

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК**

*На правах рукописи*

**СЛЕСАРЕНКО АННА АЛЕКСЕЕВНА**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ НОВЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

**Специальность 02.00.04 – Физическая химия**

**ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Научный руководитель  
д.х.н., О.В. Ярмоленко**

**Черноголовка 2017**

<b>Введение.....</b>	4
<b>Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	11
1.1 Электролитные системы для первичных литий-органических источников тока Li/CF <sub>x</sub> .....	11
1.2 Проблемы создания литий-органических аккумуляторов с катодом на основе сопряженных карбонильных соединений.....	24
1.2.1. <i>Основы создания органических электродных материалов...</i>	25
1.2.2. <i>Сопряженные карбонильные соединения.....</i>	28
1.3 Электролитные системы на основе ионных жидкостей.....	44
1.4. Выводы из литературного обзора .....	55
<b>Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	57
2.1. Компоненты электролитов и электродов.....	57
2.2. Методики приготовления электролитов и электродов.....	62
2.3. Методики физико-химических исследований.....	66
2.3.1. <i>Физико-химические методы исследования электролитов и электродов.....</i>	66
2.3.2. <i>Электрохимические методы исследования</i>	68
<b>ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПЕРВИЧНЫХ ЛИТИЙ-ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА И ИХ РАБОТОСПОСОБНОСТЬ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР .....</b>	73
3.1. Физико-химические характеристики жидких электролитных систем.....	74
3.2. Исследование влияния состава электролита на электрохимические характеристики системы Li/CF <sub>x</sub> .....	76
3.3. Квантово-химическое моделирование транспорта иона лития в системе Li/электролит с добавкой краун-эфира.....	81
<b>ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ BMIBF<sub>4</sub> и EMIBF<sub>4</sub>.....</b>	89

4.1. Сравнительное изучение физико-химических свойств электролитных систем на основе ионных жидкостей BMIBF <sub>4</sub> и EMIBF <sub>4</sub> ..	90
4.2. Физико-химические свойства полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля, ионных жидкостей с добавкой карбонатных растворителей.....	97
<b>ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ РАБОТЫ ПРОТОТИПОВ ЛИТИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ С ПОЛИИМИДНЫМ КАТОДОМ.....</b>	113
5.1. Экспериментальное исследование влияния состава электролитной системы на работу прототипа литий - полимидного аккумулятора.....	114
5.2. Квантово-химическое моделирование структурных изменений полииimidного катода и экспериментальная проверка его результатов.....	119
<i>5.2.1. Квантово-химическое моделирование структурных изменений полииimidного активного катодного материала в процессе литирования - делитирования .....</i>	119
<i>5.2.2. Экспериментальная проверка результатов квантово-химических расчетов.....</i>	124
<b>Выводы.....</b>	128
<b>Заключение.....</b>	129
Список основных сокращений и обозначений.....	131
<b>Представление результатов.....</b>	133
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	137

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы**

В настоящее время существует большой спрос на высокоэффективные и мобильные накопители энергии, которые должны все время совершенствоваться как с экономической, так и с экологической точки зрения и быть безопасными.

Органические электродные материалы обеспечивают новый подход к высокоэффективным источникам тока. Существует намного больше органических соединений, которые можно использовать в качестве электродных материалов, чем неорганических, так как органические структуры отличаются большим разнообразием. Концепция использования органических соединений в качестве электродных материалов для литиевых аккумуляторов возникла одновременно с неорганическими соединениями внедрения. Тем не менее, при огромном успехе неорганических соединений в конце 1980-х, и медленном прогрессе в области развития проводящих полимеров как катодов аккумуляторов, интерес к органическим электродам снизился. Сейчас, когда неорганические материалы внедрения достигли своего предела в емкости (140-170 мАч/г), начинают возрождаться исследования по органическим электродам. В дополнение к высоким теоретическим емкостям обычно  $> 400$  мАч/г, органические материалы обладают достоинствами, которые не достигаются в неорганических соединениях. Они являются потенциально дешевыми (без вовлечения в процесс дорогостоящих элементов) и хорошо утилизируются. Кроме того, их молекулярные структуры могут быть легко модифицированы для регулировки удельной мощности и окислительно-восстановительных потенциалов органических катодов. Также органические материалы обладают такими полезными свойствами, как легкий вес и гибкость. Но существуют и недостатки органических электродов. Они связаны с существенно низкой электронной проводимостью, при которой требуется большее количество токопроводящей добавки – углеродной сажи. Вторая проблема – растворимость органических катодов в аprotонных жидкых электролитах во время заряд-разрядного циклирования. Полимеризация самого катодного активного материала, а также замена жидкого электролита на

полимерный частично позволяет решить эту проблему, поэтому исследование процессов, происходящих в Li-органических аккумуляторах и понимание механизмов деградации органического катода является весьма **актуальными**.

Одна из основных проблем источников тока с литиевым анодом – это его безопасность, т.к. использование в составе электролитов органических растворителей может повлечь за собой возгорание и даже взрыв. В качестве альтернативы легколетучим растворителям в последнее время стали использовать ионные жидкости, которые будучи расплавами солей не воспламеняются и практически не имеют давления насыщенных паров. Присутствие ионных жидкостей в электролите заметно повышает область рабочих температур, поэтому использование ИЖ в составе как жидких, так и полимерных электролитов является **актуальной задачей** как для разработки литий-ионных, так и литиевых источников тока.

Другой актуальной проблемой, стоящей перед исследователями литиевых источников тока, является область пониженных температур, которая прежде всего решается разработкой новых составов органических электролитов. Оптимальной электрохимической системой для исследования низкотемпературных составов электролитов является первичный литий-органический источник тока  $\text{Li}/\text{CF}_x$ . Литий-фторуглеродные элементы были коммерциализированы более 40 лет назад и до сих пор находят свое применение из-за высокой удельной емкости и удельной энергии до 250 Вт ч/кг и 600 Вт ч/л соответственно, высокой стабильности по напряжению, высокой сохраняемости (более 20 лет), отсутствия газовыделения, малого саморазряда (0.5% в год), высокой безопасности, связанной с термической стойкостью фторуглерода (до 500 °C) и химической стабильностью. Однако в области пониженных температур литий-фторуглеродные элементы не отдают всей заложенной мощности и работоспособны только при минимальных нагрузках. В климатических условиях северных стран, где температура окружающей среды в зимний период находится в интервале от -20 до -50 °C, эта проблема **очень актуальна**. Разработка новых

современных составов жидких аprotонных электролитов способна обеспечить работу источников тока при глубоких отрицательных температурах.

### **Цель и задачи диссертационной работы**

Целью настоящей работы явилось создание новых электролитных систем, обеспечивающих эффективную и стабильную работу литий-органических источников тока в широкой области рабочих температур.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

1) Разработать новые составы электролитных систем на основе различных солей лития ( $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiPF}_6$ ), ряда аprotонных растворителей и модифицирующей добавки 15-краун-5, способных обеспечить работу первичного источника тока  $\text{Li}/\text{CF}_x$  при низких температурах вплоть до  $-50^{\circ}\text{C}$ .

2) Разработать новые составы полимерных электролитных систем на основе ионных жидкостей имидазолиевого ряда и диакрилата полиэтиленгликоля в качестве полимерной матрицы, термостабильных до  $100^{\circ}\text{C}$  и имеющих высокую проводимость вплоть до  $10^{-2} \text{ См}/\text{см}$ .

3) Изучить влияние состава электролитной системы на работу прототипа литий-полиимида аккумулятора и исследовать возможные механизмы деградации органического катодного материала.

### **Научная новизна.**

1) Впервые показан положительный эффект 15-краун-5, используемый в качестве добавки (2 об.%) в жидкий электролит, на работоспособность  $\text{Li}/\text{CF}_x$ - элемента при температурах  $-45^{\circ}\text{C}$  (для электролитов на основе индивидуального растворителя - гамма-бутиrolактона) и  $-50^{\circ}\text{C}$  (для многокомпонентных растворителей). С помощью квантово-химического моделирования показан механизм действия данной добавки.

2) Впервые синтезированы и изучены сетчатые полимерные электролиты на основе диакрилата полиэтиленгликоля, соли  $\text{LiBF}_4$ , ионных жидкостей имидазолиевого ряда с добавкой карбонатных растворителей с повышенной

термостабильностью до 120 °C и проводимостью порядка  $10^{-3}$  См/см (при 20 °C) и  $10^{-2}$  См/см (при 100 °C).

3) Впервые экспериментально и теоретически исследован механизм деградации полиимидного катодного материала в процессе восстановления и определены условия оптимальной скорости внедрения лития.

**Теоретическая и практическая значимость.**

1) Установление механизма действия 15-краун-5 при низких температурах на примере Li/CF<sub>x</sub> системы открывает принципиальную возможность понижения рабочих температур для всего класса литиевых источников тока.

2) В процессе выполнения работы получен патент № 2592646 от 14 ноября 2014 г. на полезную модель «Низкотемпературный литий-фторуглеродный элемент».

3) Получены полимерные электролиты состава диакрилат полиэтиленгликоля, соли LiBF<sub>4</sub>, ионной жидкости тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия и этиленкарбоната в мольном соотношении 1:1:6:3, обладающие термостабильностью до 100 °C и проводимостью  $2 \cdot 10^{-3}$  См/см при 20 °C и  $1 \cdot 10^{-2}$  См/см при 100 °C. Данные электролиты являются перспективными для повышения безопасности работы литиевых систем, а также для систем с органическими катодами, где устраняется проблема их растворимости.

4) Установленный механизм деградации полиимидного катодного материала и оптимизация условий внедрения лития имеют достаточно общий характер для многих катодных материалов данного класса высокоеемких органических соединений.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- 1) Результаты исследования составов жидких аprotонных электролитов и модифицирующей добавки для низкотемпературных источников тока.
- 2) Результаты исследования составов полимерных электролитов с введением ионных жидкостей, имеющих высокую проводимость и термостабильность.
- 3) Результаты изучения возможных механизмов деградации органического катодного материала в процессе работы.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Основные результаты работы были представлены на ученых советах отдела кинетики и катализа ИПХФ РАН, на конкурсе молодых ученых ИПХФ РАН на соискание премии им. С.М. Батурина, а также результаты были представлены соискателем в форме устных и стеновых докладов и обсуждались при очном участии соискателя на мероприятиях: 12-ом Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», 3-5 июля 2014 г., г. Черноголовка, Московская обл.; XIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», 16-19 сентября 2014 г., г. Алматы, Республика Казахстан; Российской научной конференции «Фестиваль студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете», 21-25 апреля 2014 г., 20–24 апреля 2015 г., г. Иваново; XXVI Симпозиуме «Современная химическая физика», 20 сентября – 1 октября 2014 г., г. Туапсе; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015», 13-17 апреля 2015 г., г. Москва; VII Всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», 14-17 апреля 2015 г., г. Иваново; V Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры V», 1-6 июня 2015 г., г. Волгоград; V Российской конференции с элементами научной школы для молодежи «Органические и гибридные наноматериалы», 29 июня – 2 июля 2015 г., г. Иваново; 10<sup>th</sup> International Frumkin Symposium on Electrochemistry, 21-23 октября 2015 г., г. Москва; III Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики», 3-7 июля 2016 г., г. Черноголовка; 1<sup>st</sup> International Conference of Young Scientists «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science», 15-18 сентября 2016 г., г. Сузdalь; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, 26-30 сентября 2016 г., г. Екатеринбург; XII Российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», 21-23 ноября 2016 г., г. Санкт-Петербург; 3<sup>th</sup> International Conference on Organic Electronics - 2017 (ICOE-2017), 4-8 июня 2017 г., г. Санкт-Петербург.

**Публикации.** Опубликовано 25 работ, в том числе 5 статей в российских и 2 статьи в зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus, 1 глава в коллективной монографии, 1 патент на полезное изобретение, материалы и тезисы докладов в сборниках российских и международных конференций.

Диссертант принимал непосредственное участие в работах, выполнявшихся в лаборатории «Электрохимической динамики и электролитных систем» ИПХФ РАН по теме «Электрохимическое материаловедение: новые электродные материалы, электролиты, процессы на их границах и устройства на их основе» (гос.задание 01201361853), а также в рамках выполнения проектов Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-08-12014-офи-м, 13-03-00698а, 15-03-02328а).

**Личный вклад автора.** Диссертант принимал активное участие в поиске и анализе литературы по теме исследования. Совместно с научным руководителем зав. лабораторией, д.х.н. Ярмоленко О.В. сформулированы задачи исследования, разработаны методики проведения эксперимента. Результаты, приведенные в диссертации, получены лично автором или при его непосредственном участии.

Автором была выполнена подготовка образцов для исследования методами масс-спрей хроматографии, ДСК- и ТГА-анализов, самостоятельно проведена математическая обработка и интерпретация результатов данных экспериментов.

Автором была выполнена подготовка литиевых анодов, нанесение катодной массы для литий-органических аккумуляторов, сборка ячеек, проведение всех электрохимических испытаний (вольтамперометрия, регистрация разрядных характеристик при постоянной нагрузке, циклическая вольтамперометрия, гальваностатическое заряд-разрядное циклирование, метод импедансной спектроскопии) и интерпретация данных.

Исследование методом ДСК и ТГА выполнены инж. Альяновой Е.Е. (ИПХФ РАН). Масс-спектроптические исследования выполнены совместно с с.н.с., к.х.н. Мартыненко В.М. (АЦКП ИПХФ РАН). Синтез полимерных электролитов по реакции радикальной полимеризации проведен н.с., к.ф.-м.н.

Юдиной А.В. (ИПХФ РАН). Коэффициенты самодиффузии на ядрах  $^{7}\text{Li}$  были измерены методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля с.н.с., к.х.н. Черняком А.В. (ИПХФ РАН, Научный центр в Черноголовке Российской Академии Наук). Синтез полииамида и регистрация его УФ-спектров проведены м.н.с. Мумятовым А.В. (ИПХФ РАН). Исследование методом СЭМ образцов органических катодов выполнено с.н.с., к.ф.-м.н. Дрёмовой Н.Н. (АЦКП ИПХФ РАН). Квантово-химические расчеты проведены н.с., к.х.н. Тулибаевой Г.З. и д.х.н., проф. Шестаковым А.Ф. (ИПХФ РАН). Обсуждение результатов по органическим катодам проведено совместно с зав.лаб., к.х.н. Трошиным П.А. (ИПХФ РАН).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть, основные результаты исследования и их обсуждение, выводов, заключения, списка цитируемой литературы (164 ссылки). Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста и включает 58 рисунков, 6 схем и 17 таблиц.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Электролитные системы для Li/CF<sub>x</sub>-первичных источников тока

### *Понятие о работе Li/CF<sub>x</sub>-первичного источника тока*

Об использовании CF<sub>x</sub> в качестве катодного материала в литиевых первичных источниках тока впервые было сообщено в 1970-х годах Watanabe и др. из Matsushita Electric Industrial Co. в Осаке, Япония [1, 2]. Более точные сведения об использовании CF<sub>x</sub> были сообщены Toyoguchi и др. в 1981 г [3].

CF<sub>x</sub> - это обозначение для монофторида углерода. Соединения CF<sub>x</sub> могут быть нестехиометрическими с  $x$ , изменяющимся от 0 до 1, 3, 4, 5, и большинство CF<sub>x</sub>-соединений, используемых в литиевых источниках тока, имеют значения  $x$  около 1. CF<sub>x</sub>-материалы обычно получают фторированием графита, нефтяного кокса, углеродных волокон и других источников углерода. Предшественники углерода и условия реакции влияют на свойства и электрохимические характеристики продуктов [4].

Кристаллическая структура соединения CF<sub>x</sub> с  $x > 0.5$  исследовалась несколькими группами [5]. Nakajima и др. сначала предположили, что CF<sub>x</sub> имеет две фазы: CF<sub>1</sub> и CF<sub>0.5</sub> [6]. В CF<sub>1</sub> атомы фтора интеркалируются между каждым слоем углерода, чтобы сформировать последовательность укладки CFCF, тогда как в CF<sub>0.5</sub> атомы фтора интеркалируются в каждом втором слое атомов углерода для получения последовательности CCFCCF. Обе фазы имеют гексагональную симметрию. CF<sub>x</sub> описывается как материал смешанной фазы, когда  $x$  находится между 0.5 и 1. Когда  $x$  находится между 1 и 1.3, материал в основном состоит из фазы CF<sub>1</sub> с дополнительными поверхностными группами -CF<sub>2</sub> [7]. Характер связи C-F изменяется от ионного к полу-ионному или полуковалентному к ковалентному с увеличением содержания фтора [8, 9, 10, 11]. По мере приближения  $x$  к 1 C-F-связывание становится ковалентным и материал становится полностью непроводящим. Длина связи C-F уменьшается от 0.3 нм, когда связь является ионной, до 0.141 нм, когда связь является ковалентной [12].

По своей сути плохая электропроводность является причиной нескольких недостатков Li/CF<sub>x</sub>-системы, включая ограниченные характеристики скорости, задержку напряжения во время начального процесса разряда и тепловыделение, сопровождающее процесс разряда [13].

Коммерческий Li/CF<sub>x</sub>-элемент (как показано на рис. 1.1) сконструирован с использованием композитного катода, состоящего из CF<sub>x</sub>, проводящей добавки и полимерного связующего, литиевого анода, полипропиленового сепаратора и неводного электролита (1M LiBF<sub>4</sub> в гамма-бутиrolактоне (ГБЛ)) [14].

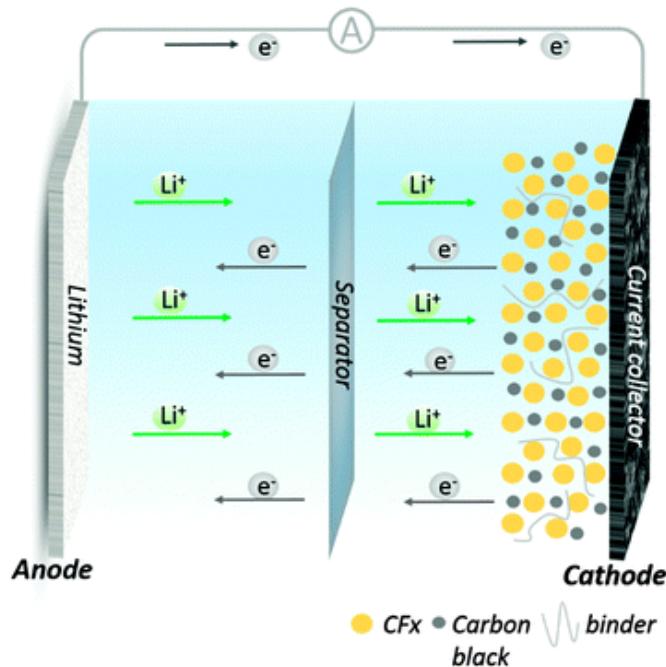


Рис. 1.1. Схема Li/CF<sub>x</sub>-элемента [15]

Общая реакция разряда батареи Li/CF<sub>x</sub> может быть выражена как «CF<sub>x</sub> + xLi → C + xLiF» [13]. Было показано, что продукт электрохимического разряда представляет собой промежуточную фазу, состоящую из ионов углерода, фторида и сольватированного иона лития [16,17]. Реакция разряда также может рассматриваться как «CF<sub>x</sub> + xLi + xS → C(Li<sup>+</sup> SF<sup>-</sup>)<sub>x</sub>», где S представляет молекулы растворителя, координированные с каждым ионом Li<sup>+</sup>. После образования промежуточный продукт затем разлагается в конечные продукты разряда: «C(Li<sup>+</sup> SF<sup>-</sup>)<sub>x</sub> → C + xLiF + xS» [16,17].

На основе реакции разряда удельная емкость материала  $\text{CF}_x$  связана с величиной  $x$ . Так в работе [18] приведено исследование характеристик  $\text{CF}_x$  в зависимости от величины  $x$ . На рис. 1.2 приведены СЭМ-фотографии исследованных образцов. СЭМ-фотографии для образцов  $\text{CF}_{0.33}$  (A) и  $\text{CF}_{0.46}$  (B) полностью идентичны образцу  $\text{CF}_{0.52}$ , поэтому они не приводятся.

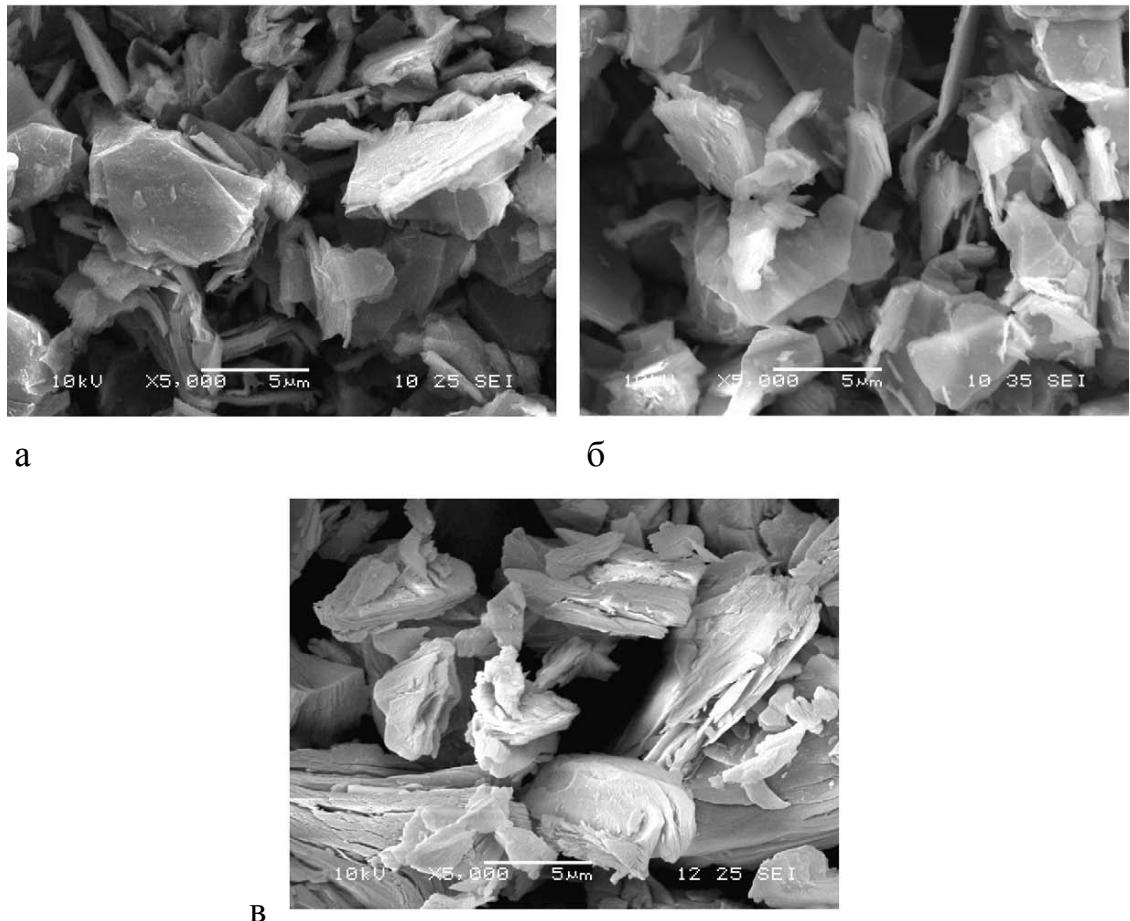


Рис. 1.2. СЭМ-фотографии порошка  $(\text{CF}_x)_n$  при увеличении  $\times 5000$ , где (а)  $x = 0.52$ ; (б)  $x = 0.63$ ; (в)  $x = 1.08$  [18]

Суб-фторированные  $(\text{CF}_x)_n$  образцы представляют собой очень тонкие чешуйки, в то время как монофторид углерода более громоздкий. Это отличие связано с использованием природного прекурсора графита для образцов А, В, С и D и более крупного прекурсора нефтяного кокса для образца Е. Вследствие распределения частиц по размерам после фторирования невозможно наблюдать разницу между частицами 4 и 7.5 мкм, которые используются для образцов С и А, В и D, соответственно.

Профиль разряда  $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$  показан на рис. 1.3.

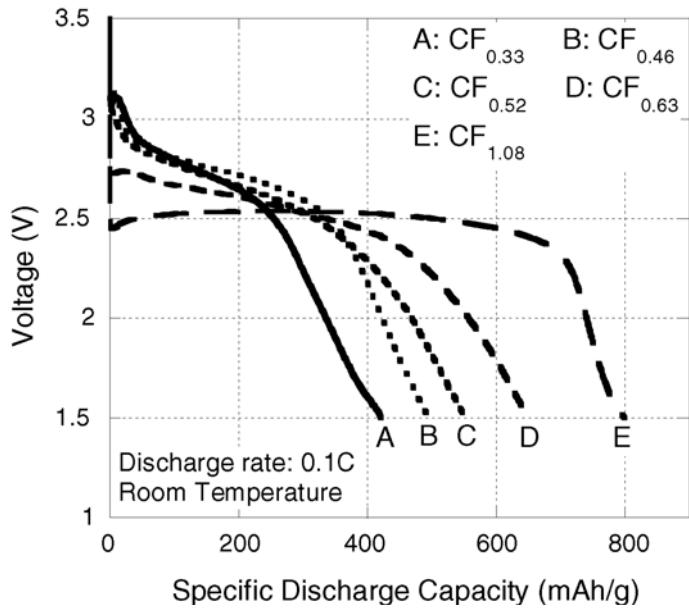


Рис. 1.3. Профили разряда  $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$ -элемента при скорости 0.1С при комнатной температуре. Электролит 1.2 М  $\text{LiBF}_4$  в пропиленкарбонате/1,2-диметоксиэтане (ПК/ДМЭ) (3:7) [18]

Хотя источники тока с катодом из монофторида углерода демонстрируют характерное плато около 2.5 В, профили разряда образцов  $\text{CF}_{0.33}$ ,  $\text{CF}_{0.46}$  и  $\text{CF}_{0.52}$  сильно отличаются по своему напряжению и форме. Разряд образцов начинается при более высоком напряжении около ~3 В, падает до ~2.8 В, затем медленно уменьшается до ~2.5 В и более резко падает до 1.5 В. Кривая разряда образца  $\text{CF}_{0.63}$  попадает между двумя предыдущими группами. В последнем образце начальное напряжение находится на уровне 2.7 В; наклон кривой более плоский, чем у  $\text{CF}_{0.33}$ ,  $\text{CF}_{0.46}$  и  $\text{CF}_{0.52}$ , но круче, чем у  $\text{CF}_{1.08}$ . Разрядная емкость отличается в зависимости от скорости разряда и отношения F/C. Считается, что изменения в потенциале обусловлены различием в электропроводности материала. Опять же, существование нефторированной графитовой фазы может привести к повышению проводимости между фторированными зернами фторуглерода, что уменьшает катодное перенапряжение. В результате, чем ниже отношение F/C, тем выше плато напряжения разряда.

Чтобы сравнить характеристики материалов  $(CF_x)_n$  при различных скоростях разряда, на рис. 1.4 представлен график Ragone.

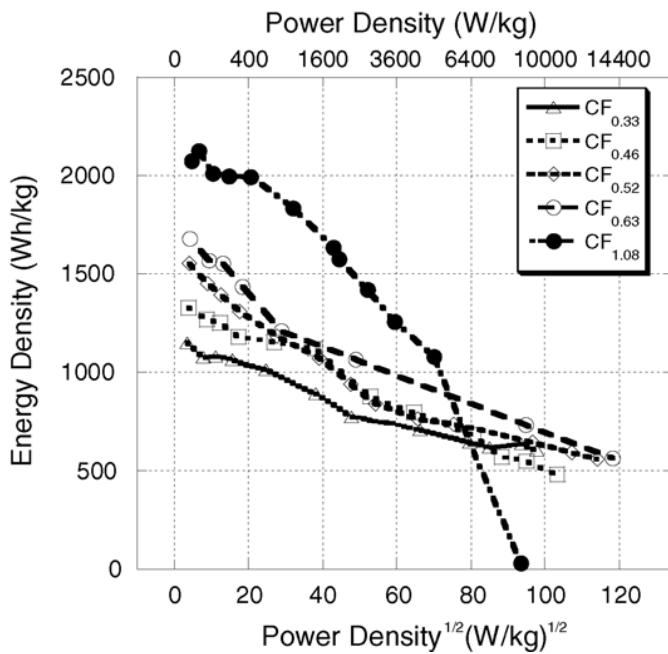


Рис. 1.4. График Ragone, сравнивающий работоспособность всех  $Li/(CF_x)_n$ -элементов [18]

Из рис. 1.4 видно, что монофторид углерода обладает очень высокой плотностью энергии (более 2000 Втч/кг) при низких скоростях разряда ( $< C/10$ ), тогда как суб-фторированный углерод имеет значительно более низкую плотность энергии. Плотность энергии ниже 1000 Втч/кг, по-видимому, пропорциональна отношению F/C. Кроме того, рабочий потенциал и разрядная мощность монофторида углерода резко уменьшаются, что приводит к значительному уменьшению плотности энергии.

Теоретическая емкость  $CF_x$  составляет 865 мАч/г, когда  $x$  равно 1, а удельная емкость снижается по мере уменьшения значения  $x$ . В табл. 1.1 приведено сравнение теоретических значений емкости и плотности энергии для первичных источников тока на основе различных электрохимических систем.

