температурах.

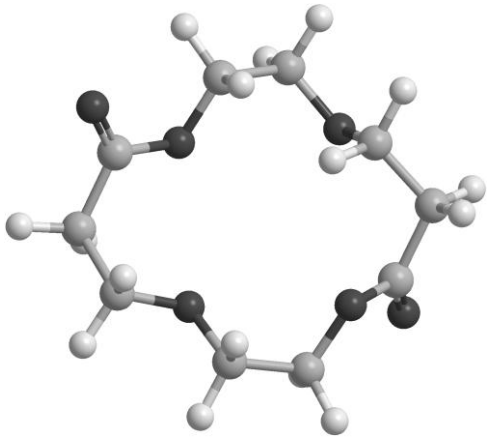


Рис. 3. Структура 1,6-диоксо-14-краун-4

Четвертая глава посвящена изучению влияния растворителей – этиленкарбоната, пропиленкарбоната и γ-бутиролактона - на физико-химические свойства ПГЭ на основе ПЭДА для выбора оптимального состава жидкого электролита, обеспечивающего

формирование однородного нерасслаивающегося геля и обладающего высокими электрохимическими свойствами. Для исследования были выбраны растворители с высокой диэлектрической постоянной и высокой температурой кипения, так как гель-электролит формируется путём термоотверждения и в процессе синтеза может происходить улетучивание легкокипящего компонента.

Таким образом, были изучены ПГЭ, включающие 20 мас. % ПЭДА **IV**, 2 мас. % АИБН и 78 мас. % жидкого электролита. В качестве жидкого электролита использовали 1 М растворы $LiClO_4$ в смеси ЭК/ПК, ЭК/ГБЛ, ПК/ГБЛ (1:1 по массе) и в ГБЛ. Физико-химические свойства гель-электролитов исследованы методами ДСК и электрохимического импеданса.

Исследование фазового состояния жидких и гель-электролитов

Гель-электролит в интервале рабочих температур должен был однородным, т.е. в нем не должны происходить процессы кристаллизации, плавления и расслаивания. Исследование растворов ПГЭ и жидких электролитов всех четырех составов методом ДСК позволило выяснить характер взаимодействия полимерной матрицы и органического растворителя (рис. 4-5).

В интервале температур -150÷50 °С на всех диаграммах наблюдается температурный переход в области от -99 до -133 °С, характеризующий температуру стеклования изученных систем. Температура стеклования ПГЭ зависит от структуры растворителей и температур плавления индивидуальных веществ. Так ЭК при комнатной температуре представляет собой твердое вещество с $T_{пл}$= 39 °С, а ПК и ГБЛ – жидкости с приблизительно одинаковыми $T_{пл}$= -48 °С и -43 °С, соответственно.