Из табл. 1.1 видно, что теоретически  $Li/CF_x$ -элемент превосходит по этим показателям как  $Li/MnO_2$ , так и  $Li/SOCl_2$ , поэтому работы по системе  $Li/CF_x$  ведутся до сих пор как в области медицинских источников тока (основной конкурент –  $Li/I_2$ ), так и в области военной техники и спец. оборудования.

Таблица 1.1 Сравнение Li/CF<sub>x</sub>-элементов с другими литиевыми первичными источниками тока [19, 20]

Элемент	Номинальное напряжение (В)	Теоретическая емкость (мАч/г)	Теоретическая плотность энергии (Втч/кг)
Li/I <sub>2</sub>	2.8	211	591
Li/CF <sub>x</sub>	2.8	865	2180
Li/SOCl <sub>2</sub>	3.6	450	1470
Li/MnO <sub>2</sub>	3.0	310	1005

Таким образом, хотя литий-фторуглеродные элементы и были коммерциализированы более 40 лет назад, они до сих пор находят свое применение из-за высокой удельной емкости и удельной энергии до 250 Втч/кг и 600 Втч/л соответственно, высокой стабильности по напряжению, высокой сохраняемости (более 20 лет), отсутствия газовыделения, малого саморазряда (0.5% в год), высокой безопасности, связанной с термической стойкостью фторуглерода (до 500 °C) и химической стабильностью. Однако в области пониженных температур литий-фторуглеродные элементы не отдают всей заложенной мощности и работоспособны только при минимальных нагрузках. В климатических условиях северных стран, где температура окружающей среды в зимний период находится в интервале от -20 до -50 °C, эта проблема очень актуальна. Разработка новых современных составов жидких аprotонных электролитов способна обеспечить работу источников тока при глубоких отрицательных температурах.

#### *Поиск составов низкотемпературных жидких электролитов*

При поиске составов жидких органических электролитов необходимо использовать комплексный подход, который предусматривает изучение закономерностей влияния природы компонентов, состава системы, температуры и

других факторов, включая физико-химические свойства системы, ее устойчивость к электродным материалам и эффективность работы последних.

Электролиты, используемые в коммерческих системах Li/CF<sub>x</sub>, содержат соль LiBF<sub>4</sub>, растворенную в индивидуальном органическом растворителе, ГБЛ [19] или в смеси органических растворителей, таких как ПК или ГБЛ с ДМЭ в качестве разбавителя [21, 22, 23]. Использование других растворителей ограничено их реакционной способностью по отношению к металлическому литию.

Общепризнано, что использование пропиленкарбоната приводит к ухудшению поверхности лития [24] и сейчас применяются смеси растворителей, с помощью которых удается решить эту проблему. Как правило, это смесь этиленкарбоната (ЭК) с диметил- или диэтилкарбонатом (ДМК и ДЭК). Присутствие ЭК во всех составах электролита обязательно, так как именно он имеет высокую диэлектрическую постоянную (89.6 при 40 °C), а остальные растворители являются лишь разбавителями, так как их диэлектрические постоянные очень малы (менее 6). Кроме того, ЭК при комнатной температуре находится в твердом состоянии ( $t_{пл} = 39$  °C), поэтому он может использоваться только в смеси с другими растворителями, имеющими более низкие температуры плавления.

В качестве растворителя еще рассматривается ацетонитрил, но он может быть использован только при низкой температуре. В работе [25] был изучен электролит состава 0.5 M LiBF<sub>4</sub> в смеси ацетонитрила и ГБЛ (1:1 по массе). Было показано, что такой электролит может работать только при температуре окружающей среды ниже 30 °C (при более высоких температурах металлический литий реагирует с ацетонитрилом).

Использование простых (например, диметоксиэтан, диметоксипропан, диметилтетрагидрофуран, тетрагидрофуран) и сложных эфиров (метилпропионат, метилацетат) обеспечивают высокую проводимость, но они не являются абсолютно инертными к материалам катода [26, 27] и анода [28, 29] в условиях электрохимической реакции. Кроме того, из-за наличия полярных групп эти

молекулы могут образовывать прочные сольватные комплексы с ионом  $\text{Li}^+$ , что создает условия для ко-интеркаляции растворителя при разряде ячейки (перемещение молекул растворителя с ионом  $\text{Li}^+$ ). Тем не менее, сложные эфиры используются [30] в качестве разбавителей в электролитах, так как большинство карбонатов формируют пленку SEI (solid electrolyte interphase) для предотвращения взаимодействия с растворителем, как окисленного катода, так и восстановленного анода.

Другим важным аспектом разработки низкотемпературных электролитов является необходимость понижения температуры плавления смесевых растворителей. Фирмой Мерк КгАА (Германия) показано [19], что проводимость электролита на основе бинарных растворителей выше, чем у электролитов на основе только одного компонента. Так проводимость 1 М раствора  $\text{LiPF}_6$  в бинарных растворителях уменьшается в ряду ЭК/метилацетат > ЭК/ДМК > ЭК/метилэтилкарбонат (МЭК) > ЭК/ДЭК > ЭК/ПК.

В добавок было показано [31], что при низких температурах тройные смеси, например, ЭК/ДМК/ДЭК (1:1:1 по массе) [31], могут обеспечить более высокую проводимость и лучшие характеристики по образованию твердо-электролитного слоя (SEI) на поверхности электродов по сравнению с бинарными аналогами.

Линейные сложные эфиры карбоновых кислот (метилацетат, этилацетат) в основном использовались как сорасторители из-за их низкой вязкости и умеренной стабильности к окислению, что могло внести существенные преимущества с точки зрения работоспособности при низких температурах (менее  $-30^\circ\text{C}$ ). Smart и сотрудники в Jet Propulsion Lab. [32] показали, что тройные смеси алкилкарбонатов ЭК/ДЭК/ДМК (1:1:1) с 1 М  $\text{LiPF}_6$  имели приемлемые электрохимические характеристики и работали довольно хорошо при  $-20^\circ\text{C}$  по сравнению с бинарными смесями [31]. Для дальнейшего улучшения работы электролита при низких температурах авторы работ [31, 32, 33, 34] проверили эффект добавления различных сорасторителей с пониженной вязкостью и более низкими температурами замерзания к двойным смесям растворителей. В качестве

добавок использовали алифатические сложные эфиры метил- и этилацетат, и алифатические простые эфиры, такие как ДМЭ.

В работе [19] фирмы Мерк КгаA (Германия) для повышения проводимости добавляли алифатический сложный эфир этилбутилацетат в качестве 4-го компонента. Показано, что при его введении в 3-компонентную смесь ЭК/ДЭК/ДМК (1:1:1) проводимость улучшается на порядок при -60 °C.

Хотя выбор растворителя остается актуальной задачей, но необходимо обращать внимание и на выбор соли электролита. Соли LiBF<sub>4</sub> и LiPF<sub>6</sub> по-разному влияют на свойства электролитов при низких температурах. При высоких температурах работоспособность литиевых источников тока с электролитом на основе LiBF<sub>4</sub> выше, чем на основе LiPF<sub>6</sub>, но при низких температурах наблюдается обратный эффект. Это связано с различием в размере аниона, величине кулоновского взаимодействия анион-катион и отличием в кинетике сольватационных процессов и диссоциации соли. Так в работе [13] показано, что 1 M LiBF<sub>4</sub> в растворе ЭК/ДМК/ДЭК (1:1:1 по массе) при низких температурах обладает в 2-3 раза более низкой ионной проводимостью и гораздо более высокой температурой замерзания по сравнению с электролитом на основе LiPF<sub>6</sub> (рис. 1.5), что в дальнейшем повлияло на работоспособность ячейки с LiBF<sub>4</sub> – электролитом только при температуре ниже -20 °C (рис. 1.6) [13].

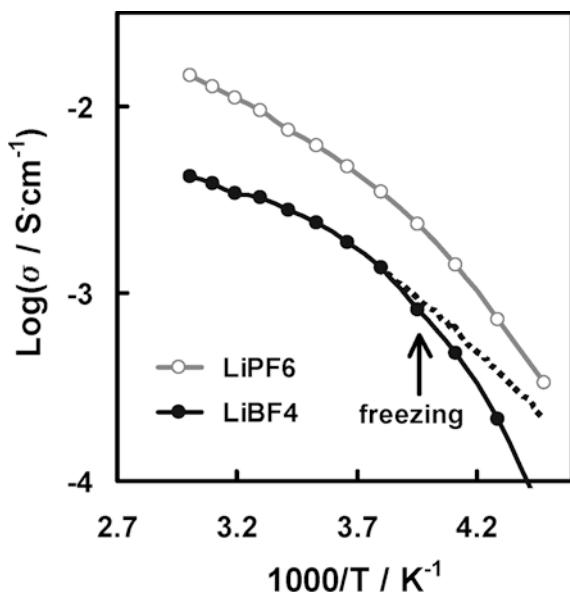


Рис. 1.5 Аррениусовская зависимость ионной проводимости для электролитов, состоящих из 1 М литиевой соли, растворенной в смеси ЭК/ДМК/ДЭК (1:1:1)

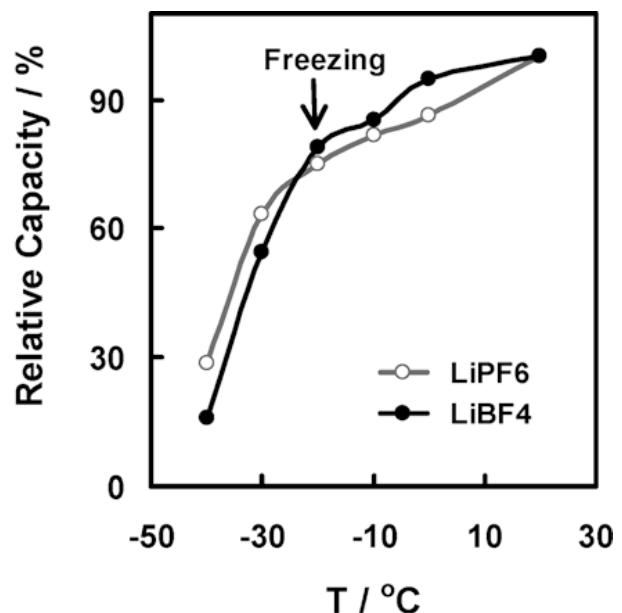


Рис. 1.6. Влияние температуры на относительную емкость литий-ионных аккумуляторов с использованием 1 М LiPF<sub>6</sub> или 1M LiBF<sub>4</sub> соли, растворенной в смеси ЭК/ДМК/ДЭК (1:1:1)

Для увеличения проводимости электролитов также используют другой подход, а именно - введение добавки для уменьшения ионной ассоциации. Это добавление катион-координирующих лигандов, которые могут сильно координировать ион Li<sup>+</sup> и одновременно защищать его от контакта с анионом. Как показали исследования авторов [35, 36] проводимость таких растворов увеличивается при добавлении макроциклического лиганда. В работах [37, 38, 39] было показано, что добавление таких краун-эфиров, как 15-краун-5, 2,4-диоксо-16-краун-5; 18-краун-6; дibenзо-18-краун-6 и 1,6-диоксо-14-краун-4 не только повышает проводимость электролита, но также улучшает характеристику границы литий/электролит при температурах ниже 0 °С.

Краун-эфиры являются очень перспективными добавками в электролитные системы и уже внедрены в отечественное промышленное производство. Так в производстве источников тока на ОАО «Энергия» (г. Елец, Липецкая обл.) используется электролит с добавкой дibenзо-18-краун-6, а для изготовления

литиевых источников тока Li/CF<sub>x</sub> на ЗАО «Кардиоэлектроника» (г. Климовск, Московской обл.) используется электролит на основе ПК/ДМЭ с добавкой 15-краун-5. Таким образом, добавка краун-эфиров это один из наиболее экономичных и эффективных методов для совершенствования литиевых и литий-ионных аккумуляторов.

Другой важной проблемой литиевых источников тока, возникающей в жидких электролитах на основе LiPF<sub>6</sub>, является разложение соли (гидролиз) в присутствии следов воды. Влияние влаги сильнее распространено в полярных системах, где обеспечивается более высокая степень диссоциации LiPF<sub>6</sub> [40], и, следовательно, LiPF<sub>6</sub> реагирует с влагой с образованием нежелательной HF, которая является повсеместной примесью почти во всех коммерческих электролитах и катализирует большинство побочных реакций. В работе [41] показано, что добавка 2 мас.% 15-краун-5 в электролит состава 1 M LiBF<sub>4</sub> в ГБЛ в присутствии 0.2 мас.% воды подавляет реакцию разложения растворителя при перезаряде на литиевом электроде.

При понижении температуры существует и другая проблема – замедление электродных реакций (на порядок при понижении температуры на 30 °C). Поэтому актуальна разработка добавки в электролит именно для ускорения электродной реакции. Для этих целей было также предложено использовать 15-краун-5 – краун-эфир, который позволяет работать в литиевой системе при низких отрицательных температурах [42].

Но краун-эфир может влиять и на катодную реакцию CF<sub>x</sub>. Как известно, электродные реакции в Li/CF<sub>x</sub>-системе [19] приводят к образованию LiF. Это нерастворимое соединение можно солюбилизировать различными агентами. В патенте [43] заявлен целый ряд веществ (кислоты и основания Льюиса, акцепторы аниона или катиона и их комбинации), обеспечивающий эффективное растворение LiF. Другими исследователями [23, 44] для этих целей предлагается использовать в качестве аниона-акцептора трис(1,1,1,3,3,3-гексафторизопропил)борат и трис(пентафторфенил)борат (рис. 1.7, рис. 1.8). Во всех случаях использовался электролит 0.5 M LiBF<sub>4</sub> в смеси ДМЭ/ПК (8:2 об.%).

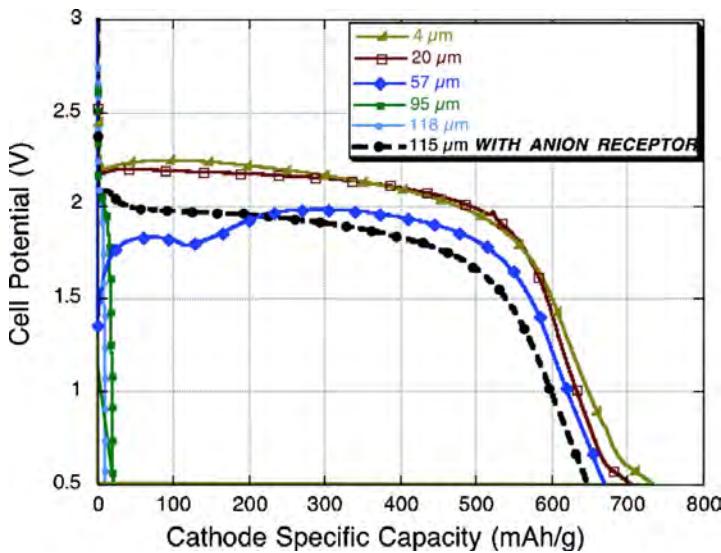


Рис. 1.7. Разрядное поведение ячеек  $\text{Li}/\text{CF}_x$  при скорости  $C/5$ ,  $-40$   $^{\circ}\text{C}$  в зависимости от толщины композитного катода для ячеек на основе  $\text{CF}_{0.65}$  и в электрод ( $\approx 115$  мкм) был добавлен анион-акцептор ТТФЭБ

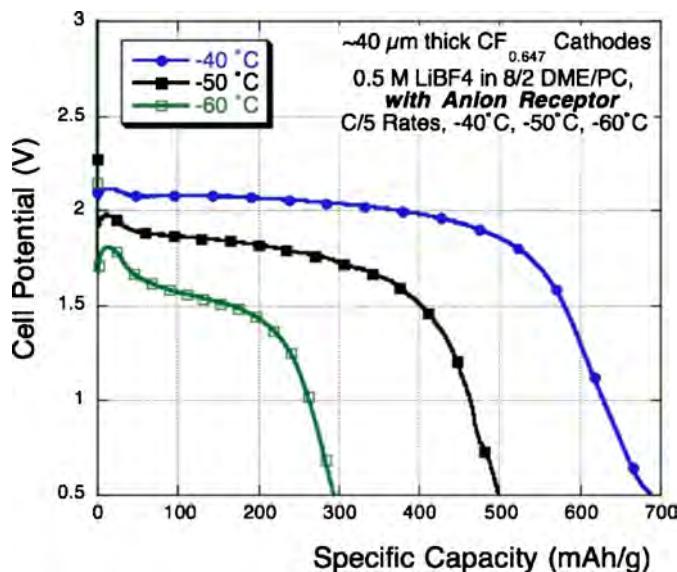


Рис 1.8. Высокоскоростная работа ячеек  $\text{LiCF}_{0.65}$  при низких температурах с анион-акцептором. Толщина катодов 40 мкм

Из рис.1.7 видно, что при увеличении толщины катода  $\text{CF}_{0.65}$  (95 и 118 мкм) ячейка перестает работать при  $-40$   $^{\circ}\text{C}$ . Но если добавить в электролит анион-акцептор ТТФЭБ, то даже при толщине катода 115 мкм ячейка работает на уровне катода толщиной 57 мкм. Если взять очень тонкие катоды (40 мкм), то с добавкой

анион-акцептора они смогут работать и при -60 °С (рис. 1.8), при этом достигается емкость более 250 мАч/г при скорости С/5.

Этот метод растворения LiF является эффективным в повышении использования активного материала CF<sub>x</sub>-катода. Краун-эфиры также имеют хорошую способность образовывать стабильные комплексы и могут способствовать растворению LiF.

С другой стороны, электродные реакции всегда осложняются сольватационными эффектами в случае систем с жидкими электролитами. Теоретическое значение напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) 4.57 В превышает экспериментальное (~3.5 В) больше, чем на 1 В. Valegra с соавторами [45] провели расчет на основе термодинамических данных для реакции ячейки «Li + CF<sub>1.0</sub> → C + LiF» и эту разницу приписывали образованию интеркаляционного соединения углерода с сольватированным фторидом лития [46, 47]. Авторы [16, 48] установили, что механизм электродной реакции не является интеркаляционным, а заключается в образовании тройного соединения C-F-Li·zПК, где литий сольватирован z-молекулами растворителя - ПК. В дальнейшем интермедиат C-F-Li·zПК распадается до конечных продуктов разряда (углерода, фторида лития и молекул растворителя).

Описанный механизм подтверждается сильным влиянием растворителей на НРЦ ячейки и разрядную емкость в других работах [49, 50]. Авторы [16, 48] считают, что сольватированный ион Li<sup>+</sup> входит в слои фторуглерода, и напряжение разряда ячейки Li/CF<sub>x</sub> соотносится с энергией сольвации иона Li<sup>+</sup>. Разряд ячейки Li/CF<sub>x</sub> сопровождается значительным разбуханием из-за образования объемных кристаллов LiF [51]. Поэтому исключение растворителя из электродных процессов и растворение LiF может улучшить работоспособность системы Li/CF<sub>x</sub>.

## **1.2. Проблемы создания литий-органических аккумуляторов с катодом на основе сопряженных карбонильных соединений**

История создания Li-органических аккумуляторов начинается с 1969 года [52] почти с того же времени, что и начало разработки литий-ионных аккумуляторов [53]. В течение долгого времени органическим электродным материалам уделялось значительно меньше внимания по сравнению с неорганическими, в основном, из-за их относительно низких электрохимических характеристик и большого успеха неорганических электродных материалов во всех проводимых исследованиях. Но в прошлых десятилетиях исследования органических электродных материалов никогда не останавливались, было изучено множество различных органических структур и механизмов окислительно-восстановительных реакций, и установлено, что по электрохимическим характеристикам они могут конкурировать с неорганическими материалами. В 1980-х и 1990-х годах в качестве электродных материалов для литиевых аккумуляторов интенсивно изучались проводящие полимеры и органические дисульфиды [54], но их производительность была все еще далека от практического применения. После 2000 года интерес постепенно перешел к нитроксильным радикальным полимерам и сопряженным карбонильным соединениям, и только после этого был достигнут значительный прогресс в этой области [55]. В настоящее время комплексные электрохимические характеристики некоторых органических катодных материалов, такие как плотность энергии, плотность мощности и стабильность зарядно-разрядного циклирования, сопоставимы или даже выше, чем для обычных неорганических катодов. Тем не менее, по сравнению с неорганическими материалами, исследование органических электродов все еще находится на начальной стадии. И на настоящий момент катоды на основе сопряженных карбонильных соединений являются самыми многообещающими [56].

Прежде чем перейти к рассмотрению этого класса органических электродов разберем критерии, по которым отбирается то или иное соединение в качестве кандидата активного электродного материала.

### ***1.2.1. Основы создания органических электродных материалов***

#### *Требования к электрохимическим характеристикам органических катодов*

**Обратимость реакции** (как химическая, так и термодинамическая) является важным фактором, определяющим электрохимическую поляризацию и скоростную способность работы электродного материала.

**Окислительно-восстановительный потенциал** определяется в основном электроактивной органической группой или фрагментом.

На рис. 1.9 приведено сравнение окислительно-восстановительных потенциалов некоторых типичных органических электродных материалов. Из рис. 1.9 видно, что органические вещества предпочтительно применяются в качестве катода, а не анода, потому что окислительно-восстановительные потенциалы органических соединений, как правило, находятся между 2.0 и 4.0 В относительно  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , что значительно ниже, чем у неорганических интеркаляционных катодов, и это является их минусом. Но существуют и органические аноды – это литиевые органические соли, чей потенциал лежит в пределах от 0.5 до 0.75 В.

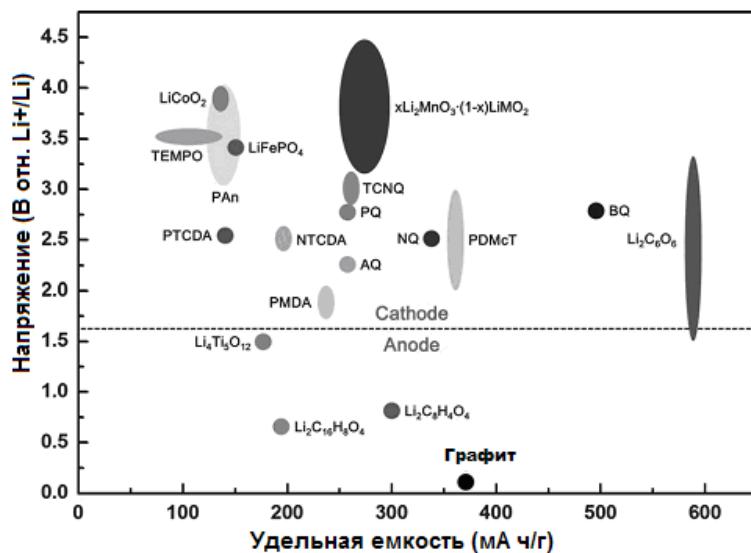


Рис. 1.9. Редокс потенциалы и удельная емкость типичных неорганических и органических электродных материалов для литиевых аккумуляторов. Структуры органических катодов приведены в таблице 1.2

**Теоретическая емкость.** Теоретическую удельную ( $C_{\text{теор}}$ ) емкость органического материала можно рассчитать по следующей формуле:

$$C_{\text{теор}} = \frac{n(Li^+) \cdot F}{M \cdot 3.6},$$

где М — молекулярная масса, F — число Фарадея, n — количество ионов Li<sup>+</sup> участвующих в редокс процессе.

Согласно этой формуле, существует два способа улучшения теоретической емкости:

- осуществление многоэлектронных реакций;
- снижение молекулярной массы структурной единицы.

Наиболее эффективный подход заключается в упрощении структуры, сокращении излишних групп или фрагментов, не участвующих в реакции.

**Растворимость.** Одной из основных проблем органических катодных материалов является растворение активного вещества в органическом электролите, что значительно влияет на его устойчивость при зарядно-разрядном циклировании. Как правило, небольшие органические молекулы не могут избежать растворения в жидком электролите. В отличие от них, полимеры

малорастворимы в электролитах, и поэтому более устойчивы при циклировании. Но существуют и другие способы решения этой проблемы, которые будут описаны ниже.

**Синтез и стоимость.** Для практической реализации того или иного материала важна его себестоимость. Гораздо легче разработать органический материал электрода, чем его получить. Более того - некоторые органические соединения с оптимальной структурой очень трудно или даже невозможно синтезировать. В результате возникает компромисс между оптимизацией структуры и необходимостью упрощения синтеза, и как следствие, уменьшение его стоимости.

**Безопасность.** Для обычных катодов на основе оксидов переходных металлов одна из проблем, оставшейся нерешенной, - это их безопасность. Основной причиной этого является образование оксидов металлов с высокой валентностью во время перезаряда, который иногда сопровождается выделением кислорода и может пройти бурная экзотермическая реакция с электролитом, приводящая к возгоранию и даже взрыву [57, 58]. Для органических материалов, используемых в качестве электродов, этой проблемы не существует, так как ни один сильный окислитель не образуется во время процесса заряда-разряда. Это преимущество делает их более конкурентоспособными в практических приложениях.

Хотя сами органические катодные материалы являются безопасными, для большинства органических электродных материалов Li или его сплавы должны применяться в качестве анодного материала и источника лития, который возвращает нас к проблеме безопасности при его практическом использовании [53].

Рассмотрены главные критерии для оценки органических материалов. Исходя из них, на настоящее время только ароматические соединения с карбонильными группами (в дальнейшем мы будем называть их «сопряженными карбонильными соединениями») обладают самой выгодной комбинацией указанных характеристик. Именно этим соединениям и будет посвящен дальний обзор.

### 1.2.2. Сопряженные карбонильные соединения

Данный класс органические соединений стали исследовать в качестве органических катодов одним из первых с 1969 года [52] из-за их способности к обратимой реакции енолизации. Енолизация является важной реакцией карбонильной двойной связи, которая может быть стабилизирована путем сопряжения. Ионы  $\text{Li}^+$  могут обратимо образовывать связь с атомами кислорода и разрывать ее, что приводит к восстановлению или окислению карбонильной группы. Это как раз и свидетельствует о возможности использования их в качестве органического катода [54] в литиевых аккумуляторах.

На схемах 1.1 и 1.2 на примере соединений антрахинона (AQ) и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (NTCDA) (табл. 1.2) представлены типичные окислительно-восстановительные реакции хиона (схема 1.1) и диангидрида (схема 1.2), двух самых известных видов органических структур среди сопряженных карбонильных соединений.

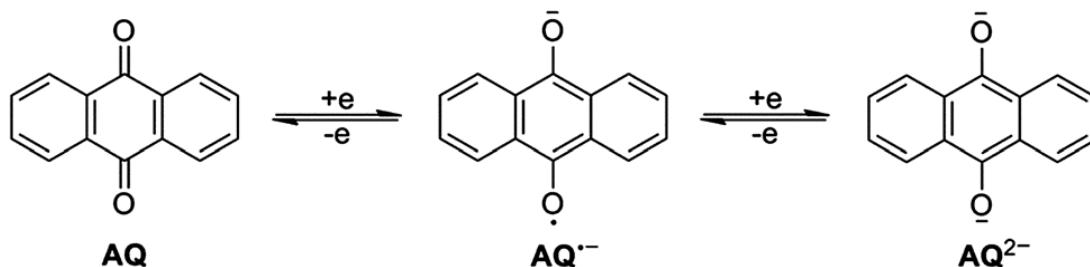


Схема 1.1. Типичный электрохимический редокс механизм хиона

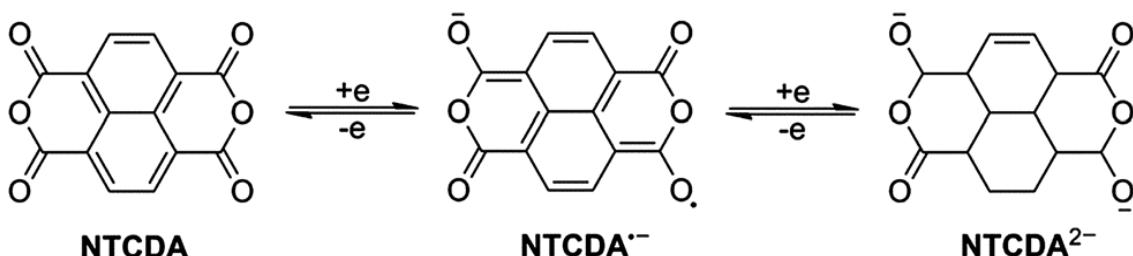


Схема 1.2. Типичный электрохимический редокс механизм диангидрида

Для разбавленного раствора AQ характерен двухступенчатый обратимый окислительно-восстановительный механизм электрохимической реакции с

участием анион-радикала ( $\text{AQ}^{\cdot -}$ ) в качестве переходного состояния (рис. 1.10а) [59]. Тем не менее, если его использовать в качестве электродного материала аккумулятора, то наблюдается только одно зарядно-разрядное плато (рис. 1.10б). Это может происходить из-за того, что анион-радикал  $\text{AQ}^{\cdot -}$  в составе катодного материала, содержащего проводящий углерод в качестве добавки, более неустойчив, чем в растворе. Поэтому второй этап восстановления ( $\text{AQ}^{\cdot -}/\text{AQ}^{2-}$ ) происходит очень быстро, и разность напряжений между двумя этими этапами слишком мал, чтобы он проявился на плато. Это явление было обнаружено и во многих других сопряженных карбонильных соединениях с двухэлектронной реакцией.

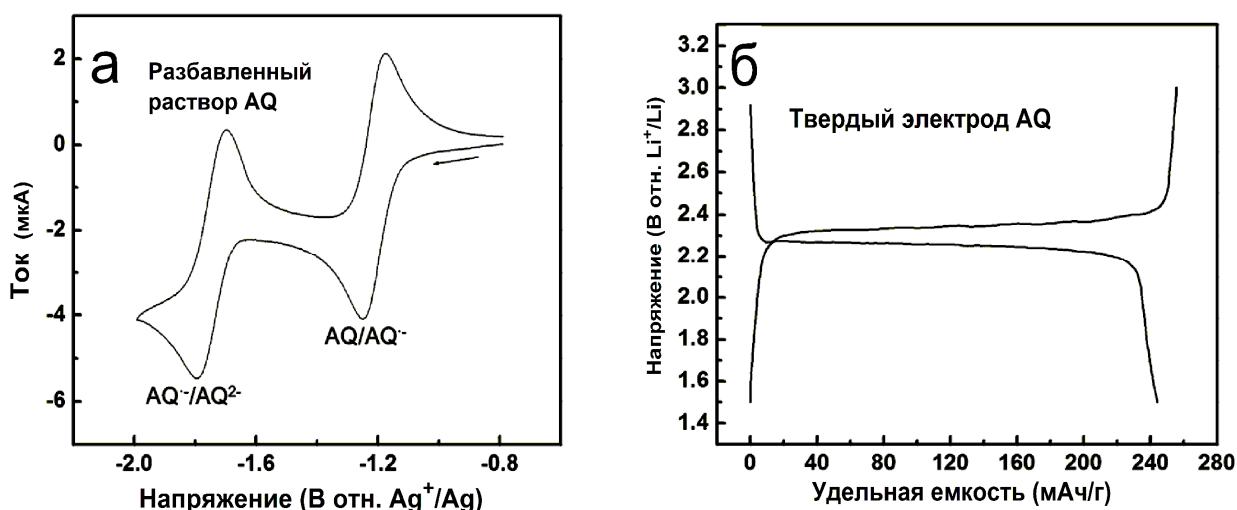


Рис. 1.10. (а) Циклическая вольтамперограмма 0.02 М AQ в электролите 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{N}(\text{ClO}_4)/\text{CH}_3\text{CN}$  при скорости сканирования 100 мВ/сек [59]; (б) Заряд-разрядная кривая AQ электрода (AQ:C:ПТФЭ = 6:3:1) в электролите 1 М  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{ДОЛ+ДМЭ}$  при скорости циклирования 0.2 С, где ПТФЭ - политетрафторэтилен, ДОЛ – 1,2-диоксолан, ДМЭ - диметоксиэтан

У диангидрида NTCDA (схема 1.2), хотя и имеется четыре карбонильные группы, маловероятно чтобы все они участвовали в реакции. Для того, чтобы получить высокую обратимость и стабильность циклирования, для работы аккумулятора обычно используют только двухэлектронную реакцию. Хотя снижение напряжения может еще восстановить NTCDA, и при этом получится

более высокая разрядная емкость, но структура соединения может быть разрушена из-за серьезного взаимодействия отталкивающихся зарядов, как это происходит в проводящих полимерах при высоком зарядном напряжении. Взаимодействие отталкивающихся зарядов значительно ограничивает практический потенциал электродных материалов с высокой плотностью карбонильных групп, имеющих возможность проведения многоэлектронных реакций.

В приведенном выше обсуждении мы коротко представили общее электрохимическое поведение сопряженных карбонильных соединений. В последние десятилетия было исследовано большое количество таких материалов в качестве электродов. Для понимания их особенностей, их можно разделить на два типа: небольшие органические молекулы и органические полимеры.

### *Катоды на основе малых органических молекул*

В 1969 году был представлен литиевый аккумулятор, где в качестве катода использовалась дихлоризоциануровая кислота [52]. С тех пор многие ученые пытались использовать небольшие органические молекулы в качестве катодов для сборки аккумуляторов с водными или неводными электролитами. В табл. 1.2 перечислены типичные структуры малых органических молекул и их электрохимические характеристики. Хотя многие из них могут достичь высокой разрядной емкости и высокой плотности энергии, все они страдают от проблемы растворения и не дают приемлемую зарядно-разрядную циклируемость.

Таблица 1.2. Катодные материалы на основе органических соединений и их электрохимические характеристики

№	Название	Структура	$E_{\text{Redox}, \text{ В}}$	$C_{\text{теор, мАч/г}}$	$C_{\text{практ, мАч/г}}$	Ссылка
1	1,4-бензохинон, <b>BQ</b>		2.0-4.0	496	490	[60]
2	Нафтохинон, <b>NQ</b>		*	339	*	
3	Антрахинон, <b>AQ</b>		2.0-2.6 (1,8-2,9)	257	251 (220)	[59, 61,62]
4	1,5-дигидроксиантрахинон, <b>DHAQ</b>		1.7-2.7	223	167	[63]
5	1,2,7-тригидроксиантрахинон, <b>THAQ</b>		1.7-4.2	209	147	[63]
6	1,2,5,8-тетрагидроксиантрахинон, <b>THAQ</b>		1.5-3.8	197	143	[63]
7	1,2,4-тригидроксиантрахинон, (пурпурин)		1.8-3.4	209	200	[64]
8	Бензо[5,6- <i>b</i> ]фуран-4,8-дион, <b>BFFD</b>		2.3-2.9	285	240	[65]
9	Бензо[1,2 <sup>b</sup> :4,5- <i>b'</i> ] дитиофен-4,8-дион, <b>BDTD</b>		2.4-2.7	244	220	[65]
10	Пиридо[3,4- <i>g</i> ]изохинолин-5,10-дион, <b>PID</b>		2.0-2.9	255	210	[65]

№	Название	Структура	$E_{\text{Redox}, \text{B}}$	$C_{\text{теор, мАч/г}}$	$C_{\text{практ, мАч/г}}$	Ссылка
11	Фенантрахинон, <b>PQ</b>		*	257	320	[66]
12	Пирен-4,5,9,10-тетраон, <b>PYT</b>		*	409.2	315	[67]
13	2,7-бис(литийоксикарбонил)пирен-4,5,9,10-тетраон, <b>LCPYT</b>		*	296	217	[67]
14	2,7-бис(метоксикарбонил)пирен-4,5,9,10-тетраон, <b>MCPYT</b>		*	283	242	[67]
15	2,5-диметокси-1,4-бензохинон, <b>DMBQ</b>		2.0-3.4	319	15	[60,68]
16	2,5-диэтокси-1,4-бензохинон, <b>DEBQ</b>		2.0-3.4	273	250	[60]
17	2,5-дипропокси-1,4-бензохинон, <b>DPBQ</b>		2.0-3.4	239	232	[60]
18	2,5-ди-n-децилокси-1,4-бензохинон, <b>DDBQ</b>		2.2-2.9	192	125	[69]
19	2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинон ( <b>хлоранил</b> )		2.06-4.06	218	114	[70,71]
20	2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон, <b>DDQ</b>		3.0-3.6	236	160	[72]

№	Название	Структура	$E_{\text{Redox}, \text{B}}$	$C_{\text{теор, мАч/г}}$	$C_{\text{практ, мАч/г}}$	Ссылка
21	Тетрагидроксибензохинон, <b>THBQ</b>		1.6-3.0	311	275	[72]
22	Дигидроксибензохинон, <b>DHBO</b>		1.8-3.2	382	320	[72]
23	Тетрацианохинондиметан, <b>TCNQ</b>		*	263 (2 e <sup>-</sup> )	215	[66,73]
24	5,7,12,14-пентаценететрон, <b>PT</b>		*	317	310	[74]
25	Нонилбензогексахинон, <b>NBHQ</b>		2.6-3.6	488	125	[75,76]
26	Пиромеллитовый агидрид, <b>PMDA</b>		1.3-2.5	246	*	[77]
27	1,4,5,8-нафталентетракарбоксильный диангидрид, <b>NTCDA</b>		*	200	215	[76,78]
28	3,4,9,10-перилентетракарбоксильный диангидрид, <b>PTCDA</b>		*	137	130	[76]
29	Дихлоризоциануровая кислота, <b>DCA</b>		*	406	*	[52]
30	$N,N'$ -диаллил-2,3,5,6-тетракетопиперазин, <b>AP</b>		*	240	160	[79]

\* - нет данных.

$E_{\text{Redox}}$  – разность потенциалов между пиками окисления и восстановления

Как видно из табл. 1.2, ряд соединений на основе карбонильных гетероароматических структур, таких как фуран (BFFD), тиофен (BDTD) и пиридин (PID), показали явное превосходство над бензольным аналогом (антрахинон, AQ [72]), открывая еще не изведенную, универсальную стратегию для разработки органических электродных материалов с многоэлектронными реакциями.

На рис. 1.11 показана скоростная способность ячеек с разными карбонильными гетероароматическими структурами. Из рис. 1.11 видно, что при возрастании скорости разряда выше 0.5C, емкость тиофена BDTD и антрахинона AQ значительно снижается. Напротив, емкость пиридина PID остается относительно устойчивой до 5C. Примечательно, что 85% емкости, наблюданной для фурана BFFD на 0.1C, может быть разряжена при высокой скорости 10C.

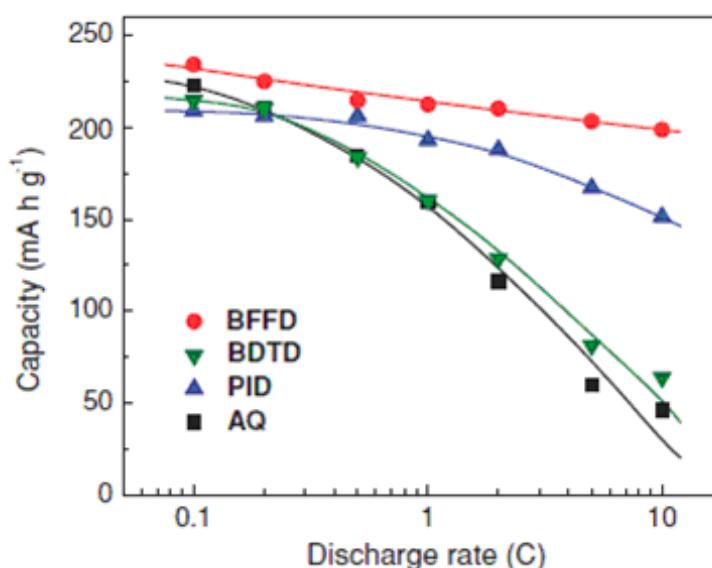


Рис. 1.11. Скоростная работоспособность ячеек на основе карбонильных соединений, разряженных при 0.1 – 10C. Состав катода: активный материал:сажа:поливинилидендифторид (ПВДФ), 3:6:1 (по массе)

Для того чтобы решить проблему растворения малых молекул, исследователи использовали несколько подходов. С одной стороны, увеличение содержания проводящего углерода [62] или включения мезопористого углерода [61] может усилить иммобилизацию и предотвратить растворение активного

вещества. С другой стороны, использование твердого электролита (например, LISICON) [60] или полимерного электролита (например, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/полиэтиленоксид (ПЭО)) [72] может полностью предотвратить растворение. Тем не менее, до сих пор не было сообщений об удовлетворительном результате этих методов. Способ иммобилизации не может существенно избежать растворения и, вероятно, может снизить емкость всего электрода. Твердый электролит или полимерный электролит приведет к низкой ионной проводимости при температуре окружающей среды и к большому фарадеевскому сопротивлению на границе электрод/электролит, хотя с использованием жидкого [60] или квази-твердого [72] электрода возможно уменьшение фарадеевского сопротивления.

### *Катоды на основе органических полимеров*

В 1986 году J.S. Foos и др. получили полимерный хинон (PQ) из электрохимически синтезированного поли-(L)-4-диметоксибензола и испытали его электрохимические характеристики в качестве катода литиевого аккумулятора [80]. PQ похож на совершенную структуру для полимерного катода на основе сопряженного карбонильного органического соединения из-за его относительно высокого потенциала разряда (2.5-3.0 В относительно Li/Li<sup>+</sup>), высокой теоретической емкости (505 мАч/г), а также его нерастворимости. К сожалению, на практике емкость была только около одной четверти от теоретической величины, а эффективность заряд-разрядного циклирования была очень низкой из-за несовершенства синтеза и неоптимизированности условий испытаний в 1980-е годы.

После 1999 года, исследователи синтезировали и испытали много других полимерных электродных материалов на основе хинона и диангидрида [81, 82, 83, 84, 85, 86, 87] (табл. 1.2). В последние годы многие полимеры (PAQS [85], PVAQ [86], PPYT [87] и PI-5 [88, 89]) показали лучшие электрохимические характеристики по сравнению с предыдущими результатами, в том числе большую емкость, близкую к теоретическому значению, высокую стабильность

при зарядно-разрядном циклировании, высокую кулоновскую эффективность, а также высокую воспроизводимость результатов. Например, PPyT может сохранять 83% своей первоначальной емкости после 500 циклов или 90% своей емкости при 30 С по сравнению с 1С (рис. 1.12) [84].

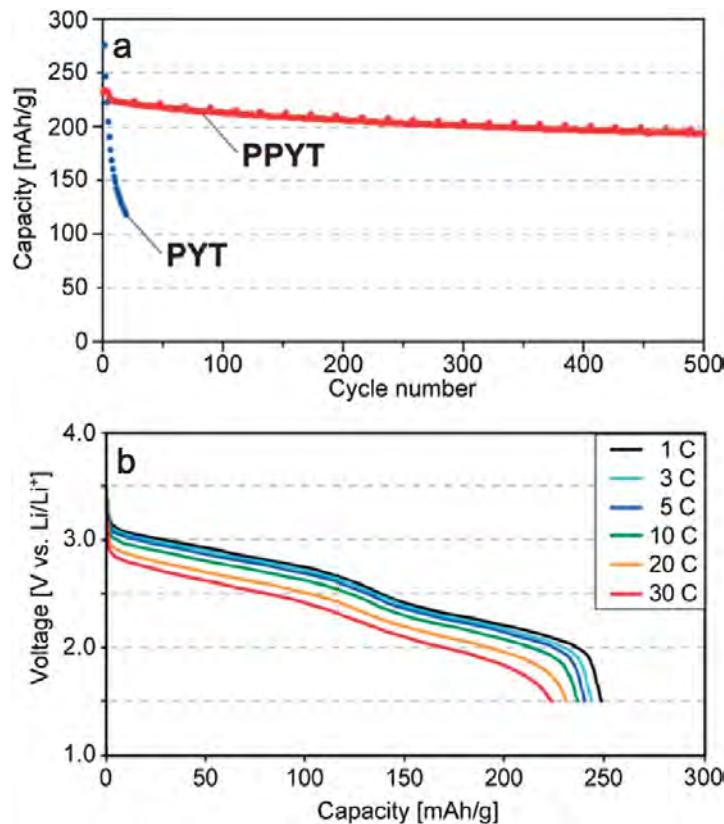


Рис. 1.12. (а) Эффективность заряд-разрядного циклирования и (б) скоростная работоспособность PPyT. Катод (PYT или PPyT:сажа:ПВДФ (3:8:2)) тестировался в электролите LiTFSI/тетраглим при 45 °С. Для (а) PYT тестировался при 0.2С, тогда как PPyT – при 1С [87]

По сравнению с мономером, полимер практически нерастворим в жидким электролите. Поэтому лучшим способом решить проблему растворения полимера во время электрохимической реакции - создать электродный материал со стабильным и неактивным скелетом, а также высоко электроактивной органической группой или фрагментом. Тем не менее, этот способ также обладает рядом недостатков, в том числе пониженной теоретической емкостью, увеличенной электрохимической поляризацией и медленным ион-электронным переносом на электроде. Например, по сравнению с AQ, полимер PAQS может

достичь значительно лучшей стабильности при циклировании с некоторым уменьшением первоначальной емкости (рис. 1.13). Кривая заряда-разряда становится при этом более наклонной с несколько уменьшенной средней величиной потенциала разряда. Это, вероятно, связано с отталкиванием заряда из-за взаимодействия структурных единиц в полимерной цепи AQ в дополнение к электронной изоляции полимера. Иногда существует стадия возрастания емкости полимерного электрода, которая определяется как «процесс активации». Это явление приписывается недостаточному контакту между полимером и электролитом, который будет постепенно улучшаться в процессе заряда-разряда.

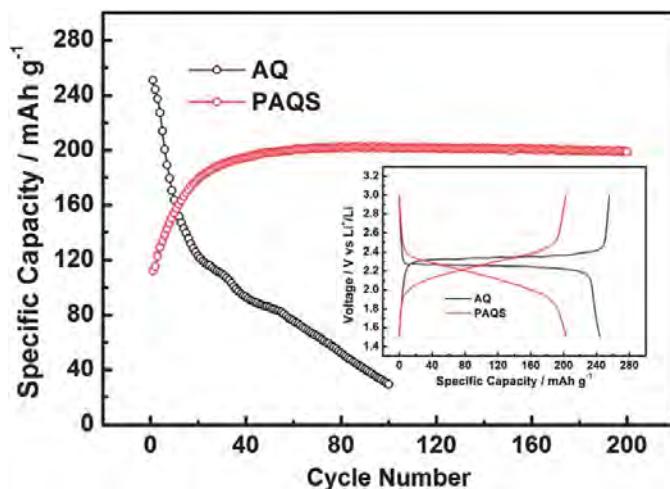
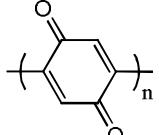
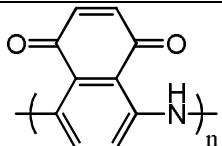
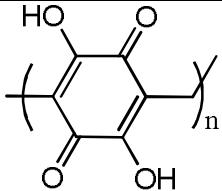
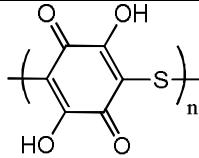
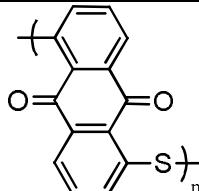
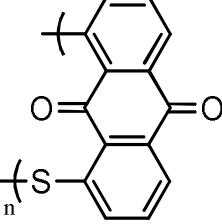
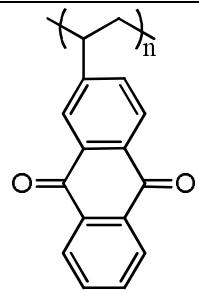


Рис. 1.13. Сравнение электрохимической работоспособности AQ and PAQS в качестве катодного материала для литиевых аккумуляторов. Катод (AQ или PAQS:C:ПТФЭ (6:3:1)) тестировался в электролите 1 M LiTFSI/ДОЛ + ДМЭ при скорости тока 0.2C

В табл. 1.3 приведены результаты испытаний катодных материалов на основе различных органических полимеров.

Таблица 1.3. Катодные материалы на основе органических полимеров и их электрохимические характеристики

№	Название	Структура	$E_{\text{Redox}}$ , В	$C_{\text{теор}}$ , мАч/г	$C_{\text{практ}}$ , мАч/г	Ссылка
1	Полимерный хинон, <b>PQ</b>		3.8-4.2	505	140	[81]
2	Поли(5-амино-1,4-нафтохинон), <b>PANQ</b>		2.0-3.0	313	250	[83]
3	Поли(2,5-дигидрокси-1,4-бензохинон-3,6-метилен), <b>PDBM</b>		1.7-3.5	352	150	[84]
4	поли(2,5-дигидрокси-1,4-бензохинонилсульфид), <b>PDBS</b>		1.5-2.8	315	230	[90]
5	Полиантрахинонилсульфид, <b>P15AQS</b>		1.8-2.6	225	198	[85, 91]
6	Полиантрахинонилсульфид, <b>P18AQS</b>		1.9-2.5	225	135	[91]
7	Поли(2-винилантрахинон), <b>PVAQ</b>		2.2-2.6	229	217	[86]

№	Название	Структура	$E_{\text{Redox}}$ , В	$C_{\text{теор}}$ , мАч/г	$C_{\text{практ}}$ , мАч/г	Ссылка
8	Полимерсвязанный пирен-4,5,9,10-тетраон, <b>PPYT</b>		1.8-3.2	262	231	[87]
9	Полиимид, <b>PI-1</b>		1.7-2.5	369	181	[88]
10	Полиимид, <b>PI-2</b>		1.7-2.6	443	237	[88]
11	Полиимид, <b>PI-3</b>		2.1-2.8	315	170	[88]
12	Полиимид, <b>PI-4</b>		2.1-2.8	367	188	[88]
13	Полиимид, <b>PI-5</b>		2.2-2.8	203 (2 e <sup>-</sup> )	222	[88,89]
14	Этилендиамин-полиимид, <b>EDP</b>		1.7-3.1	320	85	[92]
15	Гидразинполиимид, <b>HP</b>		1.8-3.3	343	130	[92]
16	Карбонилдиаминполимид (мочевина), <b>UP</b>		1.8-3.1	320	165	[92]
17	Поли(5-амино-1,4-дигидроксиантрахинон), <b>PADAQ</b>		1.75-3.5	212	143	[93]

Из табл. 1.3 видно, что наиболее интересные с точки зрения редокс-потенциалов и емкости – это полиииды PI-3, PI-4 PI-5. На рис. 1.14 приведены электрохимические характеристики: заряд-разрядные кривые (а) и циклические вольтамперограммы (б) пяти полииидов, структуры которых представлены в таблице 1.3.

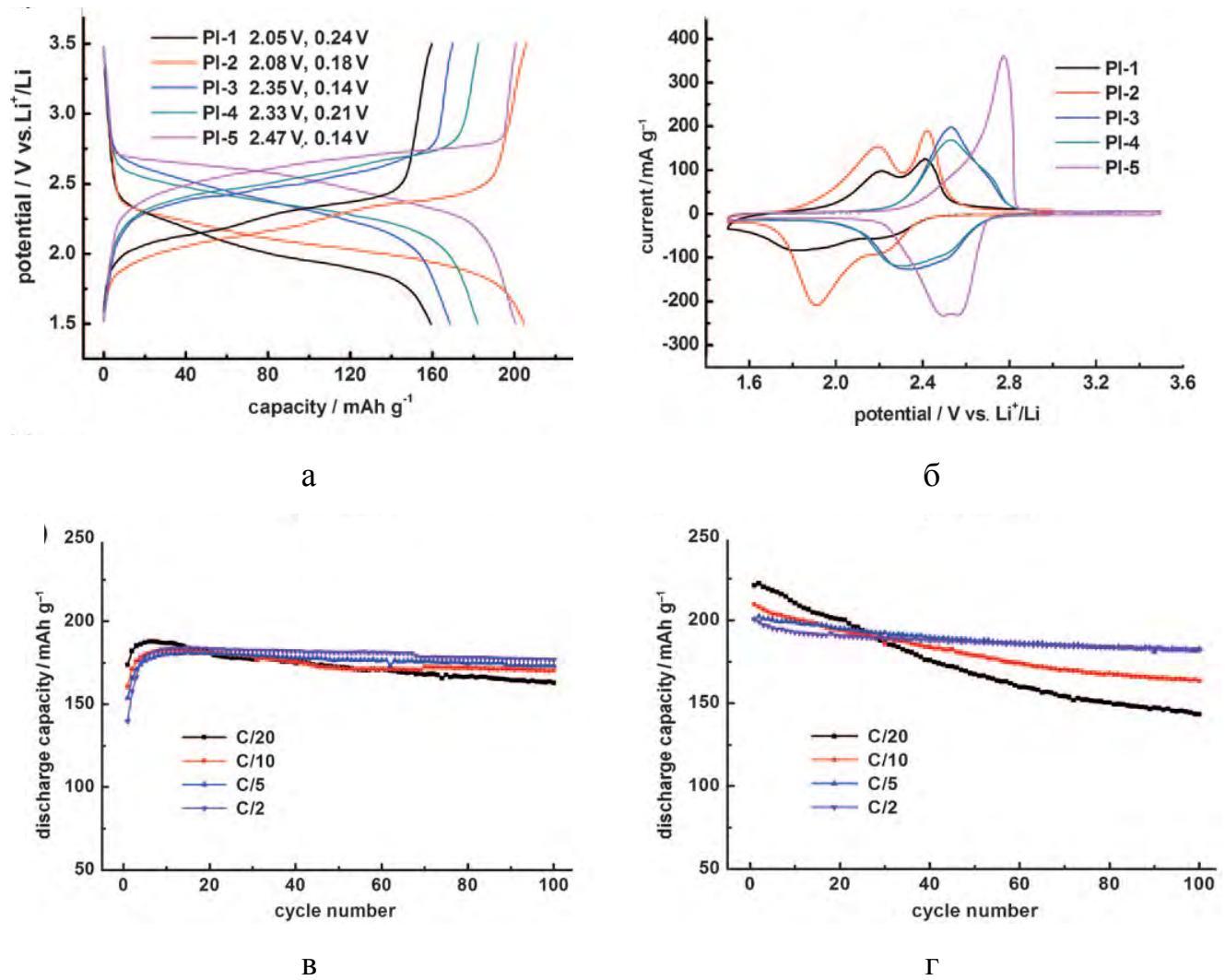


Рис. 1.14. Типичные а) заряд-разрядные кривые в диапазоне 1.5-3.5 В, скорость циклирования С/10; б) циклические вольтамперограммы полииидов, скорость развертки 0.1 мВ/с, диапазон напряжения 1.5-3.01.5-3.0 В для PI-1 и PI-2, и 1.5-3.5 В для PI-3, PI-4 и PI-5; эффективность разрядной емкости ячейки с PI-4 (в) и с PI-5 (г) при разных скоростях циклирования

Из рис. 1.14 видно, что лучшим полимером являются полиииды PI-4 и PI-5. Из рис. 1.14в-г можно наблюдать необычную зависимость эффективности разрядной емкости от скорости тока заряда-разряда. Если в неорганических

катодных материалах наблюдается прямая зависимость, т.е. чем меньше скорость тока (чем медленнее происходит интеркаляция лития), тем более высокую емкость можно получить, т.к. процесс протекает более равновесно, то в случае с органическими полиимидами наблюдается противоположная зависимость. Чем меньше скорость разряда-заряда, тем сильнее деградация емкости. К сожалению, авторы данного исследования не предложили объяснения этому парадоксу, а именно в понимании механизмов реакции кроются способы управления ею.

Полиимиды с точки зрения практического применения являются очень перспективными. Кроме привлекательных электрохимических свойств они обладают хорошей механической прочностью.

Так в работе [94] был разработан новый волокнистый литий-ионный аккумулятор в форме кабеля с использованием гибридного волокна из композита PI-4 и углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве анода и композитного волокна LiMn<sub>2</sub>O/УНТ в качестве катода. Здесь показана универсальность органических электродов, которые могут выступать как в роли катода, так и анода с соответствующим противоэлектродом. Кроме того, полиимид на примере PI-4 совместим как с органическим аprotонным электролитом, так и с водным (0.5 М раствором Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), как было сообщено в работе [94].

Новый волокнистый аккумулятор имеет мощность 10218 Вт/кг или 2.98 Вт/см<sup>3</sup>, что больше, чем у большинства суперконденсаторов, и плотность энергии 48.93 Втч/кг или 14.30 мВтч/см<sup>3</sup>, что эквивалентно мощности тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов. Проблема безопасности, создаваемая горючими органическими электролитами, устраняется за счет использования водного электролита. По сравнению с обычной плоской структурой форма волокна также обеспечивает некоторые уникальные и перспективные преимущества, например, возможность трехмерной деформации. Он также может быть вплетен в эластичный текстильный материал для удовлетворения потребностей разнообразных областей, таких как микроэлектроника и носимая электроника.

На рис. 1.16а показана схема герметизации двух волокнистых электродов в термоусадочном кабеле. Данный аккумулятор показал удельную разрядную емкость 123 мАч/г по отношению к массе PI-4 и плато разряда при напряжении 1.4 В при скорости 10С (1С = 183 мА/г). Примечательно, что профиль кривых заряда и разряда хорошо сохранялся при увеличении тока, а удельная емкость составляла 101 мАч/г даже при скорости тока 100С (рис. 1.16б).