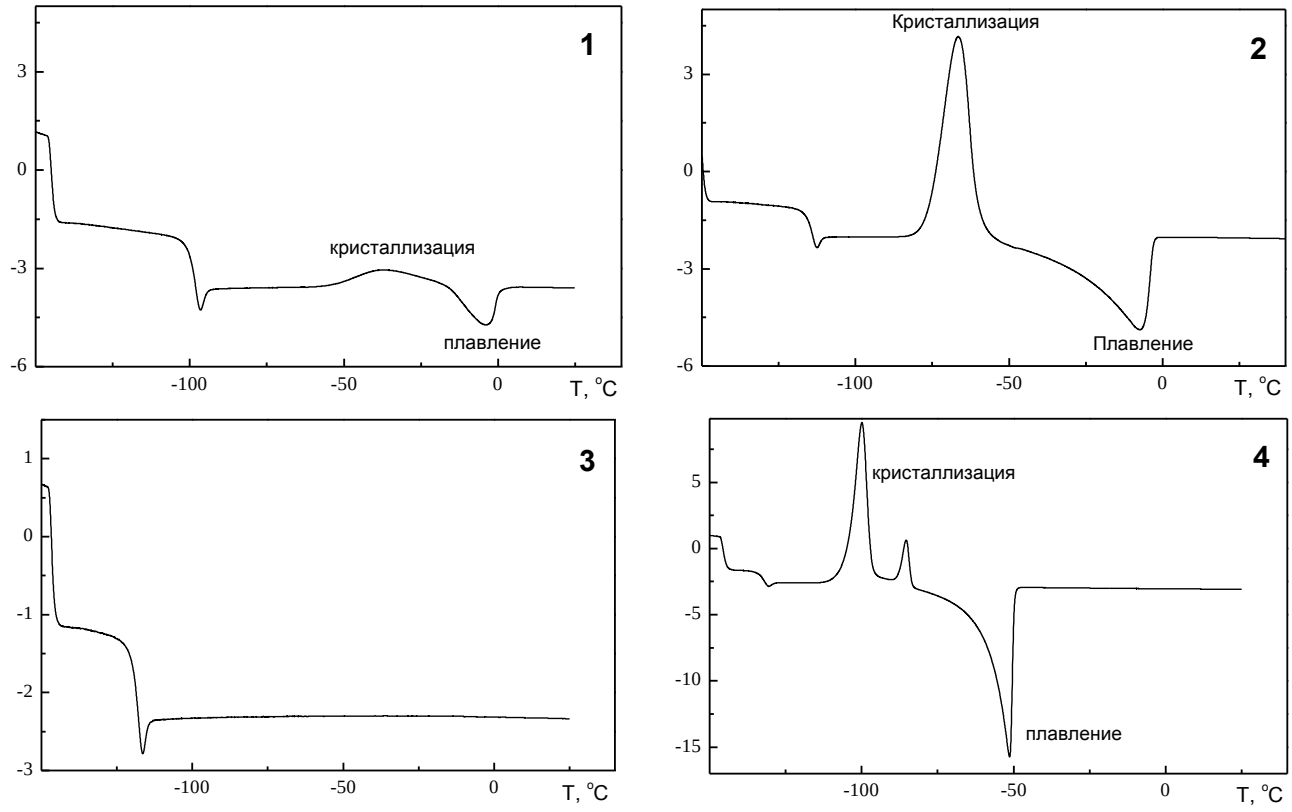


Рис. 4. ДСК-диаграммы 1 М растворов $LiClO_4$ в органических растворителях: 1) ЭК/ПК; 2) ЭК/ГБЛ; 3) ПК/ГБЛ; 4) ГБЛ,
где по оси y – количество выделенной теплоты W, мВт/мг

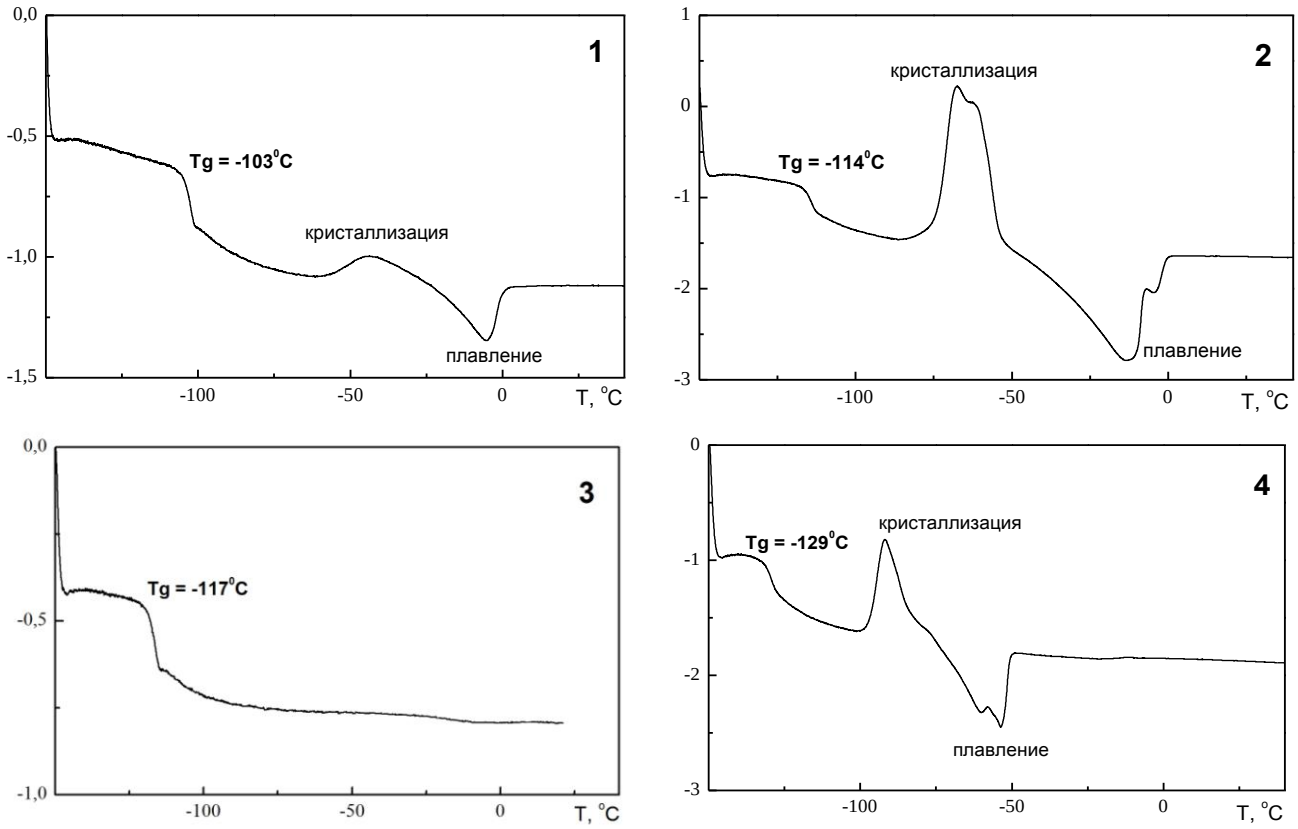


Рис. 5. ДСК-диаграммы ПГЭ на основе 20 мас. % ПЭДА и 1 М $LiClO_4$ в органических растворителях: 1) ЭК/ПК; 2) ЭК/ГБЛ; 3) ПК/ГБЛ; 4) ГБЛ, *где по оси у – количество выделенной теплоты W, мВт/мг*