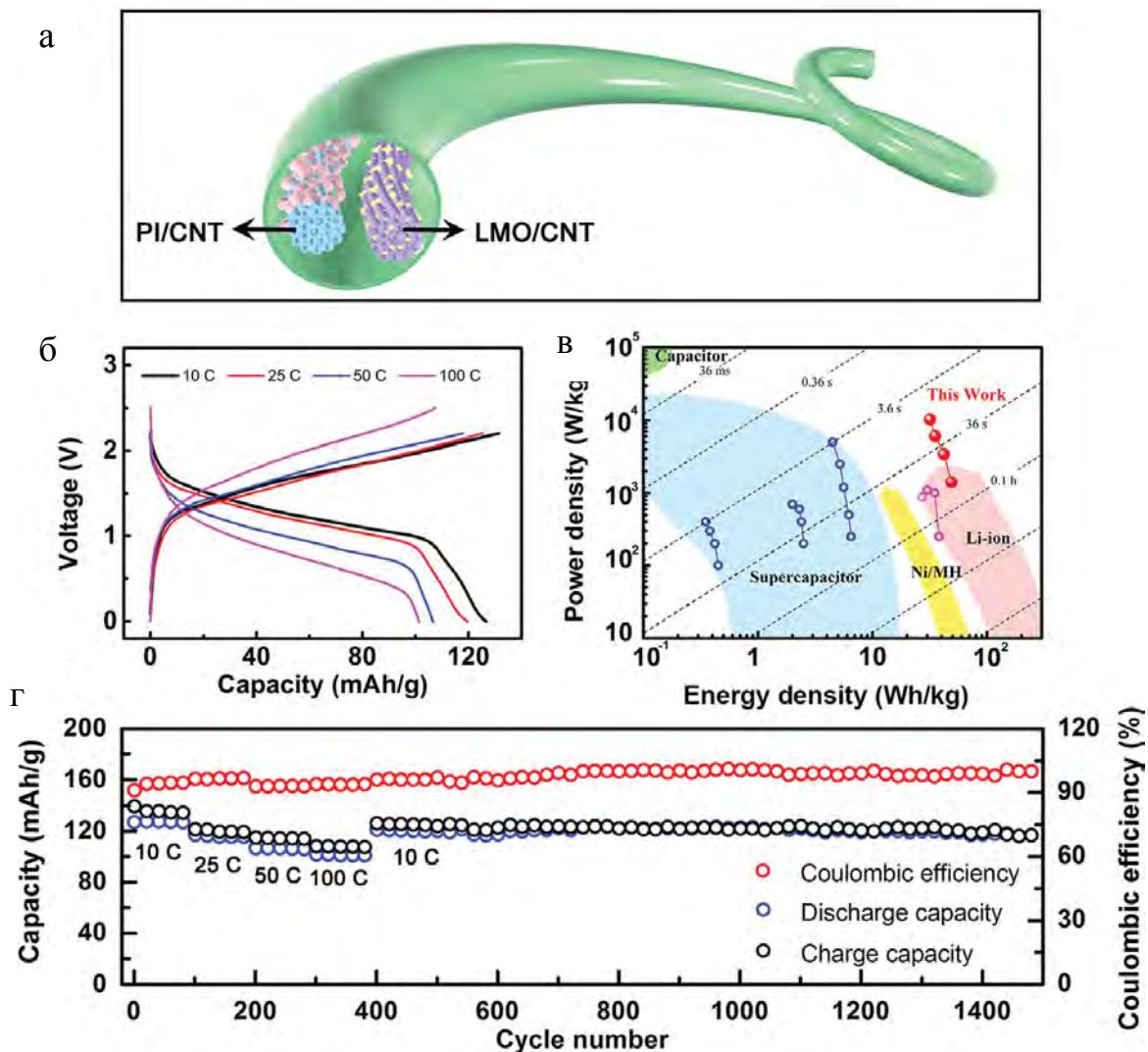


Рис. 1.16. Схема и электрохимические характеристики кабеля. (а) Схематическая иллюстрация упрощенной структуры кабеля, показывающая только два гибридных электрода (т.е. PI / УНТ и LiMn<sub>2</sub>O / УНТ). (б) Заряд-разрядные кривые при увеличении тока (1С = 183 мА/г). (в) Плотность энергии и мощности по сравнению с предыдущими системами хранения энергии. (г) Скоростная способность при увеличении скорости тока от 10 до 100С и тест на долгосрочную стабильность при скорости тока 10С

Из рис. 1.16г видно, что аккумулятор имеет высокую работоспособность, и удельная емкость стабильна более чем 1000 циклов с кулоновским КПД 98%.

На рис. 1.16в показан график Ragone, полученный из кривых заряда-разряда при скоростях тока от 10 до 100С. Из него видно, что данный вид источника тока занимает довольно высокую область плотности энергии и мощности по сравнению с другими источниками запасания и хранения энергии.

Таким образом, в данном обзоре показаны неоспоримые преимущества органических электродных материалов, которые имеют очень высокую теоретическую емкость, экологичность и технологичность.

### **1.3 Электролитные системы на основе ионных жидкостей**

В качестве альтернативы легколетучим растворителям, которые используются в огромном количестве в разных областях электрохимии, в 1980-х годах был разработан принципиально новый класс соединений – ионные жидкости (ИЖ). Физико-химические свойства ионных жидкостей можно варьировать путем комбинирования катионов и анионов. В отличие от большинства стандартных растворителей, являющихся молекулярными, ионные жидкости являются солями с низкой (обычно ниже 100 °C) температурой плавления.

Коммерческие литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) с углеродным анодом и электролитом на основе органического растворителя, имеют высокое рабочее напряжение, высокую плотность энергии, и хорошую циклируемость, но они небезопасны. Чтобы разработать действительно безопасный мощный ЛИА, подходящий для электрических или гибридных транспортных средств, необходим новый вид невоспламеняющегося электролита. Поэтому в настоящее время возрос интерес к возможному использованию ионной жидкости (или расплавленной соли при комнатной температуре) в качестве негорючих электролитов [95]. Кроме этого использование ИЖ в составе электролита для литиевого источника тока (ЛИТ) также повышает его безопасность, т.к. расширяют область рабочих температур (рис. 1.17).

ИЖ, которые могут быть использованы в качестве компонентов электролита в ЛИА и ЛИТ, – это соли четвертичного аммония, типа тетраалкиламмоний  $R_4N^+$  или основанные на циклических аминах, ароматических (пиридин, имидазол) и насыщенных (пиперидин, пирролидин, рис. 1.18). Большинство ИЖ состоит из неорганических анионов  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  или органических  $(SO_3CF_3)^-$ ,  $N(SO_2CF_3)_2^-$  или  $N(SO_2C_2F_5)_2^-$ .

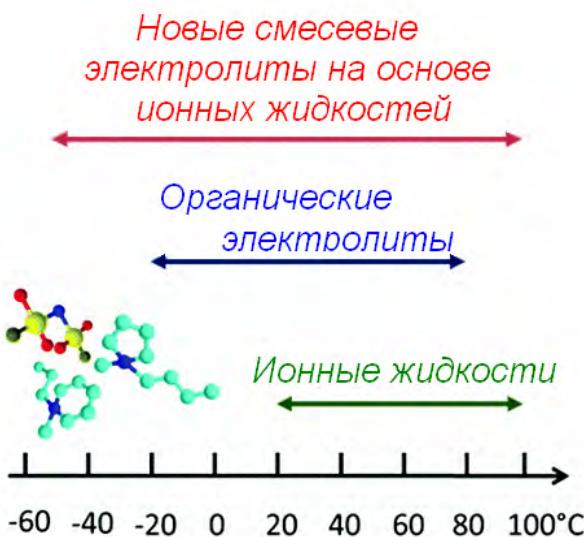
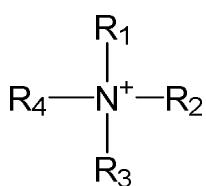
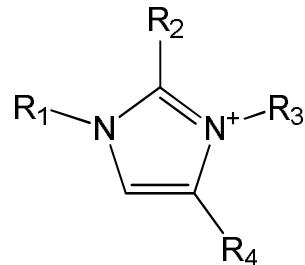


Рис. 1. 17. Область рабочих температур электролитов разных составов

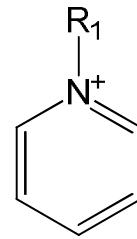
### Катионы:



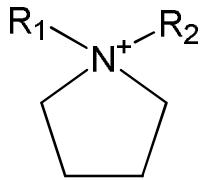
Тетраалкиламмоний



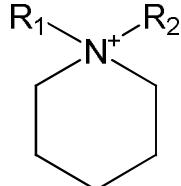
Ди, три и тетраалкилимиазолий



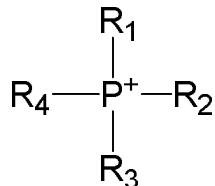
Алкилпиридин



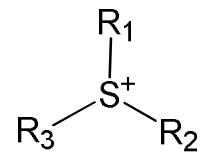
Диалкилпиролидин



Диалкилпиперидин



Тетраалкилфосфоний



Триалкилсульфоний

### Анионы:

$\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{CN})_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{BF}_3^-$ ,  $\text{CH}_2\text{CHBF}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{BF}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3^-$ ,  $n\text{-C}_3\text{F}_2\text{BF}_3^-$ ,  $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{BF}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ ,  $\text{N}(\text{COCF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SeCN}^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ .

Рис. 1.18 Общепринятые катионы и анионы ионных жидкостей

Ионные жидкости структурно составлены из ионов с сильным кулоновским взаимодействием. Следовательно, они являются очень вязкими, показывают низкое давление пара и сильную тенденцию к переохлаждению. Низкое давление

пара делает их фактически невоспламеняющимися, что является главной причиной интереса в таком типе электролитов для ЛИА и ЛИТ. Однако высокая вязкость может вызывать некоторые трудности в использовании ИЖ. Так, например, для EMIBF<sub>4</sub> величина вязкости составляет 37 Па·с при 25 °C.

Проводимость при комнатной температуре аprotонных ИЖ находится в пределах диапазона от 0.1 до 18 мСм/см. Проводимость на уровне 10 мСм/см, типичная для ионных жидкостей на основе катиона [EMI<sup>+</sup>] (14 мСм/см для [EMI<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]), подобна проводимости для классических электролитов на основе растворов литиевых солей в смесях циклических карбонатов. Однако ИЖ на основе таких катионов как пирролидин или пиперидин показывают более низкие проводимости, на уровне 1-2 мСм/см.

Результаты анализа экспериментальных данных показывают, что электропроводность ИЖ, содержащих в составе катиона этильный радикал, выше примерно в 4 раза по сравнению с ИЖ с бутильным радикалом. По-видимому, увеличение длины цепи на две алкильные группы снижает подвижность катиона и, как следствие, электропроводность. Следует отметить также, что удельная электропроводность ионных жидкостей с одинаковым катионом [BMe]<sup>+</sup> увеличивается в ряду анионов  $[N(CN)_2]^- > [BF_4]^- > [(CF_3SO_2)_2N]^- > [SbF_6]^- > [PF_6]^-$ , а вязкость в общем случае имеет обратную зависимость. Тем не менее, ионная жидкость с анионом [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> с большей вязкостью (91.3 мПа·с) более электропроводна, чем менее вязкая (52 мПа·с) ионная жидкость с анионом [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, что, вероятно, обусловлено меньшей степенью диссоциации из-за более сильного ковалентного взаимодействия аниона [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> с катионом.

Электрохимическая стабильность жидких аprotонных солей четвертичного аммония варьируется в широких пределах 4-6 В. Жидкие соли имидазолия стабильны до 4 В, в то время как пиперидин и пирролидин или соли тетраалкиламмония, особенно на основе имидного аниона, стабильны до 6 В. Такая стабильность достаточна, чтобы использовать ИЖ в качестве электролита в ЛИА. Среди ионных жидкостей существуют высокопроводящие ИЖ, но с узким электрохимическим окном стабильности, например, дицианамид 1-этил-3-

метилимидазолия ( $2.7 \times 10^{-2}$  См/см и 2.9 В) или тиоцианат 1-этил-3-метилимидазолия ( $2.1 \times 10^{-2}$  См/см и 2.3 В). С другой стороны, существуют ИЖ с высокой электрохимической стабильностью, но с низкой проводимостью, например, N-бутил-N-метилпирролидин бис(трифтор-метилсульфонил) имид ( $2.1 \times 10^{-3}$  См/см и 6.6 В) или N-метил-N-триоктиламмония бис(трифтор-метилсульфонил)имид ( $2.2 \times 10^{-3}$  См/см и 5.7 В). Наиболее привлекательными являются ИЖ с компромиссными свойствами, например, тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия ( $1.2 \times 10^{-2}$  См/см и 4.3 В) и тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия ( $4 \times 10^{-3}$  См/см и 4.75 В).

Хорошо известно, что ИЖ очень гигроскопичны. Одной из трудностей при работе с органическими электролитами является обеспечение отсутствия следовых количеств воды, которая снижает допустимое рабочее напряжение. Поэтому в работе [96] было исследовано влияние влаги, поглощенной BMIBF<sub>4</sub>, на электропроводность и напряжение разложения электролита. Измерение влагопоглощения ионной жидкостью проводили при температуре  $20 \pm 2$  °С и относительной влажности воздуха 51%. По мере насыщения BMIBF<sub>4</sub> влагой до 1.4 мас.% наблюдается увеличение электропроводности с 3.3 до 6.5 мСм/см и незначительное уменьшение напряжения разложения на 0.6 В, в то время как для системы [Et<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub>/пропиленкарбонат даже незначительное присутствие воды приводит к снижению рабочего напряжения на 1.5-2.0 В. Это преимущество позволяет использовать ионную жидкость BMIBF<sub>4</sub> в качестве электролита.

Для работы электролитов в литиевых источниках тока необходимо добавлять соль лития, потому что электродные материалы ЛИА приспособлены для интеркаляции ионов Li<sup>+</sup>, а не катионов ИЖ. В работе [97] показано, что добавление соли лития приводит к снижению ионной проводимости полимерного электролита (ПЭ), пластифицированного ИЖ. Авторы работы [98] также считают, что конкуренция ионного транспорта, осуществляемого как катионами Li<sup>+</sup>, так и катионом ИЖ, является причиной понижения скорости заряда и разряда ЛИА.

Растворение LiX соли в АХ ионных жидкостях приводит к литий-содержащему электролиту [Li<sup>+</sup>]<sub>m</sub>[A<sup>+</sup>]<sub>n</sub>[X<sup>-</sup>]<sub>(m+n)</sub> с увеличенной вязкостью и более

низкой проводимостью. Числа переноса по ионам  $\text{Li}^+$  в ионных жидкостях, содержащих соли лития мало изучены. Кроме того, должно быть принято во внимание, что числа переноса можно корректно измерить только в случае разбавленных растворов солей в молекулярных растворителях, в то время как ионные жидкости являются 100% солями с сильными ион-ионными взаимодействиями. Следовательно, интерпретация опубликованных чисел переноса для иона  $\text{Li}^+$  трудна.

Низкие значения литиевых чисел переноса могут привести к концентрационной поляризации ЛИА с ИЖ в качестве электролита. Так в работе [99] числа переноса для катиона  $\text{Li}^+$ , измеренные методом ЯМР в системе  $\text{LiBF}_4$ -EMIBF<sub>4</sub>, составили всего 0.045 при концентрации соли  $\text{LiBF}_4$  1.5 моль. Но несмотря на это, испытания этой же электролитной системы в ЛИА с  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}] \text{O}_4$  - анодом и  $\text{LiCoO}_2$  – катодом [100] показали хорошие результаты циклирования, схожие с обычным аprotонным электролитом (рис. 1.19).

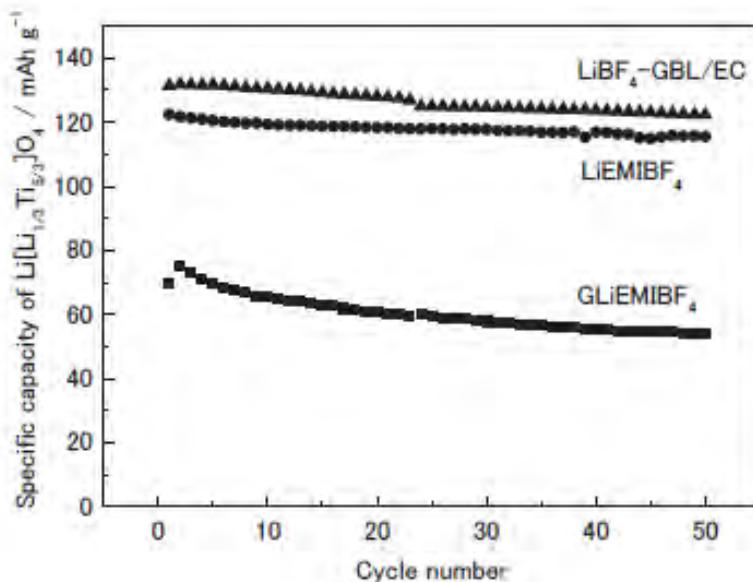


Рис. 1.19. Эффективность удельной емкости в зависимости от вида электролита.

Процесс заряда-разряда выполнялся при постоянном токе 0.2C mA. Пределы напряжения составляли 2.6 и 1.2 В для заряда и разряда соответственно

Из рис. 1.19 видно, что для жидких систем ( $\text{LiEMIBF}_4$ ) и 1 M  $\text{LiBF}_4$  в смеси ГБЛ/ЭК (60:40 об.%) наблюдается сходная величина емкости от цикла к циклу. Более низкие значения показывает ячейка с полимерным электролитом на основе

диакрила полиэтиленгликоля ДАк-ПЭГ ММ=600 и LiBF<sub>4</sub>-EMIBF<sub>4</sub>. Также важно отметить, что данные значения получены при низкой скорости циклирования - 0.2С.

На рис. 1.20 приведена зависимость удельной емкости от скорости тока. Из рис. 1.20 видно, что разрядная емкость уменьшается с увеличением тока разряда в ячейке LiEMIBF<sub>4</sub> и в большей степени в ячейке с полимерным электролитом GLiEMIBF<sub>4</sub>. Схожая с жидким электролитом эффективность циклирования ячейки с ИЖ достигается только при малых скоростях 0.2С. Этот результат может быть связан с низкой ионной проводимостью LiEMIBF<sub>4</sub> и GLiEMIBF<sub>4</sub> и поляризацией на электродной границе при высоких концентрациях ионов EM<sup>+</sup> и BF<sub>4</sub><sup>-</sup> и медленного транспорта катиона Li<sup>+</sup>.

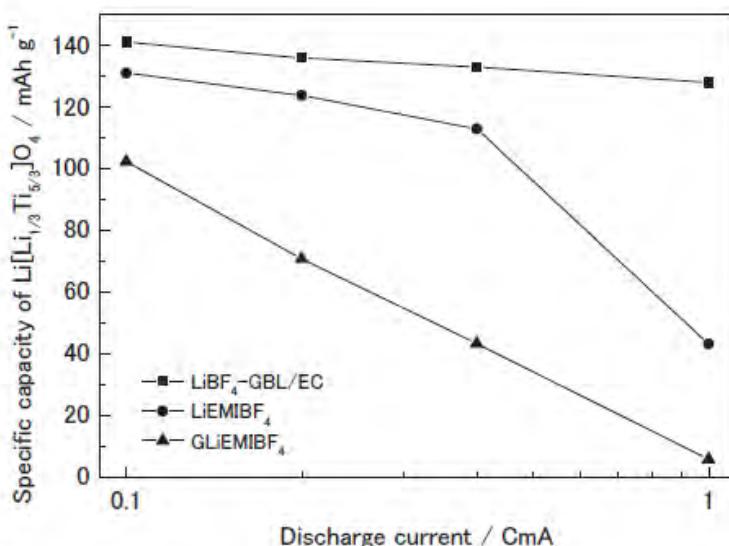


Рис. 1.20. Удельная емкость ячеек. Используемые электролиты LiBF<sub>4</sub>-ГБЛ/ЭК, LiEMIBF<sub>4</sub> и полимерный электролит GLiEMIBF<sub>4</sub>. Ток заряда фиксировался при 0.1С mA, и использовались различные разрядные токи (от 0.1 до 1.0С mA).

Предельные напряжения составляли 2.6 и 1.2 В для заряда и разряда,  
соответственно

### *Полимерные электролиты на основе ионных жидкостей*

Полимерная матричная структура в различных классах полимерных электролитов не всегда одинакова. Для твердых полимерных электролитов важна гибкость полимерных цепей и способность их к сольватации ионов лития.

Для электролитов к полимерному каркасу предъявляются дополнительные требования к удержанию жидкого аprotонного электролита в своих порах (рис. 1.21). Здесь перенос заряда осуществляется преимущественно по жидкой фазе. Хотя не исключена роль и полимерного каркаса в переносе заряда.

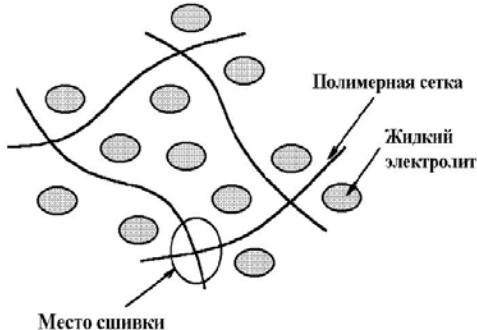


Рис. 1.21. Схематическое изображение электролита

В последнее время исследователи стали получать электролиты, заменяя органические растворители ионными жидкостями (ИЖ). Введение ИЖ в полимерный электролит повышает электрохимическую и термическую стабильность (рис. 1.22). Транспорт ионов в таких материалах не зависит от движения полимерных цепей, что ведет к относительно высокой ионной проводимости даже при температуре стеклования [101].

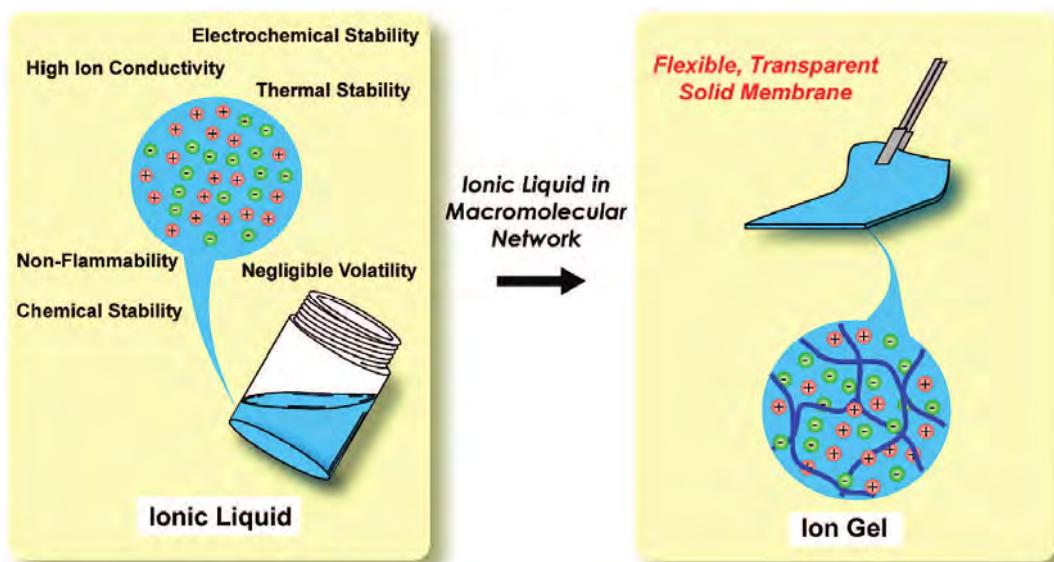


Рис. 1.22. Ионная жидкость в полимерной сетке [101]

Перекрестно-сшитые полимерные гели набухают в ИЖ, поэтому в ряде случаев нет необходимости использовать растворитель, что является

преимуществом подобных систем.

Большая часть работ в этом направлении посвящена разработке электролитов на основе готовых полимеров, таких как полиэтиленоксид, сополимер поливинилиденфторида с гексафтторпропиленом и др. Синтезу электролитов из мономеров и олигомеров в среде ИЖ посвящено меньшее количество работ [102, 103, 104].

Полимеризацию диакрилатов полиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ) стали исследовать совсем недавно. В связи с наличием двух концевых реакционных связей C=C в молекуле олигомера существуют альтернативные варианты полимеризации: гомополимеризация молекул ДАк-ПЭГ друг с другом, сополимеризация ДАк-ПЭГ с другой молекулой с реакционной связью, которая может активироваться в среде ионной жидкости или же с самой ионной жидкостью. Так при использовании N-винилимидазолий тетрафторбората ДАк-ПЭГ вступает в реакцию сополимеризации с катионом этой ионной жидкости [105]. Если использовать ИЖ без винильных заместителей в катионе, то происходит гомополимеризация ДАк-ПЭГ [106, 107, 108 ].

В обзорной статье Lewandowski и др. [109] проанализировали большой ряд ионных жидкостей в качестве электролитов для ЛИТ (табл. 1.4).

Таблица 1.4. Типичные электрохимические системы, протестированные с ионными жидкостями в качестве электролитов

Электрохимическая система	Ионная жидкость + добавки	Ссылка
Li/LiCoO <sub>2</sub>	[EMI <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ], [MePrPip <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ], [MePrPy <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ], [Me <sub>3</sub> PrN <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	110
Li/LiCoO <sub>2</sub>	[BMI <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]+ГБЛ	111
Li/LiCoO <sub>2</sub>	[MePrPip <sup>+</sup> ], [EMI <sup>+</sup> ], [TSAC <sup>-</sup> ], [NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	112
Li/LiCoO <sub>2</sub>	[E <sub>2</sub> M <sub>2</sub> I <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	113
Li/LiCoO <sub>2</sub>	[Me <sub>3</sub> HexN <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	114
Li/LiCoO <sub>2</sub>	[MeEt <sub>2</sub> MetoxyEtN <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	115

Электрохимическая система	Ионная жидкость + добавки	Ссылка
Li/LiCoO <sub>2</sub>	[MePrPip <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ], [BMI <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sup>+</sup> , добавки (ЭК, этилсульфат, виниленкарбонат (ВК))	116
Li/LiCoO <sub>2</sub>	[MeRIm <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	117
Li/LiCoO <sub>2</sub>	[Me <sub>2</sub> PrIm <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	118
Li/LiCoO <sub>2</sub>	[EMI <sup>+</sup> ], [MePrPip <sup>+</sup> ], [Am <sub>4</sub> N <sup>+</sup> ], [NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ], [TSAC <sup>-</sup> ]	119
Li/LiCoO <sub>2</sub> (LiTi <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	[Me <sub>3</sub> HexN <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]+ЭК+ДЭК	120
Li <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /LiCoO <sub>2</sub>	[EMI <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	121
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /LiCoO <sub>2</sub>	[EMI <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ], [EMI <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	122
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /LiCoO <sub>2</sub>	[EMI <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]+LiPF <sub>6</sub> +ВК	123
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /LiFePO <sub>4</sub>	[Et <sub>2</sub> MePyrraz <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	124
Li/Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	[BMI <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]+ГБЛ	111
Li/LiFePO <sub>4</sub>	Композит: [BMI <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]+ПЭО	125
Li/LiFePO <sub>4</sub>	Композит: [BMI <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]+ПЭО	126
Li/LiFePO <sub>4</sub>	Композит: [BMI <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] или [BMI <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]+ПВДФ-ГФП	127
Li/LiFePO <sub>4</sub>	Композит: [RMePyrrol <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]+ПЭО	128
Li/LiFePO <sub>4</sub>	[MeEt <sub>2</sub> MetoxyEtN <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	129
Li/LiFePO <sub>4</sub>	[BuEtPyrrol <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	130
Li/LiFePO <sub>4</sub>	[BMI <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]+ПВДФ-ГФП+SiO <sub>2</sub>	131
Li/LiN <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	[EMI <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ], [BMI <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	132
Li/LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[Me <sub>3</sub> HexN <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]+Cl-ЭК	133
Li/LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[MePrPyrrol <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ], [MePrPyrrol <sup>+</sup> ][NT <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	134
Li/LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[MeIm <sup>+</sup> -R-Me <sub>3</sub> N <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	135

Из табл. 1.4 видно, что половина работ посвящена электролитам на основе ИЖ имидазолиевого ряда, а именно EMI<sup>+</sup> и BMI<sup>+</sup>. Почему именно эти катионы чаще всего используются, потому что они имеют компромиссные свойства по проводимости и электрохимической стабильности.

Рассмотрим еще один важный аспект работы ЛИТ – это образование SEI на поверхности электродов, которое стабилизирует границу и останавливает дальнейшее разложение электролита во время электрохимической реакции. Исследователи уже начали исследовать такие добавки для формирования SEI как виниленкарбонат или этилсульфат [116, 124, 136], которые вводят в традиционный электролит ЛИА. Но в работе [137] было показано, что ИЖ сами способны образовывать SEI.

Теперь рассмотрим работы по испытанию электролитов с ИЖ на безопасность, которую они должны обеспечивать. Для обеспечения безопасности ИЖ должны иметь низкие теплоты реакции с активными материалами, а также низкую концентрационную поляризацию, если ИЖ используются в качестве добавок [138, 139]. ИЖ являются ингибиторами горения просто за счет снижения содержания воспламеняющегося растворителя, но количество ИЖ, используемых в качестве добавок, должно быть тщательно оптимизировано, что связано с очень высокой вязкостью ИЖ и низкой ионной проводимостью.

Larush и соавт. [140] исследовал влияние 10% добавки ионной жидкости на термостабильность стандартного электролита на примере широкого ряда ИЖ (с катионами пирролидин и имидазолий:  $\text{HMI}^+$ ,  $\text{EMI}^+$ ,  $\text{BMPyrg}^+$  и  $\text{MEMPyr}^+$ ; и анионами  $\text{BOB}^-$ ,  $\text{TFSI}^-$  и  $\text{FAP}^-$ ). Исследована термическая стабильность электролитов с и без погруженным электродным материалом (Li-металл,  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ -катод). Было обнаружено, что использование катиона пирролидина и  $\text{FAP}^-$  или  $\text{TFSI}^-$  анионов значительно повышает стабильность  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ -катода, поскольку температура начала тепловых реакций увеличивается на 25 °C и выделение тепла уменьшается.

Arbizzani и др. [141] изучили тепловые и огнезащитные свойства смесей обычного электролита с  $\text{BMPyrgTFSI}$ . Обнаружено, что все смеси менее летучи, чем обычный электролит и при содержании 30 мас.% ИЖ становятся невоспламеняемыми. Тем не менее, большее время горения пламени вызвало воспламенение всех смесей. Предполагается, что процесс горения ИЖ-смесей был вызван парами органического растворителя. Это важное наблюдение при

определении общего поведения безопасности смесей электролита.

Интересно, что используется и обратный подход к получению безопасных электролитов: в качестве добавок к электролитам на основе ИЖ предложены классические ингибиторы горения и карбонатные растворители. Здесь целью является улучшение низкой ионной проводимости и плохой способности ИЖ к образованию SEI. Так Lalia с соавт. [142] добавили 20 мас.% смеси триэтилфосфата и этиленкарбоната (1:1) в 0.6 M LiTFSI раствор в Pip<sub>13</sub>TFSI и исследовали его в ячейке C/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Эти Pip<sub>13</sub>TFSI-электролиты обладали низкой воспламеняемостью и хорошими электрохимическими свойствами.

Таким образом, на основании анализа литературы по ИЖ, можно выделить наиболее перспективный ряд ионных жидкостей на основе имидазолиевого катиона, которые обладают высокой проводимостью и средней электрохимической стабильностью.

## **1.4. Выводы из литературного обзора**

В соответствии с целью и задачами диссертационной работы был проведен анализ литературных источников по исследованию электролитных литиевых систем, обеспечивающих работоспособность источников тока при пониженных и повышенных температурах, а также рассмотреть принципы работы литий-органических источников тока (как первичных, так и вторичных).

Электролитные системы, работающие при пониженных температурах, должны состоять из соли  $\text{LiPF}_6$ , которая имеет большую проводимость при пониженных температурах, чем  $\text{LiBF}_4$ , и многокомпонентных карбонатных растворителей. Основным компонентом любого электролита является этиленкарбонат ( $t_{\text{пл}} = 39^{\circ}\text{C}$ ), который имеет высокую диэлектрическую постоянную и способность образовывать устойчивый SEI при пассивации электродов. Но для низкотемпературных электролитов необходимо добавлять так называемые разбавители – диметилкарбонат, метилэтилкарбонат, диэтилкарбонат. Чем больше доля этих разбавителей с низкой температурой плавления, тем ниже температура плавления общей смеси. Кроме того, необходима модифицирующая добавка, участвующая в электродной реакции. Такой многообещающей добавкой является 15-краун-5, который, как было показано ранее, исключает контакт растворителя с поверхностью электрода и увеличивает диссоциацию соли, а также способен образовывать проводящие слои на поверхности лития. Вполне вероятно, что такая способность может проявиться и по отношению к  $\text{CF}_x$ -катоду, где также губительно участие молекул растворителя в электродной реакции.

Наиболее привлекательной системой для разработки литиевых низкотемпературных электролитов является первый органический источник тока  $\text{Li}/\text{CF}_x$ . Для понимания влияния состава электролита на работоспособность данного элемента в первой части обзора дано понятие о работе  $\text{Li}/\text{CF}_x$ -системы.

Во второй части литобзора рассмотрены проблемы создания литий-органического вторичного источника тока. Рассмотрены основные критерии, по которым определяется перспективность органического материала, способного

выполнять роль электрода. Самыми перспективными на сегодняшний день являются сопряженные карбонильные соединения, способные к обратимой реакции енолизации. Из рассмотренных соединений – лучшие показатели у полиимидов, содержащих карбонильные группы. Но, несмотря на большой прогресс в данной области, разработка органических катодов находится на начальной стадии исследования, т.к. не до конца изучены механизмы литирования-делитирования и не удается получить всю емкость из этих материалов. Работа таких электродов напрямую зависит от состава электролита. Очень трудно получить органический катодный материал, который не растворялся бы в органическом растворителе. Использование водного электролита сильно ограничивает область рабочих потенциалов и невозможность использования самого высокоемкого литиевого противоэлектрода. Поэтому поиск новых составов электролитов для Li-органических аккумуляторов необходим.

В последней части литературного обзора рассмотрены работы по созданию электролитов на основе нового класса растворителей – ионных жидкостей. Т.к. они представляют собой расплавы солей, они не имеют ничего общего с органическими растворителями и в них органические катоды растворяться не будут. Кроме того, они негорючи и могут обеспечить безопасность источникам тока с анодом из металлического лития. Самыми многообещающими ионными жидкостями являются тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия и тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия, которые имеют компромиссные характеристики по проводимости и электрохимической стабильности –  $1.2 \cdot 10^{-2}$  См/см и 4.3 В и  $4 \cdot 10^{-3}$  См/см и 4.75 В, соответственно. Именно они были выбраны в качестве компонентов электролитов для создания полимерных электролитов.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

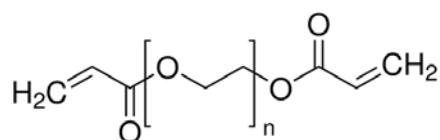
### 2.1. Компоненты электролитов и электродов

В работе использовали следующие вещества:

1. Диакрилат полиэтиленгликоля;
2. Соли лития: LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>;
3. Ионные жидкости: тетрафторборат 1- этил-3-метилимидазолия, тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия;
4. Органические растворители: пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диметилкарбонат, диэтилкарбонат, метилэтилкарбонат, γ-бутиrolактон, метилпропионат, N-метилпирролидон;
5. Краун-эфир: 15-краун-5;
6. Радикальный инициатор: перекись бензоила;
7. Металлы: Li-фольга, Al-фольга, Cu -фольга;
8. Компоненты катодов: фторуглерод CF<sub>x</sub>, токопроводящая сажа, поливинилиденфторид, полииimid.

Поверхность металлического лития очень чувствительна к влаге и кислороду воздуха. Поэтому для получения надежных и воспроизводимых результатов все компоненты электролита подвергались тщательной осушке и очистке.

Диакрилат полиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ) («Aldrich»):

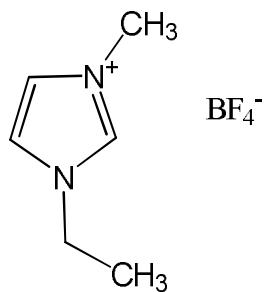


имел следующие характеристики: M<sub>n</sub> = 575; t<sub>пл</sub> = -10 °C; t<sub>g</sub> = -73.5 °C; t<sub>кип</sub> = 104 °C; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1.114 – 1.124; η<sup>25</sup> = 57 мПа·с (25 °C); концентрация связей (C=C) = 4.6×10<sup>-3</sup> моль/г.

LiBF<sub>4</sub> («Aldrich»), степень чистоты 99.99%. Т<sub>пл</sub> = 296.5 °C.

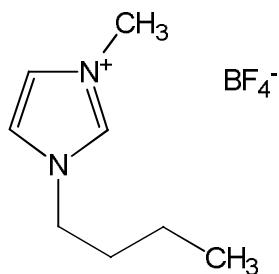
LiPF<sub>6</sub> использовали только в составе готовых электролитов.

Тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолий, EMIBF<sub>4</sub>(«Aldrich»):



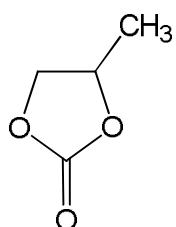
$t_{\text{пл}} = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{разл}} = 390 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 1.294 \text{ г/мл}$ , степень чистоты >97%.

Тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолий, BMIBF<sub>4</sub>(«Aldrich»):



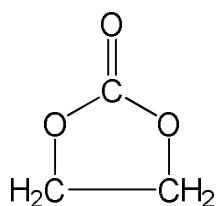
$t_{\text{пл}} = -82 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{разл}} = 305 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 1.21 \text{ г/мл}$ , степень чистоты >97%.

Пропиленкарбонат, ПК(«Aldrich»):



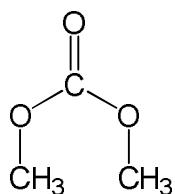
имел следующие характеристики: ММ = 102,  $t_{\text{пл}} = -70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta^{20} = 2.53 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , степень чистоты 99.7%, вода <0.005%.

Этиленкарбонат, ЭК(«Aldrich»):



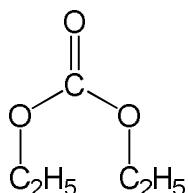
имел следующие характеристики: ММ = 88,  $t_{\text{пл}} = 36 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 248 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta^{40} = 1.86 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , степень чистоты 99%, вода <0.005%.

Диметилкарбонат, ДМК («Aldrich»):



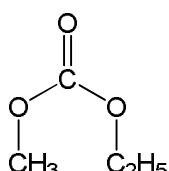
имел следующие характеристики: ММ = 90,  $t_{пл} = 4^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta^{20} = 0.59 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , степень чистоты 99%, вода <0.005%.

Диэтилкарбонат, ДЭК («Aldrich»):



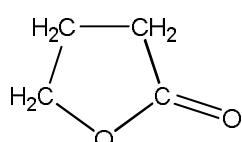
имел следующие характеристики: ММ = 118,  $t_{пл} = -43^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип} = 126^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta^{20} = 0.75 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , степень чистоты 99%, вода <0.005%.

Метилэтилкарбонат, МЭК («Aldrich»):



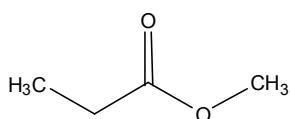
имел следующие характеристики: ММ = 104,  $t_{пл} = -55^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип} = 109^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta^{20} = 0.65 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , степень чистоты 99%, вода <0.005%.

Гамма-бутиrolактон, ГБЛ («Aldrich»):



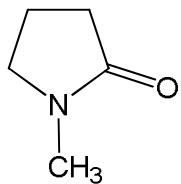
имел следующие характеристики: ММ = 86,  $t_{пл} = -43.5^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип} = 204^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta^{20} = 1.75 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , степень чистоты >99%, вода <0.005%.

Метилпропионат, МП («Aldrich»):



имел следующие характеристики: ММ = 88,  $t_{пл} = -87.5^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип} = 79.8^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta^{20} = 0.48 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , степень чистоты 99%, вода <0.005%.

N-метилпирролидон (НМП):



имел следующие характеристики: ММ = 99,  $t_{пл} = -23^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип} = 202^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta^{20} = 1.7 \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

Перекись бензоила (ПБ) («Aldrich») очищали перекристаллизацией из хлороформа с последующей осушкой при комнатной температуре сначала на воздухе, потом в вакууме.

Составы жидких органических электролитов, использованных в работе:

1. 1 M LiBF<sub>4</sub> в ГБЛ;
2. 1 M LiBF<sub>4</sub> в ЭК/ДМК (1:1 по массе);
3. 1 M LiBF<sub>4</sub> в ЭК/ДМК/МП (1:1:1 по массе);
4. 1 M LiBF<sub>4</sub> в ЭК/ДМК/МП/МЭК (1:1:1:2 по массе);
5. 1 M LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК /МЭК (1:1:3 по массе);
6. 1 M LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК/МП/МЭК (1:1:1:2 по массе);
7. 1 M LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1:1 по объему).

Составы №1-6 производства ЗАО «Экотех» (Черноголовка). Состав №7 - Aldrich, Германия.

Литий – фольга толщиной 1 мм производства ОАО «Литий-элемент», (Саратов). Все работы с литием проводили в аргоновом боксе MBraun (Германия).

Медь – фольга толщиной 15-20 мкм (MTI Corp., США), использовалась в качестве подложки и токовывода для литиевого анода.

Алюминий – фольга толщиной 20 мкм (MTI Corp., США), использовали в качестве подложки для катодов литий-органических аккумуляторов.

CF<sub>x</sub> – где x=0.8, порошкообразный фторированный углерод марки ИТГ-О-1, изготовленный в ОАО НИИЭИ (Россия) с содержанием фтора 63 мас.% с размером частиц менее 40 мкм.

Поливинилидендифторид (ПВДФ) марки HSV 900, Arkema, France:

$\left[ \text{CH}_2 - \text{CF}_2 \right]_x$  кристаллический полимер белого цвета с молекулярным весом выше 100 000. Плотность промышленного полимера 1.76 г/см<sup>3</sup>,  $t_{\text{пл}} = 171 \div 180^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{крист}} = 141 \div 151^\circ\text{C}$ ,  $t_g = -40^\circ\text{C}$ .

Ацетиленовая сажа марки Timcal Super C60 ( $S_{\text{уд}} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$ ), 60 мкм (MTI Corp., USA) – электронопроводящая добавка в катодный материал.

Полиимид NDI-HY был синтезирован в лаборатории функциональных материалов для электроники и медицины м.н.с. Мумятовым А.В. методом поликонденсации из диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и гидразина с использованием хинолина в качестве растворителя. Сырой продукт очищали с помощью экстракции с горячим пропиленкарбонатом в аппарате Сокслета в течение 6 дней. ИК-спектры с Фурье-преобразованием (рис. 2.1) регистрировали с помощью прибора Perkin Elmer Spectrum BX. Химический анализ (табл. 2.1) проводили на CHNS/O элементном анализаторе «Vario Micro cube» Elementar GmbH.

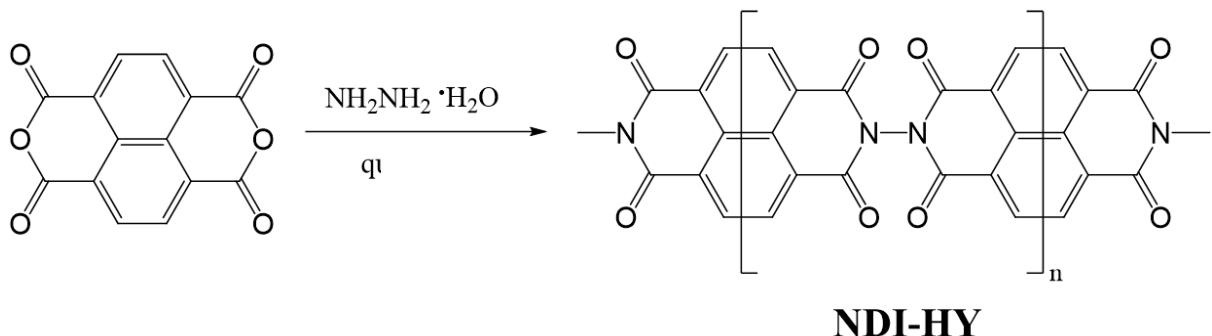


Схема 2.1. Синтез полиимида NDI-HY

Таблица 2.1. Элементный анализ NDI-HY-полиимида

	C, %	H, %	N, %
Рассчитанное	63.65	1.53	10.60
Найденное	63.37	1.61	10.42

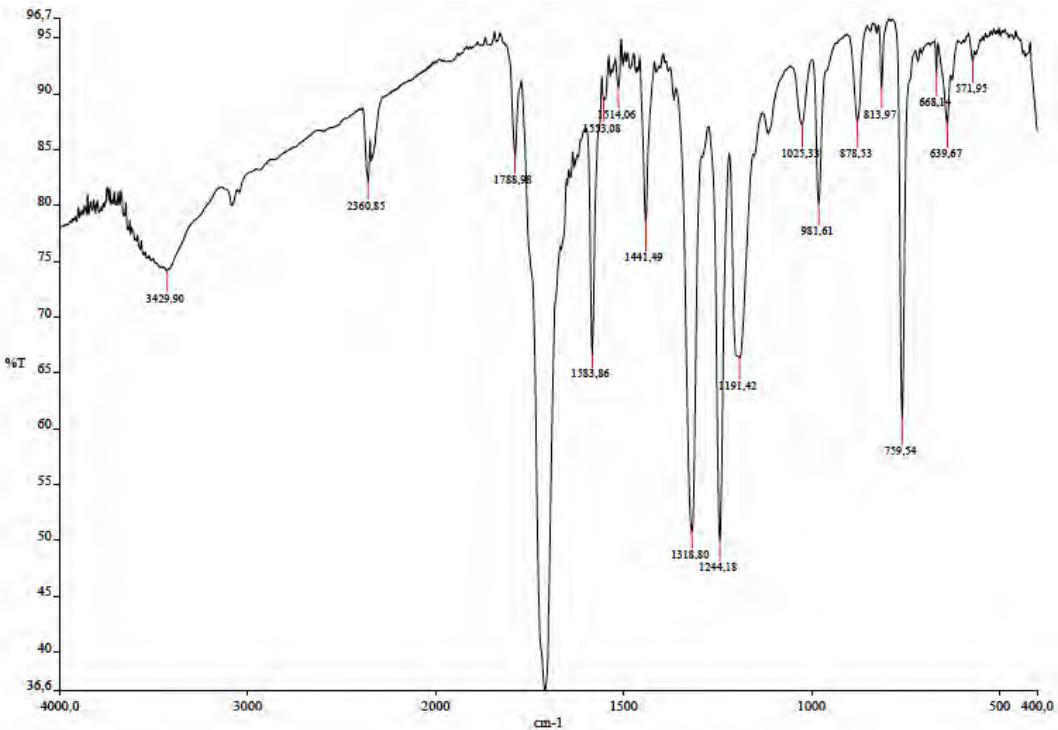


Рис 2.1. ИК-спектры с Фурье-преобразованием полииамида NDI-HY

Элементный анализ (табл. 2.1) и пики на ИК-спектрах (рис. 2.1) подтверждают структуру полииамида NDI-HY.

## 2.2. Методики приготовления электролитов и электродов

### *Методика сборки первичных элементов*

Пакетная сборка ячеек проводилась в перчаточном боксе MBraun (Германия), заполненном аргоном. В качестве катодного материала использовали готовые  $\text{CF}_x$ -катоды, напрессованные с двух сторон на Al-фольгу, изготовленные в ОАО «Научно-исследовательский институт электроугольных изделий» (г. Электроугли, Московская обл.), состава: фторуглерод 90%, технический углерод 7%, ПВДФ 3% с пористостью катодов 57-58% [143]. Двусторонний катод с рабочей поверхностью  $12 \text{ см}^2$  оборачивали микропористой трехслойной мембраной Celgard 2325 (Франция), используемой как сепаратор. Толщина катодного слоя составляла 190 мкм (в случае 1 М  $\text{LiPF}_6$  в ЭК/ДМК/МЭК

электролита,  $m_{\text{акт.}} = 0.293$  г) на Ti-подложке (20 мкм) и 290 мкм (в остальных случаях,  $m_{\text{акт.}} = 0.375$  г) на Al-подложке (110 мкм).

В качестве анода использовали литиевую фольгу, раскатанную на вальцах до толщины 250 мкм, которой обворачивали катод, запаянный в сепаратор, с 2-х сторон. В качестве токосъема использовали полоску медной фольги 5×100 мм. Электроды помещали в пакет из ламинированной алюминиевой фольги и после заливки электролита запаивались в вакуумном упаковщике HENKELMAN Mini Jumbo (Голландия).

### *Методика сборки литий-органических аккумуляторов*

#### Изготовление литиевых анодов

Из медной фольги вырезали пластину размером 2.5×2.5 см с токовыводом длиной 5 см. (рис. 2.2). На токоотвод нанизывали полимерную термоленту.



Рис. 2.2. Образец анодного токового коллектора из медной фольги с нанизанной термолентой

Литиевую фольгу прокатывали в перчаточном боксе, заполненном аргоном, на вальцах до толщины ~ 20 мкм. Затем отрезали необходимый кусок фольги и накатывали на вальцах на медную фольгу.

#### Изготовление катодов

Соотношение компонентов катодной массы полииimid : сажа : ПВДФ 40:40:20 мас.% было выбрано как оптимальное из исследования [88].

В бюксе готовили раствор ПВДФ в N-метилпирролидоне, из расчета 2.5 мл растворителя на 1 г катодного материала, перемешивая смесь при 60 °C на

магнитной мешалке до полного растворения полимера. В бюкс с полученным раствором ПВДФ в НМП засыпали смесь полимерного органического материала и проводящей сажи. Смесь перемешивали гомогенизатором (Isolab, Germany) на подходящей скорости в течение 60-90 мин до образования однородной массы. Для равномерного распределения компонентов катодной массы в объеме растворителя использовали УЗ-гомогенизатор SONOPLUS фирмы «BANDELIN».

Токовый коллектор для катода изготавливали методом, аналогичным аноду, из алюминиевой фольги ( $d = 20$  мкм). Поверхность алюминиевой пластины обезжиривали спиртом и толуолом.

После тщательного перемешивания катодную массу наносили на алюминиевую подложку методом Doctor Blade последовательно в два слоя, дождавшись видимого испарения растворителя под лампой накаливания. Затем катоды прессовали на вальцах. Прессованные катоды сушили в вакуумном шкафу в течение 20 ч при температуре 120 °С для удаления растворителя НМП.

Массу активного слоя на катодах определяли по разнице масс до и после нанесения активной массы на токовые коллекторы. Микрофотография поверхности полииimidного катода представлена на рис. 2.3.

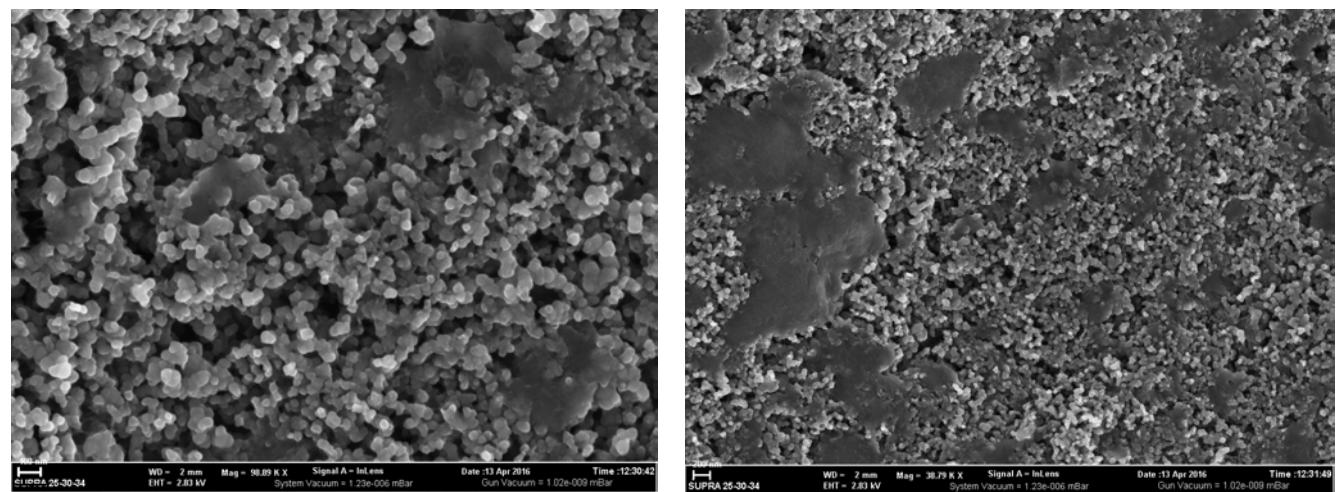


Рис. 2.3. Микрофотография поверхности катода: размер деления а) 100 нм; б) 200 нм. Сканирующий автоэмиссионный электронный микроскоп ZEISS LEO SUPRA 25

На токовывод готового катода нанизывали полоску термопленты (аналогично медному коллектору, рис. 2.2) для лучшей герметизации ламинированного пакета при сварке.

#### Сборка прототипа литиевого аккумулятора

Катодные заготовки запаивали в тройной сепаратор (полипропилен/полиэтилен/полипропилен) фирмы Celgard по размеру катода как показано на рис. 2.4.



Рис. 2.4. Образец катода с нанизанной термопленкой, запаянной в полиолефиновый сепаратор

В боксе катод с сепаратором и литиевый анод (рис. 2.5) запаивали в пакет из ламинированного алюминия с трех сторон с помощью вакуумного упаковщика Mini Jumbo (Henkelman, Голландия).

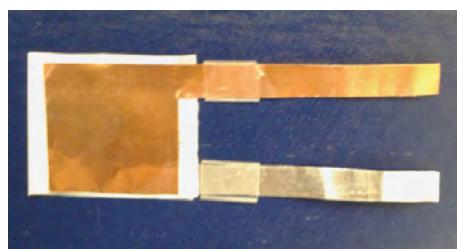


Рис. 2.5. Расположение катода и анода

Далее сепаратор и катод пропитывали электролитом состава 1M LiPF<sub>6</sub> ЭК/ДМК (1:1) ( $V_{эл-та}=180$  мкл) и запаивали четвертую сторону на вакуумном упаковщике (время вакуумирования 99 сек, время запайки 4 с). В итоге получилась ячейка, изображенная на рис. 2.6. В случае полимерного электролита полиолефиновый сепаратор не использовался. Тонкопленочный полимерный электролит помещался между катодом и литиевым анодом, и пакет запаивался.



Рис. 2.6. Конечный вид ячейки в ламинированном пакете

### *Методика синтеза полимерных электролитов*

Синтез новых сетчатых полимерных электролитов (ПЭ) проводили реакцией радикальной полимеризации в среде ионной жидкости в присутствии инициатора перекиси бензоила (1 мас.%). Содержание соли LiBF<sub>4</sub> во всех образцах ~ 1 моль (8 мас.%).

Особенности синтеза полимерных электролитов состава ДАк-ПЭГ – LiBF<sub>4</sub> в присутствии ионной жидкости были исследованы ранее в работе [144]. Полимеризацию проводили при 80 °C в течение 3-х ч. В итоге были получены прозрачные пленки толщиной  $d = 0.2\text{--}0.3$  мм.

Толщину пленок измеряли с помощью цифрового микрометра МК Ц25 с погрешностью 0.0004 см.

## **2.3. Методы физико-химических исследований**

### **2.3.1. Физико-химические методы исследования электролитов и электродов**

Исследование электролитов **методом дифференциальной сканирующей калориметрии** (ДСК) проводили на приборе DSC 822e Mettler-Toledo (Швейцария) с программным пакетом Star с первоначальным охлаждением образца до -150 °C жидким азотом, и дальнейшим нагревом со скоростью 5 град/мин.

**Масс-спектры** растворов электролитов и исходных компонентов, а также анализ фрагментов полиимидного катода в растворе электролита после циклирования Li-органического аккумулятора снимали на жидкостном хромато-

масс спектрометре LCMS 20-20 (Shimadzu, Япония). Тип ионизации – электроспрей (ESI). Масс анализатор квадрупольный (Q). Диапазон измеряемых массовых чисел от 10 до 2000 m/z. Разрешение масс анализатора (FWHM) равно 0.6. Стандартный элюент - ацетонитрил.

Изучение температурной зависимости проводимости полимерных электролитов в интервале от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $60^{\circ}\text{C}$  проводили с использованием криотермостата ТЖ-ТС-01 (Россия), в интервале от  $60^{\circ}\text{C}$  до  $120^{\circ}\text{C}$  – масляного термостата TLW U8 (Германия). Каждую серию образцов снимали в течение двух дней. Образцы перед измерением выдерживали при каждой температуре не менее 1 ч.

**Коэффициенты самодиффузии (КСД)** на ядрах  ${}^7\text{Li}$  были измерены методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) на спектрометре Avance-III–400 MHz (фирмы «Bruker») с блоком импульсного градиента diff 60, позволяющего получать градиенты с максимальной амплитудой до 30 Тл/м. Все измерения проводили на частоте 376.5 МГц при комнатной температуре ( $24 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ). При проведении экспериментов использовали последовательность «стимулированное эхо», представленную на рис. 2.7. Длина градиентного импульса составляла  $\delta = 1\text{-}2$  мс, времена диффузии варьировали в интервале  $t_d = \Delta - \delta/3$ : 10 – 100 мс.

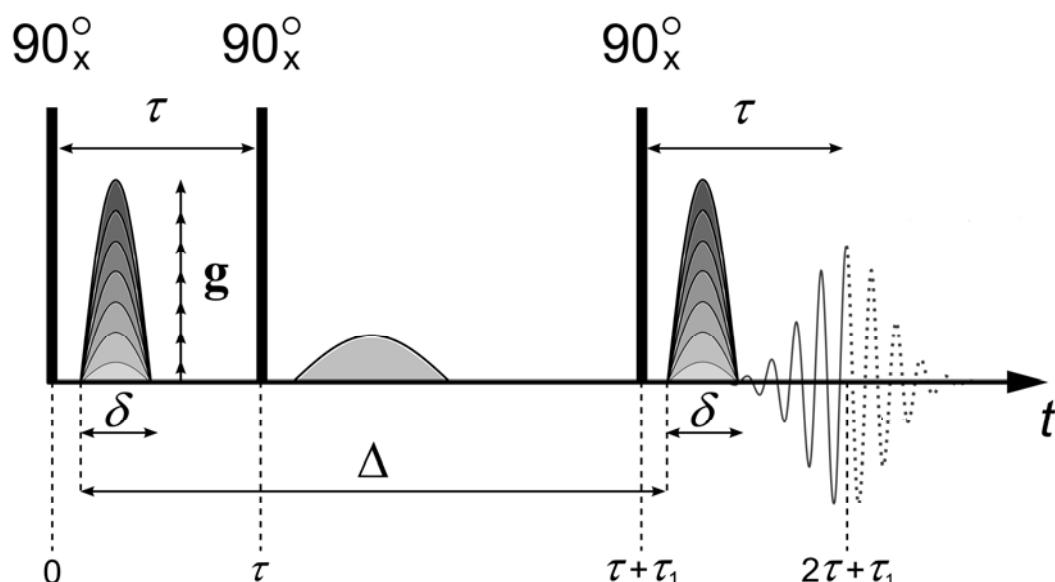


Рис. 2.7. Последовательность «стимулированное эхо» для определения КСД

Для сопоставления данных по самодиффузии лития с экспериментальными результатами по ионной проводимости был проведен расчет проводимости  $\sigma_{\text{nmr}}$ , исходя из соотношения (1), полученного на основании уравнения Нернста-Эйнштейна:

$$\sigma_{\text{nmr}} = (Ne^2/kT) D_{\text{Li}^+} \quad (\text{См}/\text{см}), \quad (1)$$

где  $N$  - количество атомов  ${}^7\text{Li}$  на единицу объема,  $e$  - элементарный заряд электрона,  $k$  - константа Больцмана,  $T$  - абсолютная температура,  $D_{\text{Li}^+}$  - коэффициент самодиффузии лития.