На диаграммах для жидких и гель-электролитов на основе растворителей ЭК/ПК, ЭК/ГБЛ и ГБЛ можно отметить экзотермические пики кристаллизации и эндотермические пики плавления компонентов смесей при температурах ниже 0 °С. Только ПГЭ на основе ПЭДА и 1 М $LiClO_4$ в ПК/ГБЛ однороден в широком интервале температур (-100÷50 °С). Это свидетельствует о полной совместимости полимерной матрицы с данным жидким электролитом.

Зависимость электрохимических характеристик ПГЭ от состава электролита

Методом радикальной полимеризации были получены тонкие однородные прозрачные пленки гель-электролитов на основе 20 мас. % ПЭДА **IV**, 2 мас. % АИБН и 78 мас. % 1 М растворов $LiClO_4$ в ЭК/ПК, ЭК/ГБЛ, ПК/ГБЛ и ГБЛ. Толщина пленок составила 0.2÷0.6 мм.

Таблица 4. Объемная проводимость ПГЭ на основе 20 мас. % ПЭДА и 1 М $LiClO_4$ в растворителях при 20 °С

Растворители (1:1 по массе)	$\sigma_{уд} \times 10^{-3}$, См·см$^{-1}$
ЭК/ПК	1.6
ЭК/ГБЛ	1.0
ПК/ГБЛ	2.5
ГБЛ	2.7

В ячейках с блокирующими электродами из нержавеющей стали при комнатной температуре была изучена объемная проводимость ПГЭ. Результаты исследований представлены в табл. 4, из которой видно, что наибольшей проводимостью обладают гель-электролиты с растворителями ГБЛ и ПК/ГБЛ.

В симметричных ячейках с литиевыми электродами проведены исследования

зависимости сопротивления переноса заряда на границе Li/ПГЭ от состава электролита и температуры. По результатам измерений были рассчитаны токи обмена реакции переноса заряда $Li^+ + e^- \Leftrightarrow Li$ и их энергии активации. Спектры импеданса ячеек Li/ПГЭ/Li для всех четырех составов были аналогичными. На рис. 6 представлены характерные зависимости годографов импеданса от температуры (-18÷40 °С) для гель-электролита на основе 1 М $LiClO_4$ в ПК/ГБЛ. На рис. 7 изображена зависимость тока обмена на границе Li/ПГЭ от температуры. Результаты расчета энергии активации токов обмена $E_a(i_o)$ представлены в табл. 5.

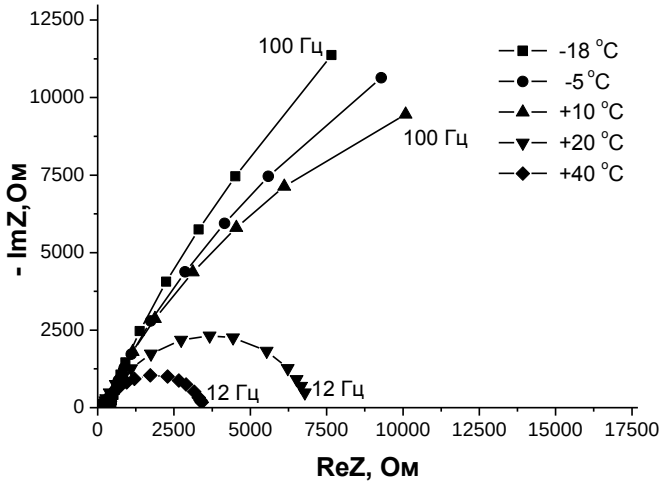


Рис. 6. Спектры импеданса ячеек Li//Li для ПГЭ на основе 20 мас. % ПЭДА и 1 М $LiClO_4$ в ПК/ГБЛ при различных температурах

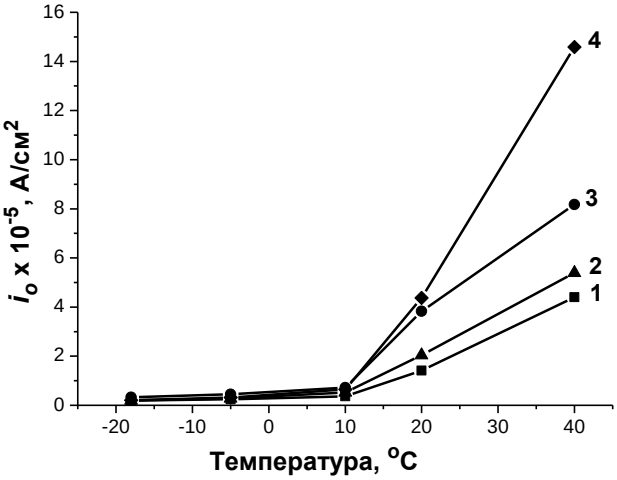


Рис. 7. Температурная зависимость тока обмена на границе Li/ПГЭ на основе 20 мас. % ПЭДА и 1 М $LiClO_4$ в растворителях: 1) ЭК/ПК;2) ЭК/ГБЛ; 3) ПК/ГБЛ; 4) ГБЛ

Из рис. 6 видно, что зависимость i_o – Т имеет два участка. При температурах ниже комнатной (от -18 до 10 °С) токи обмена на границе с Li-электродом для всех четырех составов практически одинаковы. При нагревании характер зависимостей меняется, особенно для гель-электролита на основе 1 М $LiClO_4$ в ГБЛ.