**УФ-спектроскопия.** Фрагменты полиимидного катода, полученные при экстракции раствором ЭК/ДМК (1:1), анализировали с помощью УФ-спектров на приборе Avantes AvaLight-DHS (Нидерланды).

### 2.3.2. Электрохимические методы исследования

#### *Метод спектроскопии электрохимического импеданса*

Проводимость полимерных электролитов изучали с помощью спектроскопии электрохимического импеданса на приборе «Impedance meter Z2000» фирмы Элинс (Россия) (интервал частот 350 кГц - 1 Гц). Амплитуда накладываемого синусоидального возмущения составляла 10 мВ. Для измерения импеданса использовали симметричные ячейки с блокирующими электродами из нержавеющей стали (НС) (рис. 2.8).

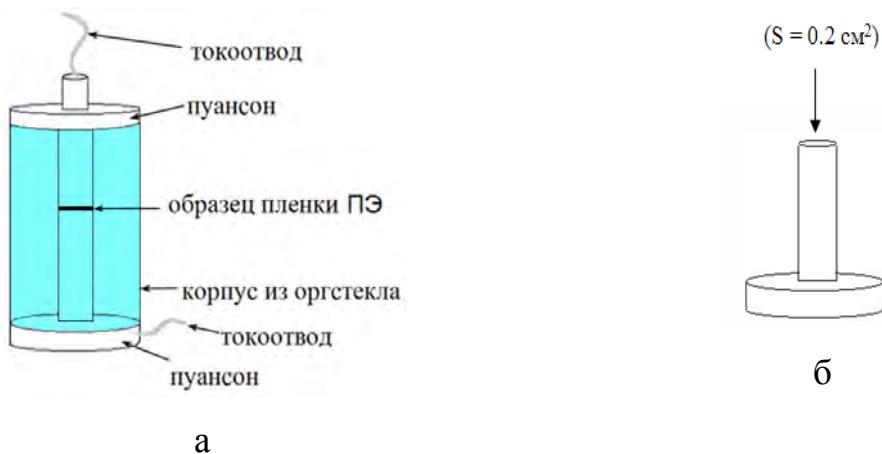


Рис. 2.8. Двухэлектродная ячейка с электродами: а) из нержавеющей стали,

б) пуансон

Для электрохимических ячеек НС/ПЭ/НС годограф имеет вид прямой линии (рис. 2.9), которой соответствует эквивалентная схема 2.2. Параметры эквивалентной схемы рассчитывали по программе ZView2.

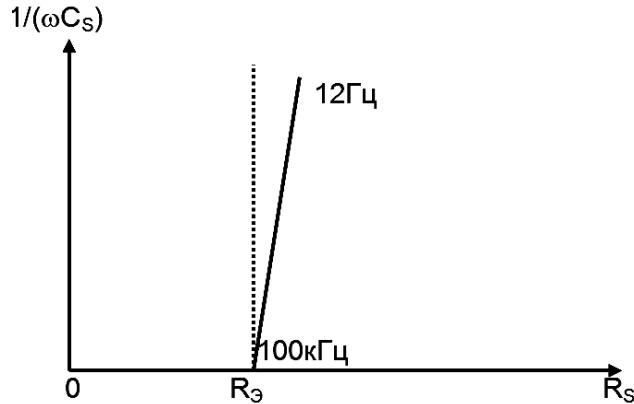


Рис. 2.9. Годограф импеданса симметричной ячейки НС/электролит/НС, где  $R_s$  – сопротивление,  $C_s$  – емкость,  $\omega$  – круговая частота

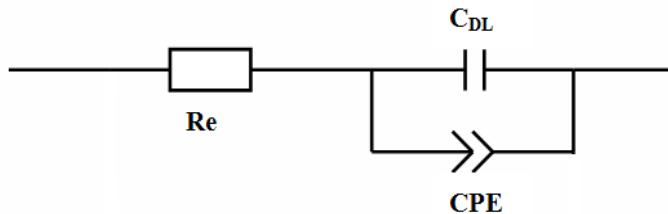


Схема 2.2. Эквивалентная схема ячейки НС/ПЭ/НС, где  $Re$  – сопротивление электролита;  $C_{DL}$  – емкость двойного слоя;  $CPE$  – элемент постоянного угла сдвига фаз

Элементы  $C_{DL}$  и  $CPE$  характеризуют зарядение двойного слоя на границе электрод/электролит, где  $Z_{CPE} = A j \omega^p$ , где  $j = (-l)^{1/2}$ .

Удельную проводимость электролита ( $\sigma_{y\partial}$ ) определяли по уравнению:

$$\sigma_{y\partial} = l/R_s \cdot S \quad (\text{См}/\text{см}), \quad (2)$$

где  $R_s$  – сопротивление электролита;  $l$  – толщина электролита;  $S$  - поверхность контакта ионного и электронного проводников.

Эффективную энергию активации ионной проводимости полимерного электролита рассчитывали по двум уравнениям, исходя из вида зависимости  $\lg \sigma_{y\partial}$

от  $1000/T$ . В случае прямолинейной зависимости использовали уравнение Аррениуса:

$$\sigma_{y\partial} = Ae^{-E_a/RT} \quad (\text{См}/\text{см}). \quad (3)$$

В случае непрямолинейной зависимости  $\lg\sigma_{y\partial}$  от  $1000/T$  энергию активации ионной проводимости полимерного электролита рассчитывали, исходя из уравнения Фогеля-Таммана-Фултчера (ФТФ):

$$\sigma_{y\partial} = \frac{A}{T^{\frac{1}{2}}} e^{-E_a/R(T-T_0)} \quad (\text{См}/\text{см}), \quad (4)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель (константа),  $E_a$  – эффективная энергия активации,  $T$  – температура в градусах Кельвина,  $T_0$  – это температура, зависящая от температуры стеклования. Согласно конфигурационной модели энтропии Гиббса,  $T_0$  рассматривается как температура ниже на 50 К, чем измеренная  $T_g$ . В области стеклования молекулярная подвижность систем резко падает, и в стеклообразном состоянии наследуется и фиксируется структура жидкости вблизи температуры стеклования. При повышении температуры вследствие медленных релаксационных процессов остаются области, сохраняющие не полностью размороженные структуры, характерные для стеклообразного состояния. Только при повышении температуры выше  $T_g$  на 50 К система полностью выходит из стеклообразного состояния и превращается в хорошо подвижное высокоэластическое состояние. С учетом вышесказанного ФТФ-уравнение принимает следующий вид:

$$\sigma_{y\partial} = \frac{A}{T^{\frac{1}{2}}} e^{-E_a/R(T-T_g+50)} \quad (\text{См}/\text{см}). \quad (5)$$

Таким образом, по данному виду ФТФ-уравнения (уравнение (5)) и проводились расчеты.

**Вольт-амперные характеристики (ВАХ)** электрохимических ячеек Li/CF<sub>x</sub> снимали в гальваностатическом режиме на потенциостате «Potentiostat P-8» (Элинс, Россия). Напряжение ячейки измеряли в гальваностатическом режиме с

шагом 0.5 мА в течение 20 с. Времени было достаточно для стабилизации напряжения. По полученным значениям строили вольт-амперную характеристику.

**Разрядные характеристики** ячеек Li/CF<sub>x</sub> снимали при скорости разряда С/100, достигаемой при подключении постоянной нагрузки 910 Ом. Для низкотемпературных измерений ячейки помещали в сосуд из кварцевого стекла, находящийся в сосуде Дьюара со смесью этанол-вода (1:1) при использовании жидкого азота для охлаждения. Температуру (-50 °C) контролировали термометром для низкотемпературных измерений. На ночь ячейку оставляли в сосуде Дьюара, температура при этом поднималась до -15 °C. Контакты ячейки подсоединялись к потенциостату, и измерения проводились только после установления температуры -50 °C и выдержке в течение часа.

**Электрохимические характеристики Li-органических аккумуляторов** измеряли на потенциостате «Potentiostat P30» (Элинс, Россия) и Battery testing system BTS-5V10mA (Neware Technology Ltd., Китай) путем измерения циклической вольтамперометрии (ЦВА) и заряд-разрядного циклирования в диапазоне 1.7-3.5 В при различных скоростях тока (от 0.1С до 2С). Скорость тока заряда/разряда (С) рассчитывали из теоретического значения удельной емкости (С<sub>теор</sub>) с учетом массы активного слоя на электроде.

$$C/n = (C_{\text{теор}} * m_{\text{акт}})/n \quad (\text{мА}). \quad (6)$$

Теоретическую удельную (С<sub>теор</sub>) емкость органического материала можно рассчитать по следующей формуле:

$$C_{\text{теор}} = \frac{n(Li^+) \cdot F}{M \cdot 3.6} \quad (\text{мАч/г}), \quad (7)$$

где М – молекулярная масса, F – число Фарадея, n – количество ионов Li<sup>+</sup> участвующих в редокс процессе.

### 2.3.3. Используемые квантово-химические методы

Для лучшего понимания процессов, происходящих в электролитах и на границе Li-электрод/электролит, а также во время литирования-делитирования

органического катодного материала, в диссертации применены квантово-химические методы исследования.

Адекватные молекулярные модели исследуемых систем содержат большое число атомов, поэтому был выбран метод функционала плотности (МФП), который за оптимальное время позволяет рассчитать энергию, частоты и другие необходимые характеристики с достаточной точностью. Этот метод основан на строгом выводе молекулярных систем о том, что электронная плотность  $\rho(\vec{r})$  основного состояния системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале  $V_{\text{ex}}(\vec{r})$  (обычно это суммарный кулоновский потенциал ядер) однозначно определяет энергию этой системы. Это приводит к упрощению задачи по сравнению с уравнением Шредингера для волновой функции, но требует использования приближенных выражений для неизвестного функционала для нахождения энергии системы по ее электронной плотности.

В данной работе используется хорошо зарекомендовавший себя неэмпирический функционал Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [145]. Кроме того, использована процедура псевдопотенциала, при которой рассчитываются изменения только валентных оболочек атомов, так как известно, что большинство физических свойств системы зависит именно от поведения валентных электронов. Так как в методе псевдопотенциала основные (внутренние) электроны явно не учитываются, то это позволяет заметно сократить размерность задачи.

В работе использовали псевдопотенциал Stevens-Bash-Krauss (SBK) [146] и расширенный базис H [6s2p/2s1p], Li, [10s7p3d/4s3p1d], B, C, O, F [10s7p3d/3s2p1d] для валентных оболочек. В рамках этого подхода выполнено квантово-химическое моделирование строения комплексов ионов  $\text{Li}^+$  с 15-краун-5 и 4 молекулами ЭК, процесса диффузии ионов  $\text{Li}^+$  в полость 15-краун-5, а также присоединения атомов Li к олигомерным молекулярным структурам, моделирующим полиимидный органический материал. Все расчеты проводились с использованием программного обеспечения «ПРИРОДА» [147] на Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН, расположенном в Президиуме РАН (Москва).

## ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПЕРВИЧНЫХ ЛИТИЙ-ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА И ИХ РАБОТОСПОСОБНОСТЬ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Целью данного исследования является разработка новых составов электролитных систем на основе различных солей лития ( $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiPF}_6$ ) и ряда аprotонных растворителей (ЭК, ДМК, МЭК, МП), способных обеспечить работу первичного источника тока  $\text{Li}/\text{CF}_x$  при низких температурах вплоть до  $-50^{\circ}\text{C}$ . В качестве основного компонента электролита был выбран ЭК. Для улучшения работоспособности электрохимической системы при низких температурах мы использовали тройные и четверные смеси из ЭК с ДМК ( $t_{\text{пл}} = 4^{\circ}\text{C}$ ), МП ( $t_{\text{пл}} = -87.5^{\circ}\text{C}$ ) и МЭК ( $t_{\text{пл}} = -55^{\circ}\text{C}$ ). В качестве добавки, улучшающей ионную сольватацию, работоспособность электрохимической системы при низких температурах и подавляющей побочные реакции разложения растворителей мы использовали 15-краун-5 в количестве 2 об.%.

Были исследованы следующие составы аprotонных электролитов (табл.3.1).

Таблица 3.1. Составы исследуемых электролитов

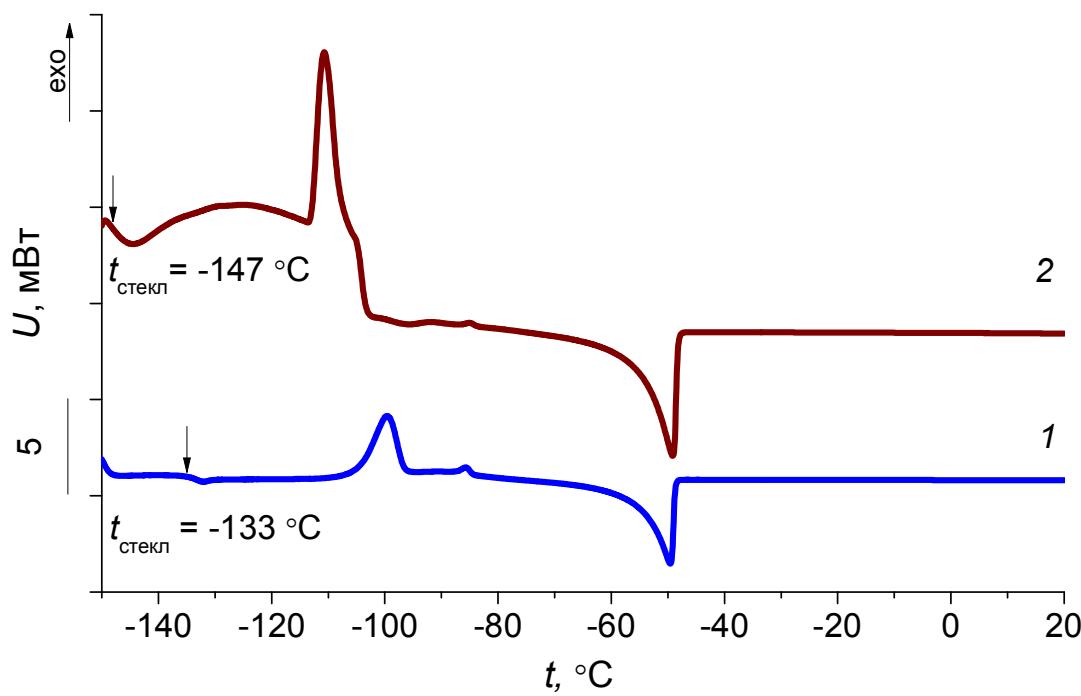
№ эл-та	Соль электролита, 1 М	Растворитель, мас. отношение	15-краун-5, 2 об.%
1	$\text{LiBF}_4$	ГБЛ	
2		ГБЛ	+
3		ЭК / ДМК (1:1)	
4		ЭК / ДМК (1:1)	+
5		ЭК / ДМК / МП (1:1:1)	
6		ЭК / ДМК / МП (1:1:1)	+
7		ЭК / ДМК / МП / МЭК (1:1:1:2)	
8		ЭК / ДМК / МП / МЭК (1:1:1:2)	+
9	$\text{LiPF}_6$	ЭК / ДМК / МЭК (1:1:3)	
10		ЭК / ДМК / МЭК (1:1:3)	+
11		ЭК / ДМК / МП / МЭК (1:1:1:2)	
12		ЭК / ДМК / МП / МЭК (1:1:1:2)	+

### 3.1. Физико-химические характеристики электролитных систем

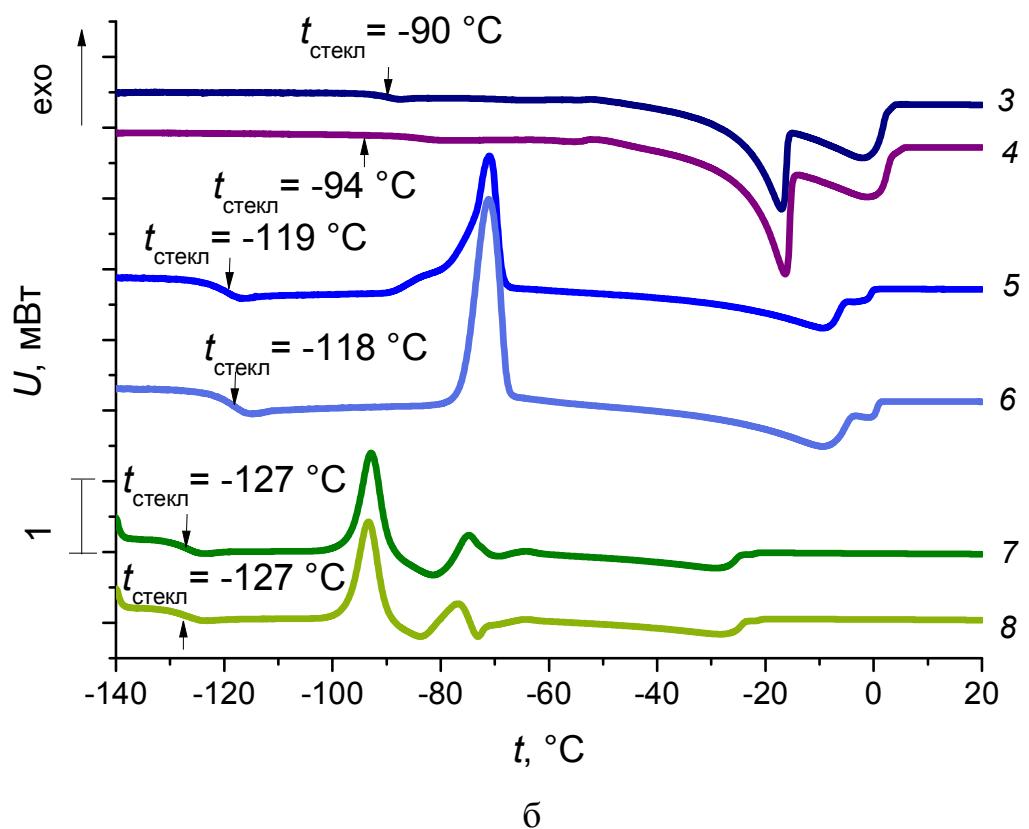
ДСК-диаграммы всех электролитов были изучены с целью определения границы рабочих температур. На рис. 3.1 приведены ДСК-диаграммы традиционного состава 1M LiBF<sub>4</sub> в ГБЛ (рис. 3.1а) и новых составов электролитов на основе соли LiBF<sub>4</sub> (3.1б) и на основе соли LiPF<sub>6</sub> (3.1в), предложенных для системы Li/CF<sub>x</sub>.

Из рис. 3.1а видно, что для электролитов на основе ГБЛ наблюдаются явно выраженные пики кристаллизации и плавления. При -49 °C электролит замерзает и становится непроводящим.

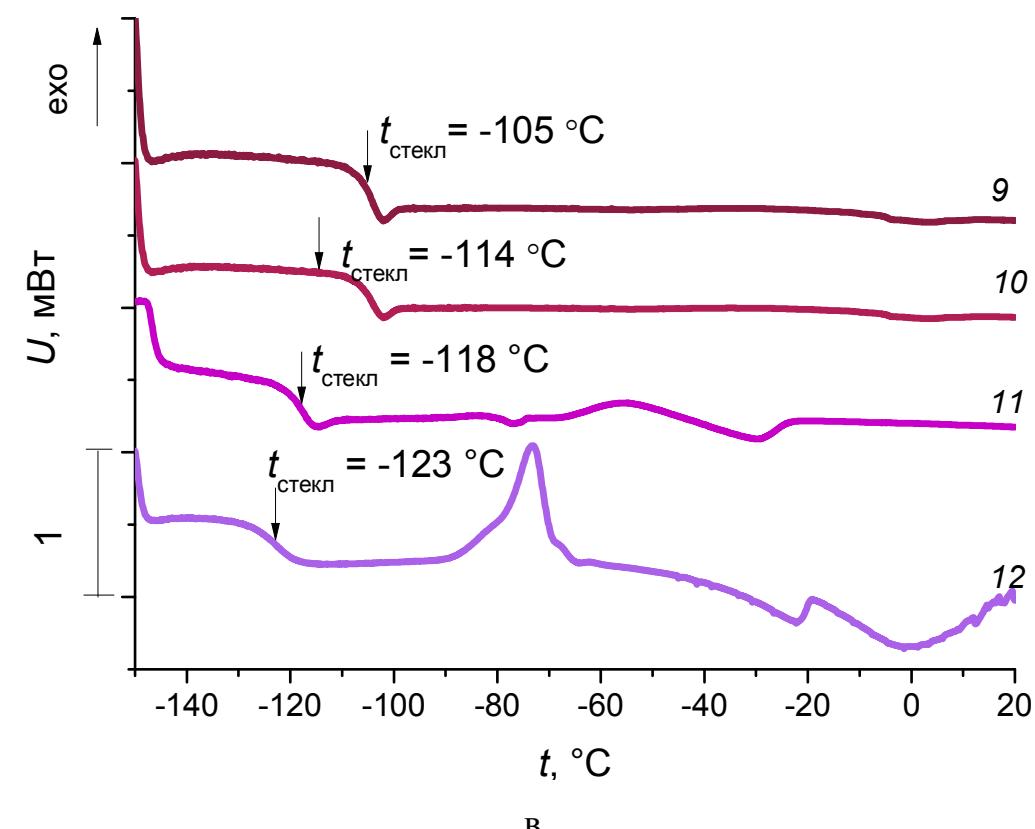
На ДСК-диаграммах (рис. 3.1б) видно, что у двойного состава № 3-4 в районе от -40 до 0 °C также наблюдаются пики плавления, что может негативно сказаться на работе источника тока. Эти же пики в меньшей степени проявляются у состава № 5 и 6 и с некоторым смещением у составов № 7 и 8. Пик кристаллизации чистого метилпропионата виден у составов 5–6, а у составов 7 и 8 он смещается в область более низких температур (-95 °C).



а



б



в

Рис. 3.1. ДСК-диаграммы электролитов: (а) – 1М LiBF<sub>4</sub> в ГБЛ; (б) – остальных электролитов на основе соли LiBF<sub>4</sub>; (в) - на основе соли LiPF<sub>6</sub>. У кривых - номера составов (табл. 3.1)

Только трехкомпонентный состав ЭК/ДМК/МЭК (рис. 3.1в) не имеет пиков 1-го рода и с точки зрения фазового состояния является наилучшей кандидатурой для электролита низкотемпературного источника тока.

### 3.2. Исследование влияния состава электролита на электрохимические характеристики системы $\text{Li}/\text{CF}_x$

Для изучения влияния добавок краун-эфира в электролит на работоспособность  $\text{Li}/\text{CF}_x$ -системы при низких температурах была собрана серия литиевых элементов с четырьмя составами электролитов: № 1, 2, 9, 10. Составы 9, 10 были выбраны нами как лучшие по диапазону рабочих температур и для сравнения с ними мы взяли традиционный состав (1 и 2). Было измерено напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) и ток короткого замыкания ( $I_{\text{KZ}}$ ) при комнатной температуре и  $-50^{\circ}\text{C}$ . Результаты представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Электрохимические характеристики элементов  $\text{Li}/\text{CF}_x$  с органическими электролитами составов 1, 2, 9, 10

№ эл-та	Состав электролита	НРЦ, В $20^{\circ}\text{C}$	$I_{\text{KZ}},$ мА/см $^2$ $20^{\circ}\text{C}$	НРЦ, В $-50^{\circ}\text{C}$	$I_{\text{KZ}},$ мА/см $^2$ $-50^{\circ}\text{C}$
1	1 M $\text{LiBF}_4$ в ГБЛ	3.4	32	3.1	0.04
2	1 M $\text{LiBF}_4$ в ГБЛ + 15-краун-5	3.4	48	3.2	13
9	1 M $\text{LiPF}_6$ в ЭК/ДМК/МЭК (1:1:3)	3.3	152	2.5	35
10	1 M $\text{LiPF}_6$ в ЭК/ДМК/МЭК (1:1:3) + 15-краун-5	3.8	172	2.7	68

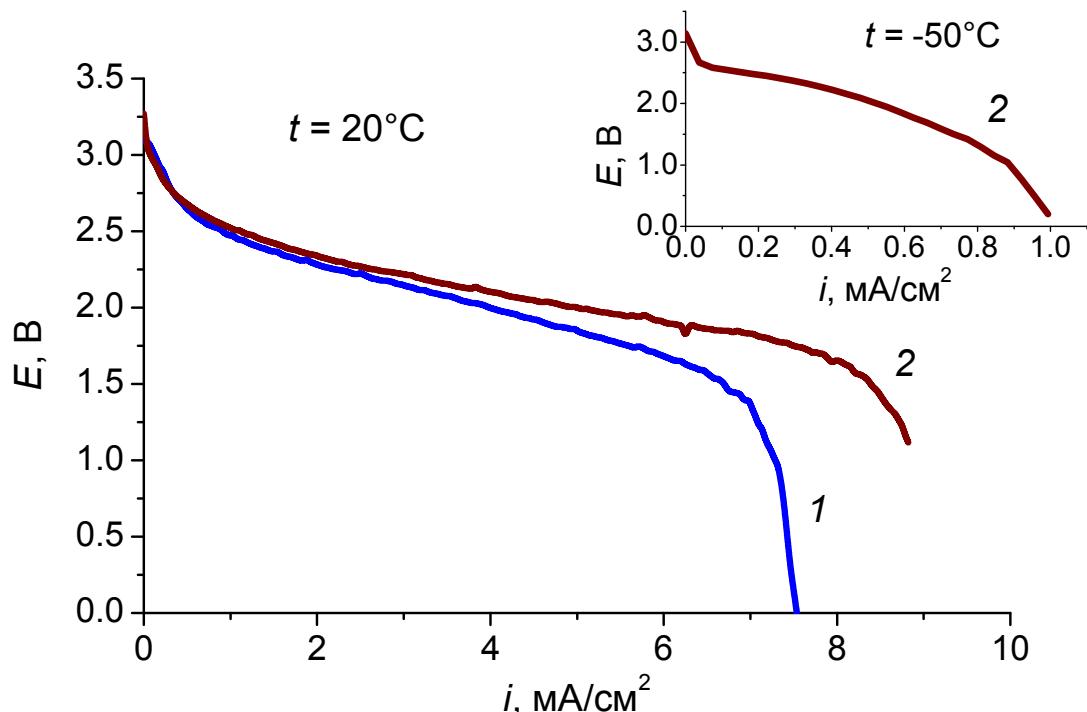
Из табл. 3.2 видно, что добавка краун-эфира увеличивает ток  $I_{\text{KZ}}$  во всех случаях. Особенно ощутим эффект добавки 15-краун-5 при низких температурах. Понижение температуры стеклования электролита на  $14^{\circ}\text{C}$  при добавке краун-эфира дает возможность ячейке работать при  $-50^{\circ}\text{C}$ , которая без данной добавки «выходит из строя».

Вольтамперные характеристики всех ячеек при комнатной температуре и при  $-50^{\circ}\text{C}$  представлены на рис. 3.2. Из рис. 3.2а видно, что при добавлении 15-

краун-5 в традиционный электролит состава 1M LiBF<sub>4</sub> в ГБЛ плато на ВАХ при комнатной температуре увеличивается на 20%, что говорит о положительном влиянии данной добавки. При -50 °C электролит без 15-краун-5 замерзает, а с добавкой продолжает работать, о чем свидетельствует снятая ВАХ для состава №2.

Из рис. 3.2б видно, что для электролитов на основе LiBF<sub>4</sub> при комнатной температуре ВАХ лучше всех у состава №3, а хуже всего – у состава №8, в то время как при -50 °C именно состав №8 имеет лучшие вольт-амперные характеристики. Здесь эффект 15-краун-5 при 20 °C не проявляется, что можно объяснить отличием в сольватационных эффектах по отношению к Li<sup>+</sup> чистого ГБЛ и смесевых карбонатных растворителей и МП.