Таблица 5. Энергии активации токов обмена на границе Li/ПГЭ на основе 20 мас. % ПЭДА и 1 М $LiClO_4$ в растворителях

Растворители	E_a (i_o), кДж·моль$^{-1}$	
	-18 ÷ 10 °С	**+10 ÷ 40 °С**
ЭК/ПК	17.60 ± 0.57	54.10 ± 1.13
ЭК/ГБЛ	16.63 ± 0.76	55.43 ± 2.20
ПК/ГБЛ	15.10 ± 0.20	58.10 ± 1.20
ГБЛ	19.50 ± 0.38	71.85 ± 2.27

Отсутствие заметных различий в токах обмена при низких температурах может быть обусловлено адсорбцией на Li-электроде краунподобных структур, входящих в состав ПЭДА, которые десольватируют ион Li^+ и способствуют протеканию электродной реакции $Li^+ + e^- \Leftrightarrow Li$. Об этом можно судить по снижению в 3-4 раза энергии активации данного процесса (табл. 5).

В температурном интервале -18÷10 °С преобладающее влияние на токи обмена на границе Li/гель-электролит оказывает комплексообразование 1,6-диоксо-14-краун-4 с ионом Li^+. Тип сольватной оболочки в данном случае играет минимальную роль. При повышении температуры (10÷40 °С) краунподобные структуры могут десорбироваться, и возрастает влияние природы растворителя на электрохимические свойства ПГЭ.

На основании проведенных исследований можно заключить, что для практического использования оптимальным является ПГЭ состава: 20 мас. % ПЭДА, 2 мас. % АИБН, 78 мас. % 1 М $LiClO_4$ в ПК/ГБЛ (1:1 по массе), образующий при синтезе "гомогенный" гель с высокой объемной проводимостью порядка 2.5×10^{-3} См·см$^{-1}$ при 20 °С.

Пятая глава посвящена синтезу и исследованию электрохимических свойств гель-электролитов на основе полиэфирдиакрилата и 1 М $LiBF_4$ в γ-бутиролактоне и их испытанию в реальных литий-фторуглеродных элементах, которые применяются в отечественных электрокардиостимуляторах нового поколения. Наибольшего преимущества полимерные электролиты достигли в литиевых аккумуляторах, но в некоторых случаях они могут быть применены и в первичных источниках тока. Хотя мощность такого ХИТ меньше, чем у его аналога с жидким органическим электролитом, безопасность намного выше. В настоящее время источники тока для электрокардиостимуляторов собираются сразу с двумя полипропиленовыми сепараторами: микропористым типа ПОРП и нетканым типа войлока. Использование гель-электролитов позволит выбрать только один из сепараторов и повысить надежность системы.

Гель-электролиты на основе ПЭДА и 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ

Методом термоотверждения в присутствии радикального инициатора ПБ синтезированы однородные прозрачные пленки гель-электролитов толщиной 0.2÷0.4 мм, включающие 10, 15, 20 мас. % ПЭДА **IV** и 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ. Электрохимические свойства полученных ПГЭ представлены в табл. 6, характерные спектры импеданса ячеек Li/ПГЭ/Li - на рис. 8.

Таблица 6. Характеристики ПГЭ на основе 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ с различным содержанием ПЭДА при 20 °С

Количество ПЭДА, мас. %	$\sigma_{уд}\times10^{-3}$, См·см$^{-1}$	$i_o\times10^{-4}$, А·см$^{-2}$
10	3.65	3.00
15	2.45	2.15
20	2.00	1.55

Из таблицы видно, что с ростом содержания ПЭДА $\sigma_{уд}$ и i_o понижаются, это связано с затруднениями переноса иона Li^+ и с ухудшением граничного контакта при уменьшении доли органического электролита в составе ПГЭ, т.к. механизм проводимости в сетчатых гелях осуществляется преимущественно по жидкой фазе. Однако, как видно из табл. 6 значения токов обмена во всех случаях были достаточно высокими.

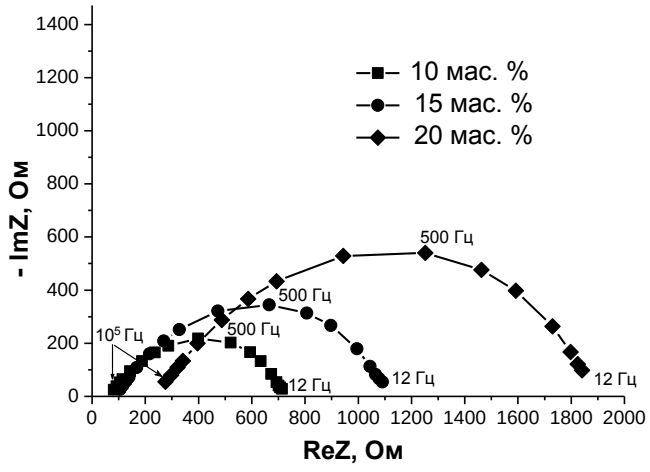


Рис. 8. Спектры импеданса ячеек Li//Li для ПГЭ на основе 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ с различным содержанием ПЭДА при 20 °С

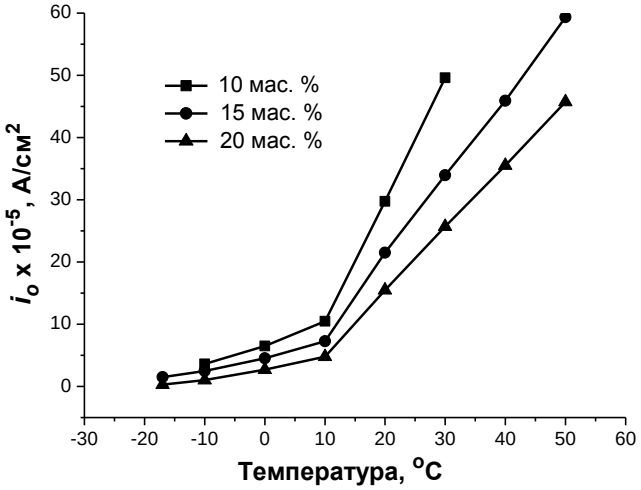


Рис. 9. Температурная зависимость токов обмена на границе Li/ПГЭ на основе 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ с различным содержанием ПЭДА

Таблица 7. Энергии активации токов обмена на границе Li/ПГЭ на основе ПЭДА и 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ

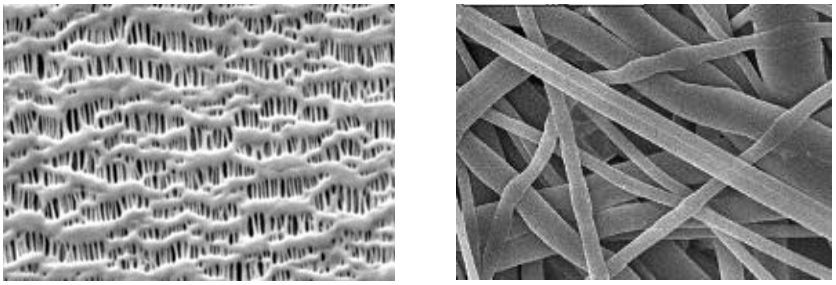
Количество ПЭДА, мас. %	E_a (i_o), кДж·моль$^{-1}$	
	-17 ÷ 10 °C	**10 ÷ 50 °C**
10	32.50 ± 0.68	56.38 ± 0.95
15	26.18 ± 0.34	45.08 ± 0.76
20	28.46 ± 0.25	48.24 ± 0.43

Была изучена температурная зависимость сопротивления на границе Li/ПГЭ в интервале от -17 до 50 °С. По результатам измерений рассчитаны токи обмена на границе с литием и энергии активации процесса переноса заряда $E_a(i_o)$. Зависимость i_o - T представлена на рис. 9, результаты расчетов $E_a(i_o)$ - в табл. 7. Из рис. 9 видно, что зависимость токов обмена на границе Li-электрод/электролит также имеет излом при 10 °С. Энергия активации процесса в интервале температур -17÷10 °С меньше, чем в интервале 10÷50 °С (табл. 7), что, вероятно, обусловлено образованием комплекса 1,6-диоксо- 14-краун-4, входящего в состав ПЭДА, с Li^+, как было показано в главе 3 и 4.

Тонкопленочные гель-электролиты на сепараторах

Для получения гель-электролитов на сепараторе (**ПГЭ-С**) исходную композицию ПГЭ на основе 10, 15, 20 мас. % ПЭДА **IV** и 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ вводили в сепарационный материал с последующим термоотверждением в стеклянном реакторе. Толщина ПГЭ-С составила 0.2÷0.3 мм.

В работе использованы полипропиленовые (**ПП**) сепараторы 2-х видов (рис. 10): (**1**) микропористый сепаратор типа **ПОРП** (толщина 0.02 мм, пористость 50%); (**2**) нетканый сепаратор типа **войлока** (толщина 0.08 мм, пористость 80%).