При рассмотрении электролитов на основе LiPF<sub>6</sub> (рис. 3.2в) положительный эффект 15-краун-5 проявляется в обоих составах, причем как при комнатной температуре, так и при -50 °C. Лучшим составом является №10. Здесь следует отметить, что все исследуемые составы на основе LiPF<sub>6</sub> работоспособны при -50 °C, в отличие от составов на основе LiBF<sub>4</sub>. Это согласуется с литературными данными [31].



a

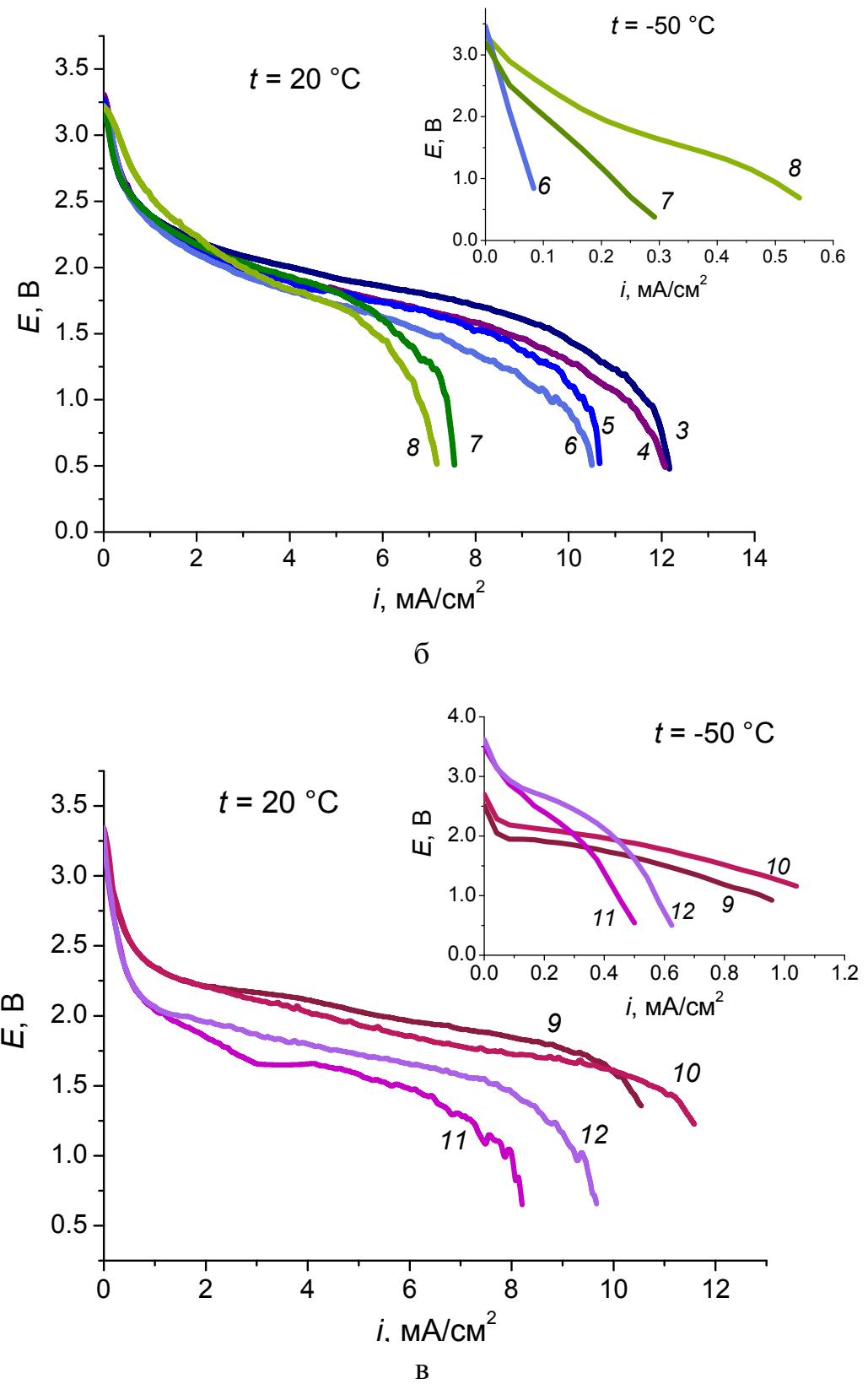
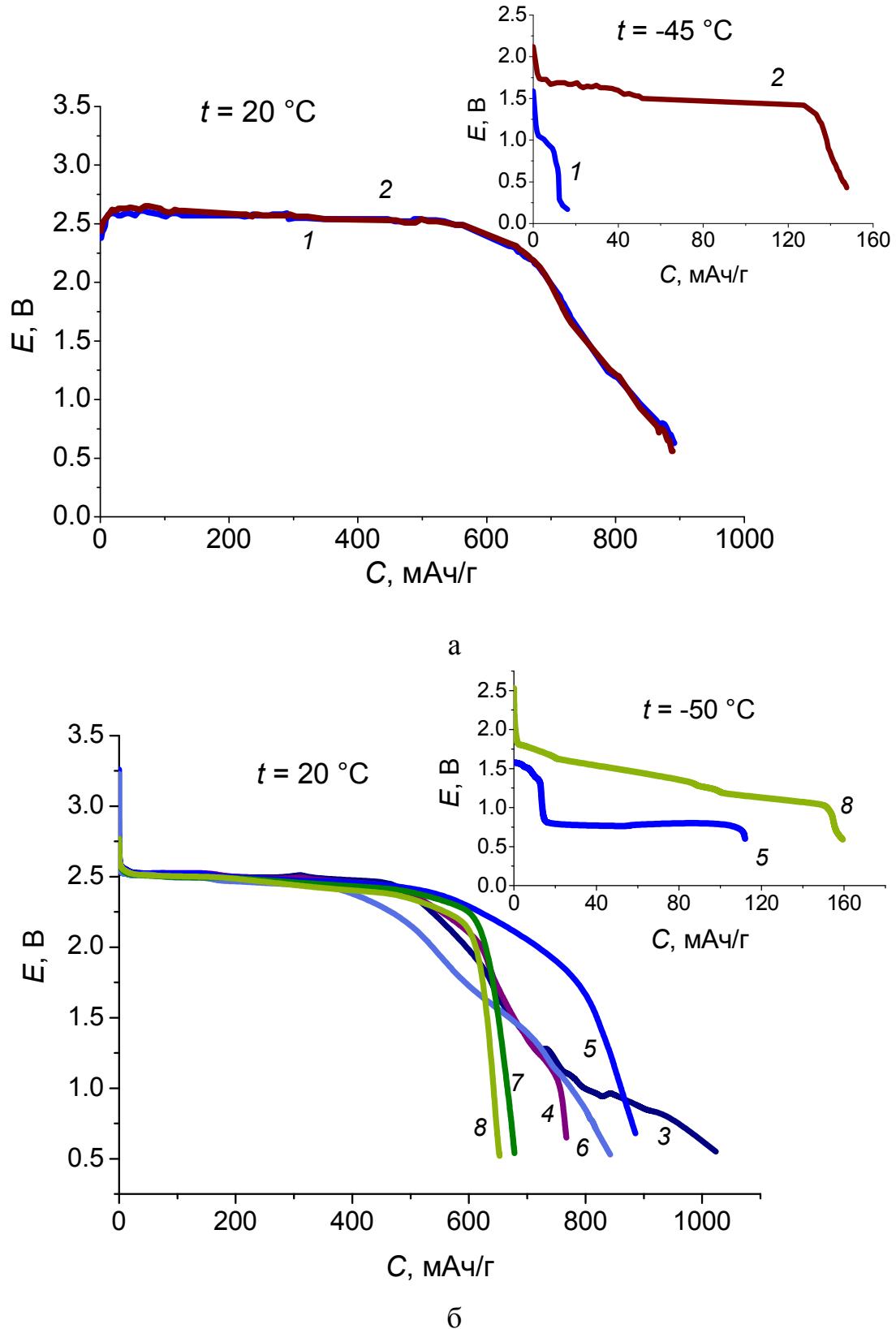
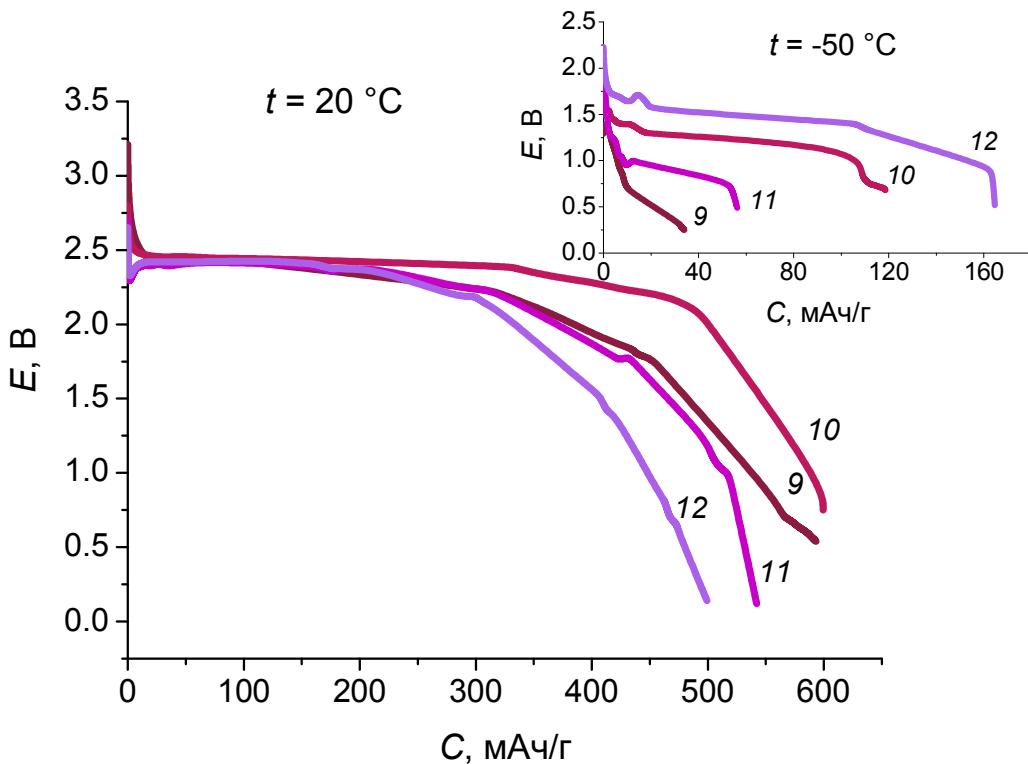


Рис. 3.2. Вольтамперные характеристики системы  $\text{Li}/\text{CF}_x$  при разных температурах с: (а) – традиционным электролитом 1М  $\text{LiBF}_4$  в ГБЛ и новыми составами электролитов (б) - на основе  $\text{LiBF}_4$ , (в) - на основе соли  $\text{LiPF}_6$ . У кривых – номера электролитов (табл. 3.1)

Следующим этапом работы явилось изучение влияния состава электролита на разрядную характеристику  $\text{CF}_x$ -катода при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  традиционный электролит на основе ГБЛ замерзает (рис. 3.1а), поэтому для него разряд проводили при  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Результаты испытаний представлены на рис. 3.3.



б



в

Рис. 3.3. Разрядные характеристики системы  $\text{Li}/\text{CF}_x$  при разных температурах:  
 (а) – традиционный электролит; (б) - на основе соли  $\text{LiBF}_4$ ; (в) - на основе соли  $\text{LiPF}_6$ . У кривых – номера электролитов (табл. 3.1). Скорость разряда  $C/100$

Из рис. 3.3а видно, что при комнатной температуре в случае традиционного электролита 1 М  $\text{LiBF}_4$  в ГБЛ удельная емкость составляет 900 мАч/г (при достижении 0.5 В), что в полтора раза выше, чем 600 мАч/г (при достижении 0.5 В) для 1 М  $\text{LiPF}_6$  в ЭК/ДМК/МЭК (1:1:3). Эти значения можно сравнить с теоретической емкостью  $\text{CF}_x$ -катода 865 мАч/г. Пониженная емкость ячейки с электролитом на основе  $\text{LiPF}_6$  может быть связана как с использованием неустойчивой соли  $\text{LiPF}_6$ , которая легко распадается на  $\text{LiF}$  и  $\text{PF}_5$  [148], так и с большим процентным содержанием растворителей с низкой диэлектрической постоянной, играющих роль разбавителей (ДМК и МЭК). В случае разрядных кривых добавка 15-краун-5 дала положительный эффект при  $-45$  °С (для состава №2) и  $-50$  °С для составов 8, 10, 12.

Таким образом, проведенные исследования указывают на заметный эффект добавок краун-эфира в электролит на работоспособность  $\text{Li}/\text{CF}_x$ -системы при низкой температуре. Это ставит вопрос о механизме действия этой добавки.

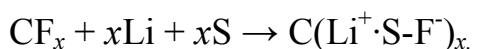
### **3.3. Квантово-химическое моделирование транспорта иона лития в системе Li/электролит с добавкой краун-эфира**

Для понимания влияния краун-эфира на работоспособность Li/CF<sub>x</sub>-системы при низких температурах необходимо выяснить, как 15-краун-5 может принять участие в механизме электродной реакции. Принято считать [19], что в данной системе проходит реакция:  $x\text{Li} + (\text{CF})_x \rightarrow x\text{LiF} + x\text{C}$ . Таким образом, одним из продуктов реакции является соль LiF, которую можно растворить различными агентами. В патенте [43] заявлен целый ряд веществ (кислоты и основания Льюиса, рецепторы аниона или катиона и их комбинации), обеспечивающий эффективное растворение LiF. К этому классу соединений относятся и краун-эфиры.

Так в работе [23] было продемонстрировано, что добавка кислоты Льюиса трис(2,2,2-трифторметил)борат (ТТФЭБ) позволяет понизить рабочий интервал температур Li/CF<sub>0,65</sub>-системы. Эффект ТТФЭБ связан по-видимому с растворением слоя SEI из LiF, образующегося во время работы Li-элемента. При этом наблюдается разная зависимость емкости элемента от толщины слоя CF<sub>x</sub> катода: при толщине  $>57$   $\mu\text{m}$  ячейка оказывается неработоспособной. Можно полагать, что с увеличением толщины катода будет увеличиваться количество образующегося LiF и величина требующейся добавки ТТФЭБ.

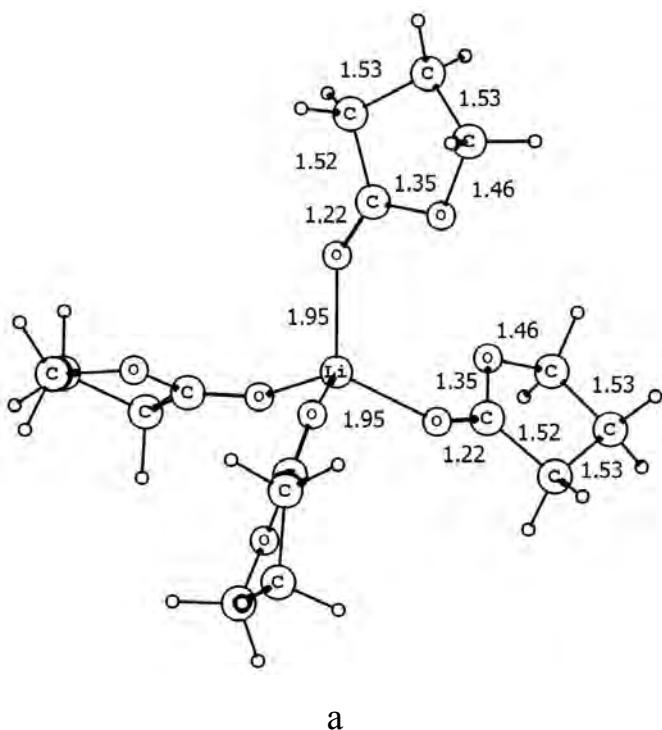
В случае нашей системы толщины слоя катода заметно превышает критическую величину 57  $\mu\text{m}$  из работы [23]. Поэтому влияние добавок 15-краун-5 по механизму растворения слоя SEI, состоящего из LiF, представляется маловероятным. Тем более, что внутренняя полость 15-краун-5 не является оптимальной для сolvатации иона Li<sup>+</sup>.

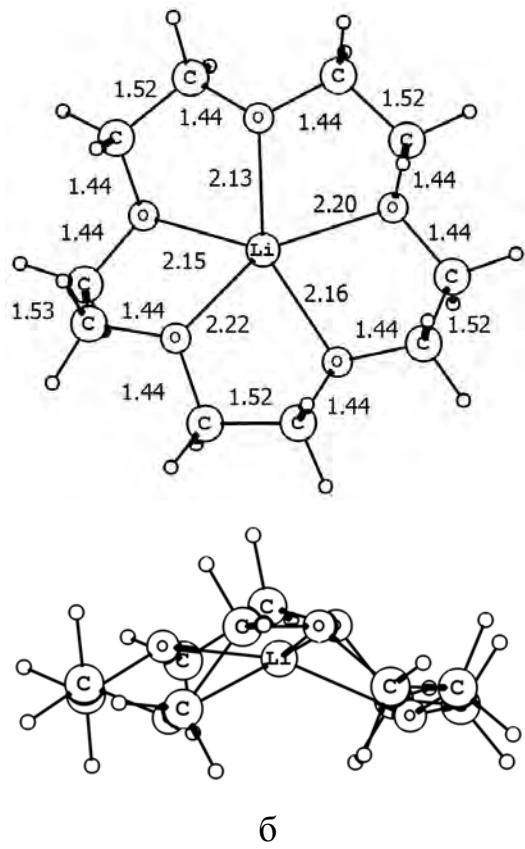
Рассмотрим другой аспект действия краун-эфира. Электродные реакции всегда осложняются сольватационными эффектами в случае систем с жидкими электролитами. В главе 1 при описании работ [48,49,50,51,148] показано, что молекулы растворителя (S) активно участвуют в электродной реакции Li/CF<sub>x</sub>-элемента:



Если заменить огромную сольватную «шубу» из растворителей на компактный 15-краун-5, то данный сольватный комплекс поведет себя по-другому. Ранее был проведен подробный расчет сольватных комплексов иона лития с разным количеством молекул гамма-бутиrolактона [149] и этиленкарбоната [150], а также переход иона  $\text{Li}^+$  из сольватной «шубы» в полость 15-краун-5.

На рис. 3.4 приведены данные квантово-химического моделирования наиболее выгодных по энергии структур комплекса иона  $\text{Li}^+$  с 4 молекулами ЭК (рис. 3.4а) и основного изомера  $\text{Li}^+/\text{15-краун-5}$  (рис. 3.4б). Из рис. 3.4 видно, что краун-эфир с ионом лития образует плоский комплекс, который может близко подходить к поверхности электрода.





б

Рис. 3.4. (а): структура комплекса  $\text{Li}^+$  с 4 молекулами гамма-бутиrolактона, (б): структура  $[\text{Li}(\eta^5\text{-}15\text{-crown}\text{-}5)]^+$  - основного изомера  $\text{Li}^+/15\text{-краун}\text{-}5$ . Длины связей указаны в Å

Кроме исключения контакта растворителя с электродом, электролит с добавкой краун-эфира имеет большую проводимость [37], так как комплексы  $\text{Li}^+/15\text{-краун}\text{-}5$  более компактны и подвижны, чем комплекс иона  $\text{Li}^+$  с 4 молекулами растворителя.

Другим важным аспектом использования добавки краун-эфира является то, что в условиях понижения температуры его молекулы адсорбируются на поверхности электрода [39] и образуют подобие твердоэлектролитного слоя. Можно предположить, что при  $-50$  °C на поверхности обоих электродаов образуются твердоэлектролитные слои, которые облегчают электродные процессы.

Для понимания процесса транспорта ионов  $\text{Li}^+$  в слое 15-краун-5 проведено квантово-химическое моделирование.

Расчеты показывают, что молекулы 15-краун-5 за счет межмолекулярных взаимодействий укладываются в стопки (см. рис. 3.5), вдоль оси которых располагаются внутренние полости 15-краун-5. Это является ключевым моментом для облегчения транспорта ионов  $\text{Li}^+$ . Для модельной структуры из четырех молекул 15-краун-5 средняя энергия межмолекулярного взаимодействия составляет 8.3 ккал/моль. Потери энтропии на одну молекулу при образовании упорядоченной одномерной структуры составляют 38.1 э.ед. Принимая, что энергия взаимодействия молекул краун-эфира с окружением в двух других направлениях такая же, как в растворе, можно приближенно оценить температуру образования поверхностного слоя 15-краун-5 порядка 212 К (-61 °C), что находится в разумном соответствии с наблюдаемым эффектом влияния добавок краун-эфира.

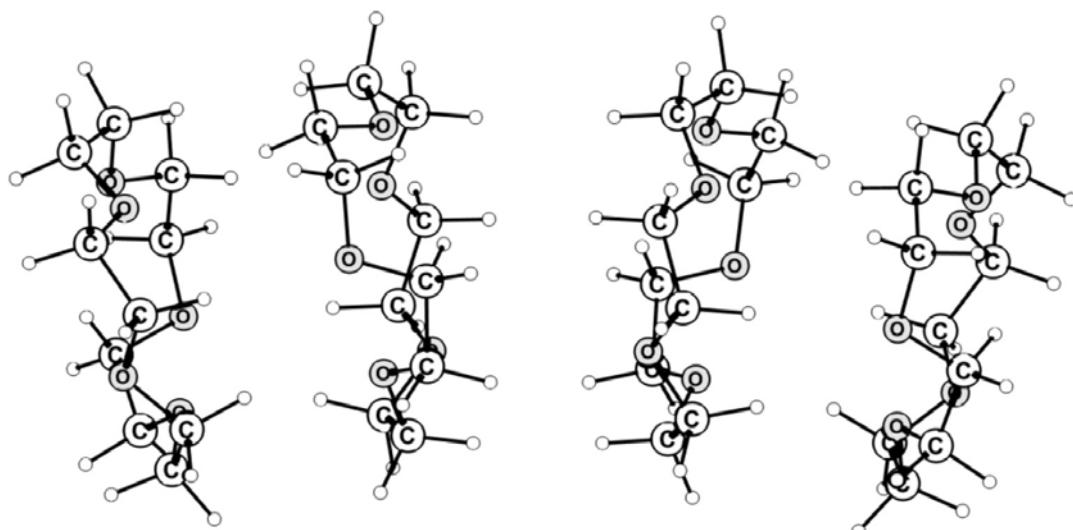


Рис. 3.5. Структура стопок из четырех молекул 15-краун-5

Перенос иона  $\text{Li}^+$  вдоль стопки осуществляется через ряд промежуточных состояний. Это видно на примере изучения системы  $[\text{Li}(15\text{-краун-5})_2]^+$ . Исходное состояние иона  $\text{Li}^+$  с 5 координационными связями с молекулой краун-эфира (рис. 3.6а) оказывается выше по энергии на 3.1 ккал/моль промежуточной структуры с одной координационной связью  $\text{Li} \rightarrow \text{O}$  с соседней молекулой краун-эфира (рис. 3.6б). В следующих промежуточных структурах количество координационных связей  $\text{Li} \rightarrow \text{O}$  с исходной молекулой 15-краун-5

последовательно уменьшается и составляет 3, 2, 1, 0. Наибольший энергетический барьер реализуется на стадии разрыва 3-тьей координационной связи. Структура соответствующего переходного состояния изображена на рис. 3.6в. Оно расположено выше по энергии структуры с минимальной энергией на 5.4 ккал/моль.

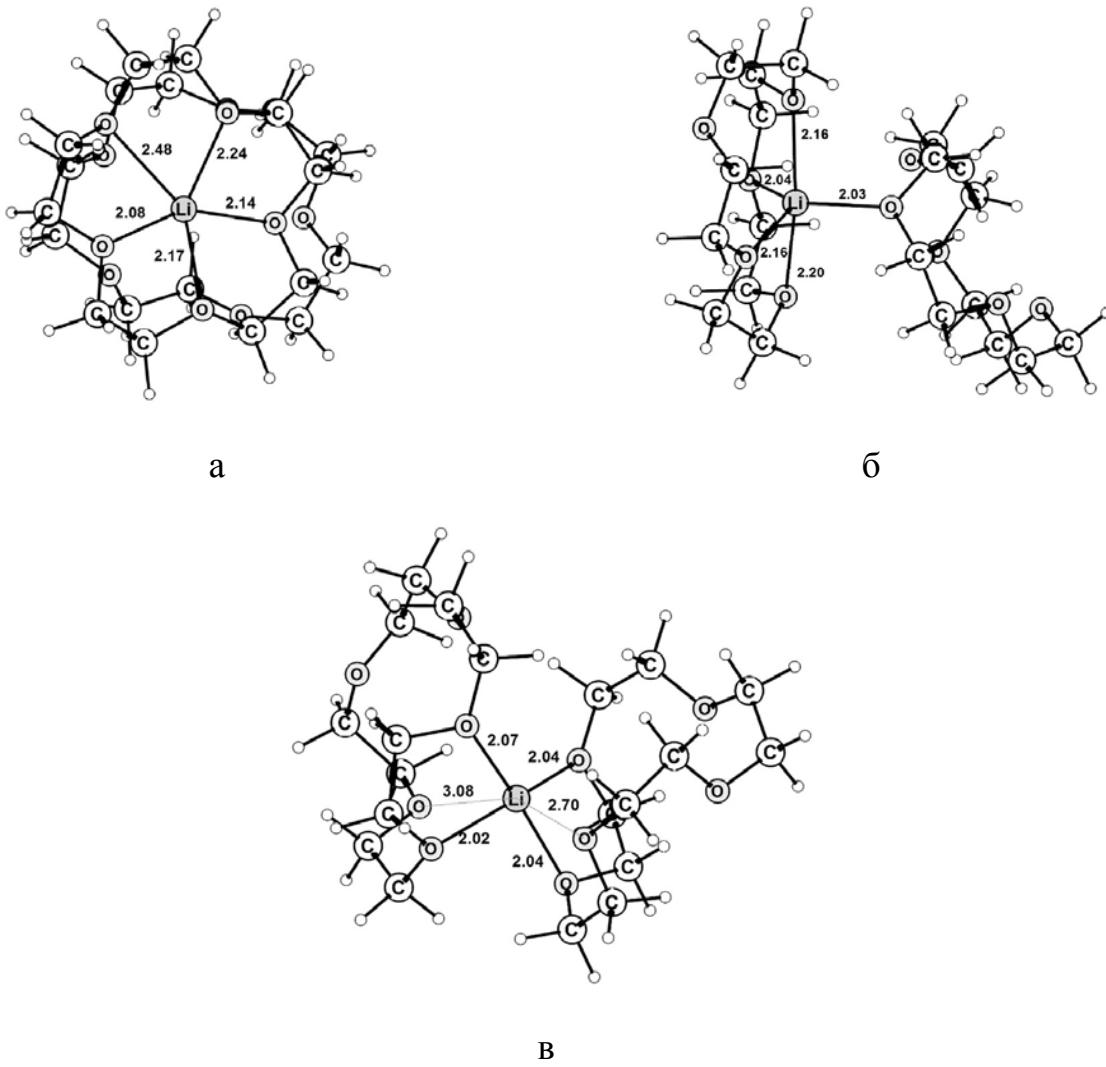


Рис. 3.6. Структуры молекулярных аддуктов (а)  $[\text{Li}(\eta^5\text{-15-crown-5})]^+$ (15-crown-5) комплексов (б)  $[\text{Li}(\eta^4\text{-15-crown-5})(\eta^1\text{-15-crown-5})]^+$  и (в) переходного состояния.  
Длины связей указаны в  $\text{\AA}$

Из полученных данных также видно, что в процессе переноса иона  $\text{Li}^+$  между двумя молекулами 15-краун-5, происходят значительные изменения в их взаимной ориентации. Вполне очевидно, что в конденсированной фазе наличие окружения будет препятствовать таким значительным изменениям

межмолекулярных расстояний. Это приведет к увеличению энергетического барьера для перескока ионов  $\text{Li}^+$ .

Для моделирования транспорта иона лития в присутствии противоионов  $\text{BF}_4^-$  в поверхностном слое электрода из адсорбированных молекул краун-эфиров была рассчитана структура комплекса  $(15\text{-краун-5})_2\text{Li}^+$  с двумя противоионами  $\text{BF}_4^-$ .

Рассмотрен переход иона  $\text{Li}^+$  из полости одной молекулы 15-краун-5 в полость другой в системе  $\text{BF}_4^-(15\text{-краун-5})\text{Li}^+(15\text{-краун-5})\text{BF}_4^-$ . Структура исходного состояния изображена на рис. 3.7а. Переход иона  $\text{Li}^+$  происходит через ряд промежуточных состояний, различающихся количеством связей  $\text{Li}^+-\text{O}$  между начальной и конечной молекулами 15-краун-5. Так в I промежуточном состоянии присутствуют 4 связи  $\text{Li}^+-\text{O}$  с одним краун-эфиром и 1 связь с другим (рис. 3.7б), во II промежуточном состоянии координационное число иона  $\text{Li}^+$  снижается до 4, и образуются 3 связи  $\text{Li}^+-\text{O}$  с одним краун-эфиром и 1 связь с другим (рис. 3.7в). В последнем переходном состоянии образуются по 2 связи иона  $\text{Li}^+$  с каждым краун-эфиром (рис. 3.7г). Найденный энергетический барьер для перемещения иона лития между полостями соседних молекул 15-краун-5 составляет относительно небольшую величину 7.5 ккал/моль. Она сопоставима с барьером 5.4 ккал/моль, который был получен при моделировании перемещения иона лития в системе  $(15\text{-краун-5})_2\text{Li}^+$  в отсутствии противоионов. Это показывает, что присутствие противоионов в слое оказывает умеренное влияние на диффузию ионов  $\text{Li}^+$ , что согласуется с экспериментальными данными о наличие сопоставимого эффекта краун-эфира как в электролитах как на основе  $\text{LiBF}_4$ , так и на основе  $\text{LiPF}_6$ .