1 **2**

Рис. 10. Электронные микрофотографии поверхности ПП-сепараторов

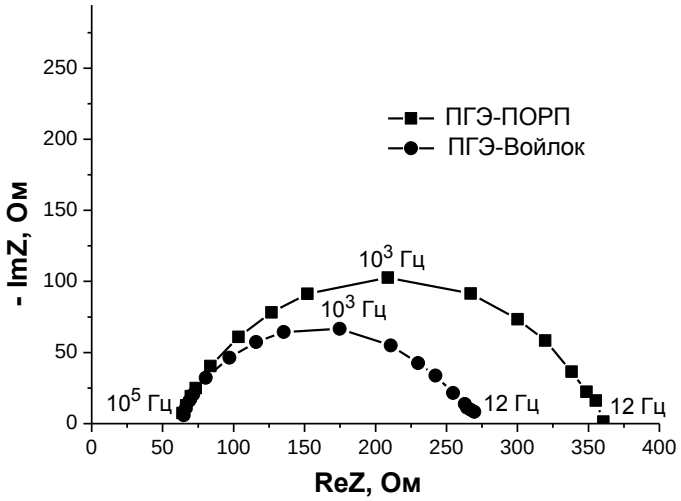


Рис. 11. Спектры импеданса ячеек Li//Li для ПГЭ-С на основе 15 мас. % ПЭДА и 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ при 20 °С

Методом электрохимического импеданса изучены объемная проводимость ПГЭ на сепараторах и токи обмена на границе с металлическим литием при комнатной температуре. Результаты представлены в табл. 8. Спектры импеданса ячеек Li/ПГЭ-сепаратор/Li для всех составов были аналогичными. На рис. 11 приведены характерные зависимости годографов импеданса для ПГЭ-С на основе 15 мас. % ПЭДА и 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ.

Таблица 8. Электрохимические характеристики ПГЭ-С на основе ПЭДА и 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ при 20 °С

Кол-во ПЭДА, мас. %	$\sigma_{уд} \times 10^{-3}$, См·см$^{-1}$		$i_0 \times 10^{-4}$, А·см$^{-2}$	
	ПГЭ-С		ПГЭ-С	
	ПОРП	**Войлок**	**ПОРП**	**Войлок**
10	1,70	1,40	4,35	4,36
15	1,32	0,95	2,16	3,15
20	0,80	0,60	0,10	2,10

Из таблицы видно, что объемная проводимость пленок уменьшается при увеличении количества ПЭДА в ПГЭ-С, нанесенных на оба вида сепаратора. Наибольший ток обмена на границе с металлическим литием характерен для гель-электролита, нанесенного на волокнистый сепаратор, что можно объяснить его хорошей впитывающей способностью.

Испытания макетов первичного источника тока Li/ПГЭ/$(CF_x)_n$

На основе анализа данных электрохимических исследований гель-электролитов и ПГЭ на сепараторе для испытаний макета первичного литий-фторуглеродного источника тока выбран электролит состава: 15.0 мас. % ПЭДА, 84.5 мас. % 1М $LiBF_4$ в γ-бутиролактоне, 0.5 мас. % перекиси бензоила. В качестве сепаратора был использован нетканый полипропиленовый материал типа войлока. В данных элементах в качестве анода выступает металлический литий, а в качестве катода – порошкообразный фторуглеродный материал состава: $(CF_x)_n$ – 82 мас. %, сажа – 12 мас. %, ПВДФ марки Ф-4Д – 6 мас. %.

Для сборки макетов во фторопластовую ячейку помещался пакет из анода и обернутого сепаратором катода. После чего ячейки заполняли раствором гель-электролита и проводили *in situ* термополимеризацию в корпусе ячейки без предварительного формирования пленки ПГЭ. Для сравнения также были изготовлены макеты первичных источников тока с жидким электролитом - 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ. Разрядные кривые фторуглеродного катода при плотности тока 0,88 мА·см$^{-2}$ с жидким и полимерным электролитами представлены на рис. 12.

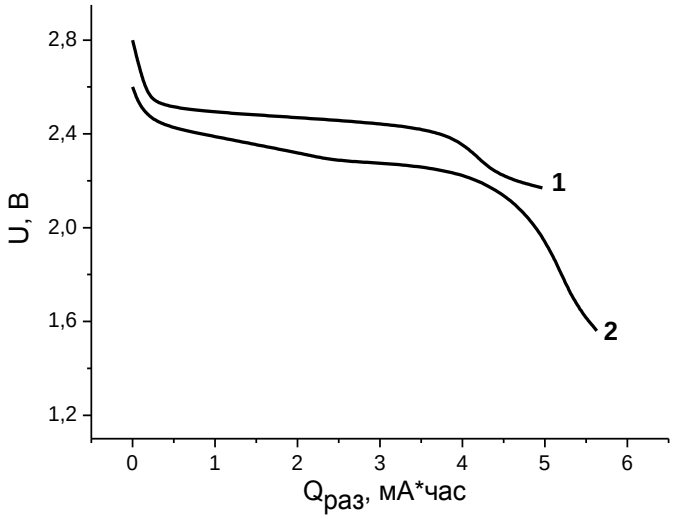


Рис. 12. Разрядные кривые ячеек Li//$(CF_x)_n$ при плотности тока 0.88 мА·см$^{-2}$ для электролита: 1) 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ; 2) гель-электролита на основе 15 мас. % ПЭДА и 1М $LiBF_4$ в ГБЛ

Из рисунка видно, что разрядная кривая для гель-электролита пологая, и хотя напряжение разряда макета с ПГЭ меньше, но емкость его выше. $Q_{раз}$ катода достигает 4.5 мА·ч. Это является очень хорошим результатом. Замена жидкого органического электролита на гель-электролит повышает безопасность ХИТ, так как отсутствует утечка растворителя.

Таким образом, разрядные характеристики первичного источника тока Li/ПГЭ/$(CF_x)_n$ не уступают аналогичным для жидкого электролита, кроме того возможность проведения *in situ* термополимеризации значительно удешевляет производство данных ХИТ. Новые электролитные системы способны повысить надежность источников питания, используемых в современной кардиоэлектронике.

ВЫВОДЫ

1. Показано изменение физико-химических свойств системы полиэфирдиакрилат - $LiClO_4$ - γ-бутиролактон в зависимости от характеристик исходного полимера и состава гель-электролита. Установлено, что введение 20 мас. % полиэфирдиакрилата, синтез которого вели без участия катализатора – дибутилдилаурата олова, приводит к оптимальному сочетанию высоких электрохимических характеристик и эффективного удержания жидкого компонента в готовых тонкопленочных гель-электролитах.
2. Изучено влияние растворителей (этиленкарбоната, пропиленкарбоната, γ-бутиролактона) на физико-химические свойства гель-электролитов на основе полиэфирдиакрилата. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что для полимерного электролита с введением 78 мас. % 1 М раствора $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбонат/γ-бутиролактон (1:1 по массе) не происходит микрофазного расслоения геля в широком интервале температур от -100 до 50 °С, что оптимально для практического использования. Объемная проводимость гель-электролита составила 2.5×10^{-3} См·см$^{-1}$ при 20 °С.
3. Синтезированы и исследованы гель-электролиты на основе полиэфирдиакрилата и 1 М раствора $LiBF_4$ в γ-бутиролактоне. Показано, что при добавлении 10–20 мас. % ПЭДА объемная проводимость гель-электролитов достигала $(3.65 \div 2.04)\times10^{-3}$ См·см$^{-1}$ при 20 °С, а величина токов обмена на границе с металлическим литием была высокой – $(3.48 \div 1.55)\times10^{-4}$ А·см$^{-2}$.
4. Показана возможность снижения в 2-3 раза энергии активации процесса переноса заряда на границе Li/гель-электролит в интервале температур от -18 до 10 °С вследствие адсорбции на литиевом электроде крауноподобных структур - 1.6-диоксо-14-краун-4, способствующих десольватации иона Li^+.
5. Проведены испытания гель-электролита на основе 15 мас. % ПЭДА и 1 М $LiBF_4$ в ГБЛ в первичном литий-фторуглеродном источнике тока, используемом в отечественных кардиостимуляторах. Установлено, что разрядные характеристики системы с гель-электролитом не уступают аналогичным с жидким электролитом - 1 М раствором $LiBF_4$ в ГБЛ, а надежность и безопасность ХИТ значительно возрастают.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Баскакова Ю.В. Свойства сетчатых полимерных гель-электролитов, полученных методом радикальной полимеризации / Ю.В. Баскакова, О.В. Ярмоленко, Л.М. Богданова, Э.А. Джавадян, О.Н. Ефимов // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. - №. 4 – С. 10-14.
2. Ярмоленко О.В. Влияние растворителей на свойства полимерного гель-электролита на основе полиэфирдиакрилата / О.В. Ярмоленко, Ю.В. Баскакова, Г.З. Тулибаева, Л.М. Богданова, Э.А. Джавадян, Б.А. Комаров, Н.Ф. Сурков, Б.А. Розенберг, О.Н. Ефимов // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. - № 1. – С. 107-113.
3. Ярмоленко О.В. Синтез и исследование электрохимических свойств новых гель-электролитов на основе полиэфирдиакрилатов и 1 М $LiBF_4$ в гамма-бутиролактоне / О.В. Ярмоленко, Г.З. Тулибаева, Ю.В. Баскакова, Л.М. Богданова, Э.А. Джавадян,

Б.А. Комаров, Б.А. Розенберг, О.Н. Ефимов, С.А. Фатеев // Электрохимическая энергетика. - 2008. - Т. 8. - № 3. - С. 152-156.
4. Розенберг Б.А., Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н., Баскакова Ю.В., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Сурков Н.Ф., Эстрина Г.А. Жидкая полимеризационноспособная композиция для получения твердых электролитов и способ ее отверждения: пат. № 2356131 Рос. Федерация. № 2007137786/09; заявл. 15.10.2007; опубл. 20.05.2009, Бюл. № 14. 8 с.
5. Новые гель-электролиты на основе полиэфирдиакрилатов для литиевых аккумуляторов / О.В. Ярмоленко, О.Н. Ефимов, Б.А. Розенберг, Л.М. Богданова, Ю.В. Баскакова // III Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры – 2004”: Тезисы доклада. - 27 января-1 февраля 2004г. – МГУ, Москва, Россия. – Т. 2. - С. 165.
6. Разработка новых литий-проводящих электролитов на основе сетчатых полимеров с заданными свойствами / Ю.В. Баскакова // Фестиваль студентов, аспирантов и молодых ученых “Молодая наука в классическом университете”: Тезисы доклада. - 20-23 апреля 2004г. – Иваново. – Часть 1. - С. 4-5.
7. Effect 15-crown-5 on Li anode/polymeric electrolyte interface charge transfer / Yu.V. Baskakova, O.V. Yarmolenko, O.N. Efimov // 5 International conference “Advanced Batteries and Accumulators”: Thesis book. - June 13th-16th, 2004. - Brno, Czech Republic. - P. 50-52.
8. New Polymer Electrolytes based on polyetherdiacrylates for Lithium Batteries / O.V. Yarmolenko, Yu.V. Baskakova, O.N. Efimov, L.M. Bogdanova, E.A. Dzhavadyan, B.A. Rozenberg // 5 International conference “Advanced Batteries and Accumulators”: Thesis book. - June 13th-16th, 2004. - Brno, Czech Republic. - P. 15-18.
9. The Effect of Crown Ethers on Electrocamical Properties of the Li/polymer Electrolyte Interface / O.N. Efimov, B.A. Rozenberg, O.V. Yarmolenko, Yu.V. Baskakova // International conference “Electrochem – 2004”: Abstract book. - September 12th-15th, 2004. - Leicester, UK. – P. 37.
10. Влияние краун-эфиров на электрохимические характеристики системы металлический литий-полимерный электролит / О.В. Ярмоленко, Ю.В. Баскакова, О.Н. Ефимов // VIII Международная конференция “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”: Тезисы доклада. – 4-8 октября 2004г. – Екатеринбург. - С. 179.
11. Новые пластифицированные электролиты на основе полиэфирдиакрилатов для литиевых аккумуляторов / О.В. Ярмоленко, Ю.В. Баскакова, О.Н. Ефимов, Л.М. Богданова, Э.А. Джавадян, Б.А. Розенберг // VIII Международная конференция “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”: Тезисы доклада. - 4-8 октября 2004г. – Екатеринбург. - С. 177-178.
12. Влияние природы растворителей на свойства полимерных электролитов на основе полиэфирдиакрилата / Ю.В. Баскакова, О.В. Ярмоленко, О.Н. Ефимов, Л.М. Богданова, Э.А. Джавадян, Б.А. Розенберг // VI Международная конференция “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики”: Тезисы доклада. - 5-9 сентября 2005г. – Саратов. – С. 35-37.
13. Modification of Li electrode surface by crown-like structures in electrochemical system comprising polymer electrolyte / O.V. Yarmolenko, Yu.V. Baskakova, O.N. Efimov, L.M. Bogdanova, E.A. Dzhavadyan, B.A. Rozenberg // VIII International Frumkin Symposium

"Kinetics of electrode processes": Abstract book. - 18-22 October 2005. – Moscow. – P. 252.

14. Изучение свойств гель-электролитов, нанесенных на полипропиленовые сепараторы разных видов / Ю.В. Баскакова, Г.З. Тулибаева, О.В. Ярмоленко // VIII Международное совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела": Труды совещания. – 13-16 июня 2006г. - Черноголовка, Московская обл. - С. 261.
15. Новые гель-электролиты на основе 1М $LiBF_4$ в γ-бутиролактоне / О.В. Ярмоленко, Г.З. Тулибаева, Ю.В. Баскакова // VIII Международное совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела": Труды совещания. – 13-16 июня 2006г. – Черноголовка. - С. 280.
16. Влияние сепарационных материалов на электрохимические свойства гель-электролитов для литиевых источников тока / Ю.В. Баскакова, Г.З. Тулибаева, Л.М. Богданова, О.В. Ярмоленко // IX Международная конференция "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах": Материалы конференции. – 14-18 августа 2006г. – Уфа. – С. 183.
17. Синтез и исследование электрохимических свойств гель-электролитов на основе 1 М $LiBF_4$ в гамма-бутиролактоне / О.В. Ярмоленко, Ю.В. Баскакова, Г.З. Тулибаева, Н.И. Шувалова, О.Н. Ефимов // IX Международная конференция "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах": Материалы конференции. – 14-18 августа 2006г. – Уфа. - С. 180-182.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю к.х.н. О.Н. Ефимову за многочисленные обсуждения и всестороннюю поддержку. Автор благодарен д.х.н. С.А. Фатееву, сотрудникам отдела полимеров и композиционных материалов к.б.н. Л.М. Богдановой, к.х.н. Э.А. Джавадян, к.х.н. Б.А. Комарову, инженеру Е.Е. Альяновой, коллективу лаборатории электрохимической динамики за содействие в ходе выполнения работы, ценные рекомендации и советы.