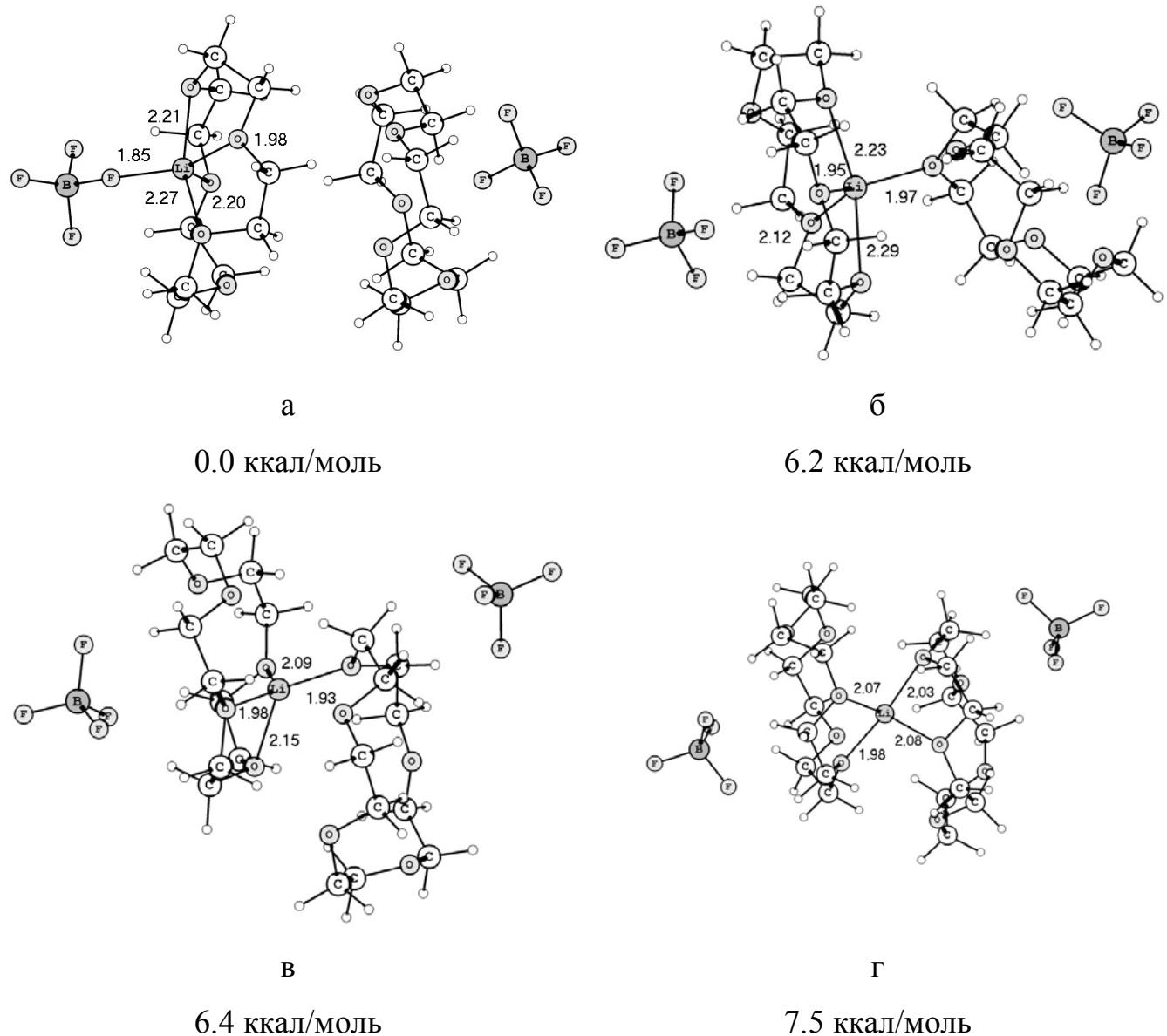


Рис. 3.7. Структура комплексов  $\text{Li}^+$  с двумя молекулами 15-краун-5 и двумя противоионами  $\text{BF}_4^-$ , где (а) - равновесное, (б) - I промежуточное, (в) - II промежуточное и (г) - переходное состояние. Длины связей указаны в  $\text{\AA}$

Таким образом, проведенные расчеты подтверждают гипотезу о легком транспорте ионов  $\text{Li}^+$  через упорядоченный слой молекул 15-краун-5.

По итогам исследования, проведенного в данной главе, предложены составы жидких органических электролитов, модифицированных 15-краун-5, для литиевых источников тока, работоспособных при низких температурах вплоть до  $-50^\circ \text{C}$ . Положительный эффект увеличения разрядной емкости при введении 2 об.% 15-краун-5 при температурах до  $-50^\circ \text{C}$  был показан на трех составах

электролитов 1 М LiBF<sub>4</sub> (LiPF<sub>6</sub>) в смеси этиленкарбонат/ диметилкарбонат/ метилпропионат/ метилэтилкарбонат (ЭК/ДМК/МП/МЭК) (1:1:1:2); 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси ЭК/ДМК/МЭК (1:1:3). Но лучшим составом по интервалу рабочих температур, ВАХ и разрядной емкости при 20 и -50 °С является электролит состава 1М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК/МЭК (1:1:3) + 2 об.% 15-краун-5.

Положительный эффект 15-краун-5 обусловлен несколькими факторами. Краун-эфир включается в электродную реакцию и способствует растворению LiF. Как было экспериментально показано [39], краун-эфиры на поверхности электродов (в случае их кристаллизации при низких температурах) имеют большую пропускную способность к диффундированию ионов Li<sup>+</sup> без сольватной оболочки, что было подтверждено квантово-химическими расчетами. Таким образом, образование тройного соединения C-Li-F в присутствии краун-эфиров возможно происходит без участия молекул растворителя. Вследствие этого материал CF<sub>x</sub>-катода подвергается меньшему набуханию, и разрядная емкость CF<sub>x</sub>-катода при -50 °С в присутствии 15-краун-5 увеличивается.

## ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ $\text{BMIBF}_4$ и $\text{EMIBF}_4$

В последние годы ионные жидкости находят все большее применение в жидких электролитах и в качестве компонентов полимерных электролитов для литиевых источников тока. Они обладают рядом преимуществ, такими как низкая воспламеняемость, малое давление пара, широкое окно термической, химической и электрохимической стабильности [151, 152]. Исходные твердые полимерные электролиты на основе диакрилата полиэтиленгликоля имеют очень низкую проводимость - порядка  $10^{-7}$  См/см при  $20^\circ\text{C}$  [153], поэтому поиск подходящих ИЖ для таких систем является актуальной задачей.

Добавление ионной жидкости различного состава по-разному влияет на свойства  $\text{Li}^+$ -проводящего полимерного электролита. Хорошо известно, что большие анионы препятствуют координации катионов лития к атомам кислорода простых эфирных групп полимерной цепи [154, 155]. Введение в полимерный электролит ИЖ с такими же анионами способствует данному процессу, и при этом объемные катионы ИЖ (например,  $\text{BmI}^+$  и  $\text{EmI}^+$ ) способствуют появлению свободных объемов для проводимости [156, 157]. Кроме того, физические свойства ИЖ (в частности, вязкость и диэлектрическая постоянная) играют важную роль в модификации структуры и проводящих свойств жидких и полимерных электролитов на их основе. Низкая вязкость приводит к увеличению сегментарной подвижности полимерных цепей. С другой стороны, высокая диэлектрическая проницаемость ионной жидкости способствует диссоциации ионных пар и, следовательно, увеличению концентрации носителей заряда. Оба аспекта, упомянутые выше, вносят вклад в увеличение ионной проводимости полимерного электролита.

В данном исследовании совместно с солью  $\text{LiBF}_4$  были выбраны ионные жидкости тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия и тетрафторборат 1- этил-3-метилимидазолия, которые имеют одинаковый анион. Соль  $\text{LiPF}_6$  не годится для использования в полимерном электролите, получаемом реакцией радикальной полимеризации, т.к. при нагревании  $\text{LiPF}_6$  разлагается с образованием сильной

кислоты Льюиса  $\text{PF}_5$ , которая является инициатором полимеризации по другому механизму. Это сильно ухудшает проводящие свойства полимерных электролитов [158].

Таким образом, целью исследования было изучение влияния добавки ионных жидкостей EMIBF<sub>4</sub> и BMIBF<sub>4</sub>, отличающиеся объемом катиона имидазолия, на свойства литий-проводящих электролитных систем, на основе соли LiBF<sub>4</sub>, карбонатных растворителей и диакрилата полиэтиленгликоля, образующего сетчатую матрицу в результате радикальной полимеризации.

#### **4.1. Сравнительное изучение физико-химических свойств жидких электролитных систем на основе ионных жидкостей BMIBF<sub>4</sub> и EMIBF<sub>4</sub>**

##### *Масс-спектры ионных жидкостей BMIBF<sub>4</sub> и EMIBF<sub>4</sub>*

Исходные ионные жидкости EMIBF<sub>4</sub> и BMIBF<sub>4</sub> были изучены методом жидкостной масс-спрей хроматографии с целью установления качественного состава катионов и анионов. Результаты приведены в табл. 4.1-4.2 и на рис. 4.1-4.2.

Таблица 4.1. Масс-спектры BMIBF<sub>4</sub>

<i>m/z</i>	<i>I</i> <sub>отн</sub> (%)	Отнесение
<i>Анионы</i>		
87	2.2	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
313	58.0	[(BMI)(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
539	14.9	[(BMI <sub>2</sub> )(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
765	4.3	[(BMI) <sub>3</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
<i>Катионы</i>		
139	100.0	[BMI] <sup>+</sup>
365	89.9	[(BMI <sub>2</sub> )(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>

Таблица 4.2. Масс-спектры EMIBF<sub>4</sub>

<i>m/z</i>	<i>I</i> <sub>отн</sub> (%)	Отнесение
<i>Анионы</i>		
87	9.7	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
128	13.9	[(BF <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN)] <sup>-</sup>
285	100.0	[(EMI) <sup>+</sup> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
483	30.6	[(EMI) <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
680	3.6	[(EMI) <sub>3</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
<i>Катионы</i>		
111	32.8	[EMI] <sup>+</sup>
309	85.6	[(EMI) <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>

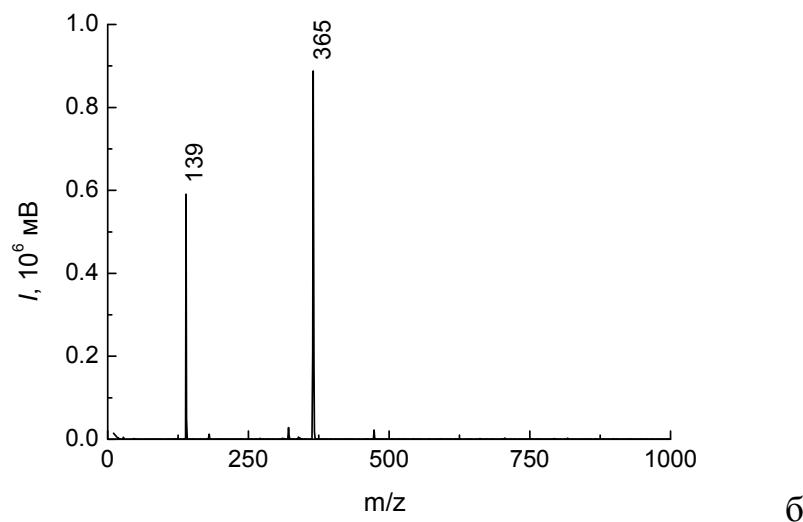
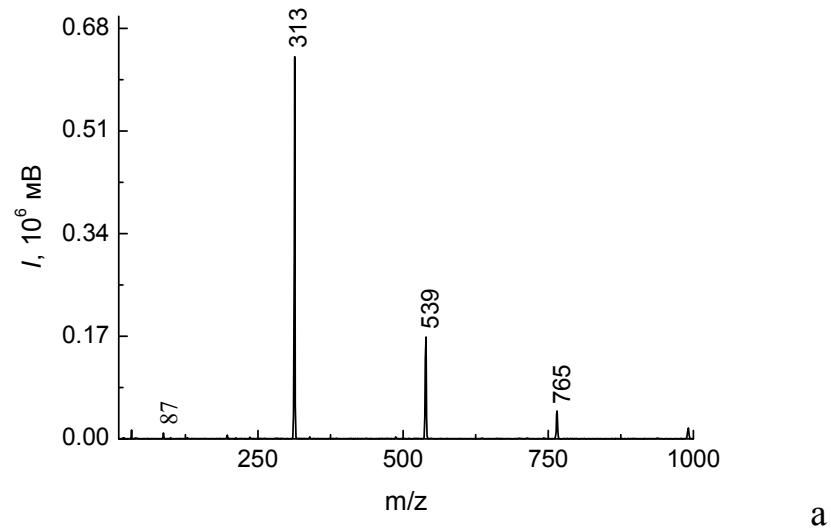


Рис. 4.1. Масс-спектр BMIBF<sub>4</sub>, а – анионы, б – катионы

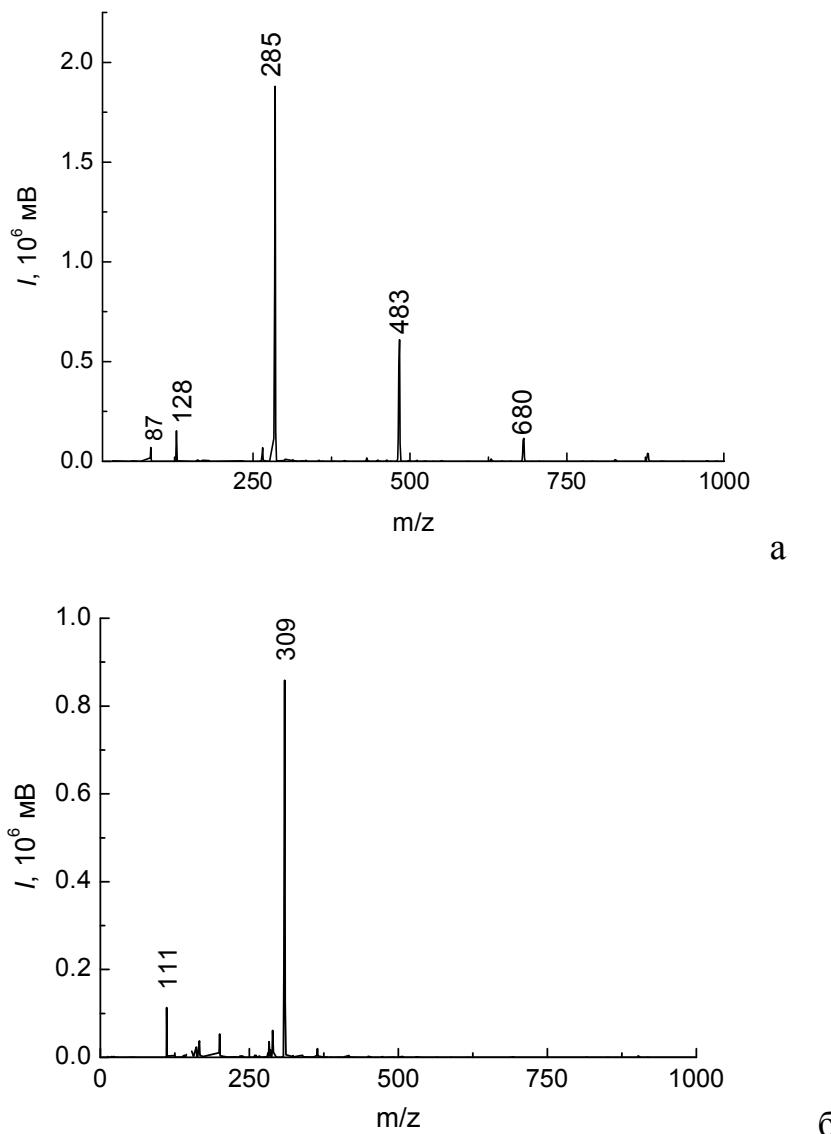


Рис. 4.2. Масс-спектр  $\text{EMIBF}_4$ , а – анионы, б – катионы

Из рис. 4.1-4.2 и табл. 4.1-4.2 видно, что данные ионные жидкости преимущественно существуют в виде комплексных анионов и катионов, но между собой они практически не различаются. В случае  $\text{EMIBF}_4$  появляется только пик  $128 \text{ m/z}$ , который соответствует комплексу аниона  $[\text{BF}_4]^-$ , сольватированного элюентом – ацетонитрилом.

#### *Масс-спектры растворов $\text{EMIBF}_4$ и $\text{LiBF}_4$ в ПК/ЭК*

Ионная жидкость  $\text{EMIBF}_4$  и ее растворы в ПК и ЭК, раствор  $\text{LiBF}_4$  в ПК (1:2 М) и смешанные растворы  $\text{LiBF}_4:\text{EMIBF}_4:\text{ПК/ЭК}$  (1:1:4 М) были изучены методом жидкостной масс-спрей хроматографии с целью установления качественного

состава катионов и анионов, присутствующих в данных системах. Результаты приведены на рис. 4.3-4.4 и в табл. 4.4-4.5.

Отнесение линий масс-спектров подтверждает наличие сателлитов с интенсивностями, соответствующими природному соотношению изотопов бора  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$ .

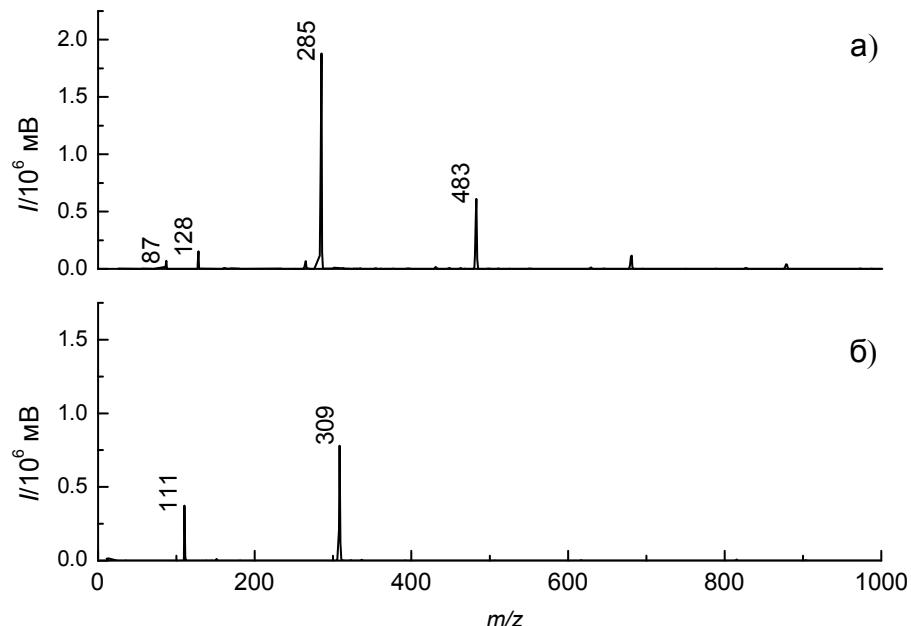


Рис. 4.3. Масс-спектры  $\text{EMIBF}_4$ : а) анионы; б) катионы

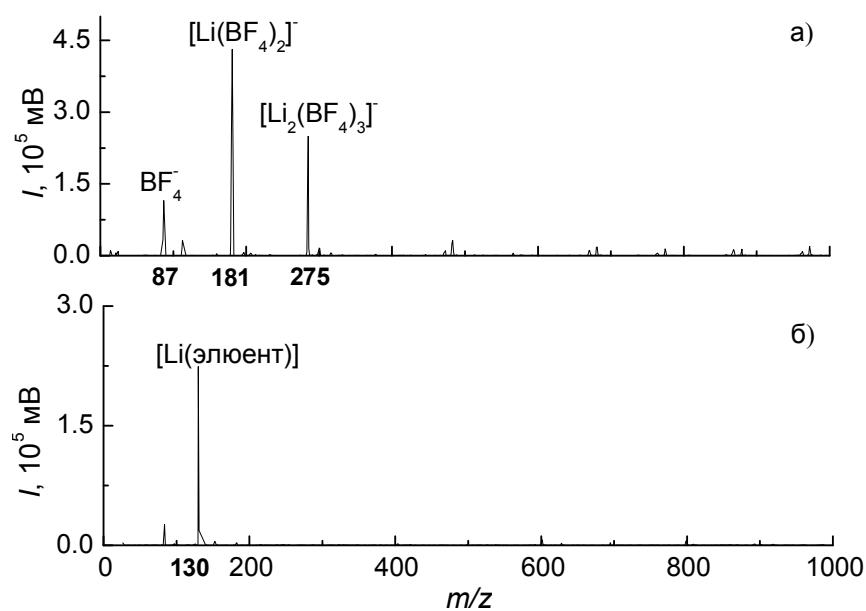


Рис. 4.4. Масс-спектры  $\text{LiBF}_4 - \text{EMIBF}_4 - \text{ПК} = 1:1:4$ , 10 день: а) анионы; б) катионы

Из рис. 4.3 и табл. 4.3 видно, что ионная жидкость существует преимущественно в виде ассоциатов анионов и катионов, в том числе

нейтральных, которые не проявляются в масс-спектрах. Максимальную относительную интенсивность имеют тройные ассоциаты: катион  $[(\text{EMI})_2(\text{BF}_4)]^+$  и анион  $[(\text{EMI})(\text{BF}_4)_2]^-$ . Поэтому можно сделать вывод, что в ионной жидкости эти комплексные ионы являются основными носителями заряда.

Результаты, снятые в первый день после смешения компонентов приведены в табл. 4.3. Из табл. 4.3 видно, что состав катионов при добавлении растворителей сохраняется, при изменении соотношения их интенсивностей. Так при хранении относительная интенсивность катиона  $[\text{EMI}]^+$  уменьшалась, что говорит о том, что положительно заряженный тройной ассоциат  $[(\text{EMI})_2(\text{BF}_4)]^+$  является более устойчивым. Склонность к ассоциации ионов EMIBF<sub>4</sub> была исследована в статье [159]. Измеренная константа ассоциации EMIBF<sub>4</sub> в ацетонитриле, который является элюентом в данном исследовании, порядка 20 л/моль, что говорит о высокой степени ассоциации ионов, входящих в состав ИЖ. Это также подтверждает изменения в составе отрицательно заряженных ионов и их ассоциатов в исследуемой системе.

Таблица 4.3. Масс-спектры ионной жидкости EMIBF<sub>4</sub> и ее растворов в ПК и ЭК в первый и десятый день после смешения

m/z	$I_{\text{отн}} (\%)$					Отнесение
	ИЖ	ИЖ+ПК 1 д.	ИЖ+ПК 10 д.	ИЖ+ЭК 1 д.	ИЖ+ЭК 10 д.	
<i>Анионы</i>						
87	4.1	22.5	-	33.6	-	$[\text{BF}_4]^-$
128	8.5	13.7	-	34.0	-	$[(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^-$
285	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	$[(\text{EMI})(\text{BF}_4)_2]$
483	32.2	24.8	5.0	20.6	4.1	$[(\text{EMI})_2(\text{BF}_4)_3]^-$
<i>Катионы</i>						
111	47.0	41.0	10.0	68.1	26.5	$[\text{EMI}]^+$
309	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	$[(\text{EMI})_2(\text{BF}_4)]^+$

Из табл. 4.3 видно увеличение количества присутствующих анионных ассоциатов в масс-спектрах сразу после смешения EMIBF<sub>4</sub> с карбонатными растворителями. При этом тройной ассоциат  $[(\text{EMI})(\text{BF}_4)_2]^-$  является преобладающим. Интересно, что через 10 дней остается в основном только этот анион. Кардинальные различия в изменениях во времени спектров анионов и катионов определенно указывают, что они полностью отражают состав раствора, а не являются каким-либо артефактом от присутствия карбонатных растворителей. Медленный переход к равновесному состоянию является характеристичным для этой жидкой системы и указывает на ее высокую структурированность.

Таблица 4.4. Масс-спектры растворов LiBF<sub>4</sub> и EMIBF<sub>4</sub> в ПК и ЭК в первый и десятый день после смешения

m/z	$I_{\text{отн}} (\%)$					Отнесение
	LiBF <sub>4</sub> в ПК		LiBF <sub>4</sub> + ИЖ + ПК		LiBF <sub>4</sub> + ИЖ + ЭК	
	1 д.	1 д.	10 д.	1 д.	10 д.	
<i>Анионы</i>						
87	26.8%	13.1%	11.7%	15%	17.3%	$[\text{BF}_4]^-$
181	100%	100%	100%	100%	100%	$[\text{Li}(\text{BF}_4)_2]^-$
275	58.5%	-	-	-	-	$[\text{Li}_2(\text{BF}_4)_3]^-$
285	-	55.1%	44.5%	58.6%	55.1%	$[(\text{EMI})(\text{BF}_4)_2]^-$
483	-	13%	7.3%	19.3%	15.2%	$[(\text{EMI})_2(\text{BF}_4)_3]^-$
<i>Катионы</i>						
111	-	82.6%	73.2%	90%	100%	$[\text{EMI}]^+$
130	100%	-	-	1.4%	-	$[\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$
309	-	100%	100%	100%	100%	$[(\text{EMI})_2(\text{BF}_4)]^+$

При изучении раствора LiBF<sub>4</sub> в ПК (табл. 4.4) видно, что основным анионом в такой системе является тройной ассоциат  $[\text{Li}(\text{BF}_4)_2]^-$ , а катион  $\text{Li}^+$  виден только в

его ассоциатах с молекулой элюента  $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ . Напрямую увидеть ион  $\text{Li}^+$  не позволяет точность прибора (начало шкалы от  $10 \text{ m/z}$ ).

В системе со смешанными катионами (рис. 4.4, табл. 4.4) преобладающим анионом становится  $[\text{Li}(\text{BF}_4)_2]^-$  (рис. 4.5а), причем он стабилен как во время хранения, так и при смене растворителя. Другая картина наблюдается в составе катионов. В пропиленкарбонате преобладающим становится тройной ассоциат  $[(\text{EMI})_2(\text{BF}_4)]^+$  (рис. 4.5б), а в этиленкарбонате с ним сравнивается по интенсивности катион  $\text{EMI}^+$ . Такое различие может быть связано с разной сольватирующей способностью этих растворителей.

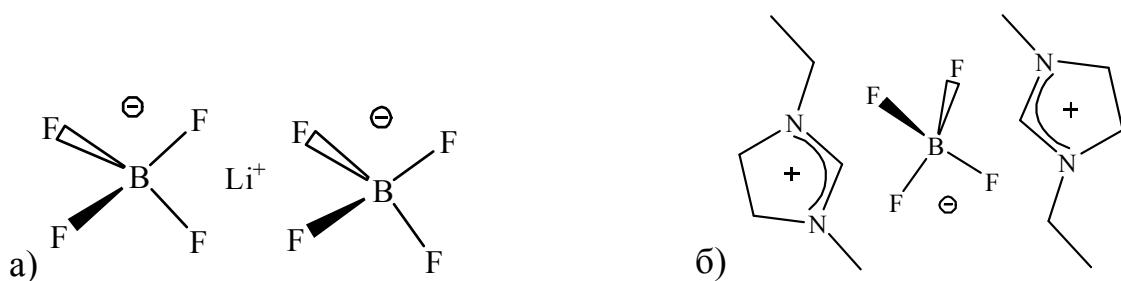


Рис. 4.5. Основные тройные ассоциаты: а)  $[\text{Li}(\text{BF}_4)_2]^-$ ; б)  $[(\text{EMI})_2\text{BF}_4]^+$

Таким образом, методом жидкостной масс-спрей хроматографии показано, что ионная жидкость преимущественно существует в виде комплексных ионов, причем основными носителями заряда являются катион  $[(\text{EMI})_2(\text{BF}_4)]^+$  и анион  $[(\text{EMI})^+(\text{BF}_4)_2]^-$ . В системе со смешанными катионами преобладающим ионом становится анион  $[\text{Li}(\text{BF}_4)_2]^-$ , а катион лития в виде его комплекса с тремя молекулами элюента  $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$  практически исчезает при добавлении ИЖ. Но, несмотря на это, в реальных системах ион лития в сольватированной форме существует, хотя и в меньшем количестве, чем его анион или перечисленные выше тройные анионные и катионные ассоциаты ИЖ.

Добавление карбонатных растворителей оправдано тем, что они уменьшают вязкость и увеличивают проводимость в системе со смешанными катионами (таблица 4.5).

Таблица 4.5. Проводимость и вязкость EMIBF<sub>4</sub> и растворов электролитов

Соотношение компонентов электролита, моль			Проводимость $\sigma$ , мСм/см, 24 °C	Вязкость $\eta$ , мПа·с
LiBF <sub>4</sub>	EMIBF <sub>4</sub>	ПК		
EMIBF <sub>4</sub>			12.7	37.0
1	4	1	8.3	33.6
1	4	2	7.9	21.1
1	4	3	8.9	16.0
1	4	4	9.5	12.9

Из таблицы 4.5 видно, что по мере увеличения пропиленкарбоната в растворе электролита на основе LiBF<sub>4</sub>-EMIBF<sub>4</sub> вязкость уменьшается в 3 раза, а проводимость растет, но все-таки не достигает значения проводимости в исходной ионной жидкости. Это связано с тем, что при введении второго катиона транспорт ионов замедляется в связи с конкуренцией. Но катионы лития необходимы для электродных процессов, поэтому приходится находить компромисс между скоростными характеристиками источника тока и его безопасностью.

#### 4.2. Физико-химические свойства полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля, ионных жидкостей с добавкой карбонатных растворителей

##### *Сетчатые полимерные электролиты на основе ДАк-ПЭГ-ИЖ-LiBF<sub>4</sub>*

Следующим этапом работы был синтез 6-ти составов полимерных электролитов с различным содержанием BMIBF<sub>4</sub> и EMIBF<sub>4</sub> методом радикальной полимеризации в присутствии перекиси бензоила. Составы полимерных электролитов представлены в таблице 4.6. При содержании ИЖ более 6.5 моль полимерная пленка не образуется.

Таблица 4.6. Составы образцов полимерных электролитов с введением ИЖ (EMIBF<sub>4</sub> или BMIBF<sub>4</sub>)

№	[ДАк-ПЭГ], моль	[ИЖ], моль	[LiBF <sub>4</sub> ], моль
1	1	1	1
2	1	2.5	1
3	1	6.5	1

### Проводимость полимерных электролитов состава ДАк-ПЭГ- LiBF<sub>4</sub> -ИЖ

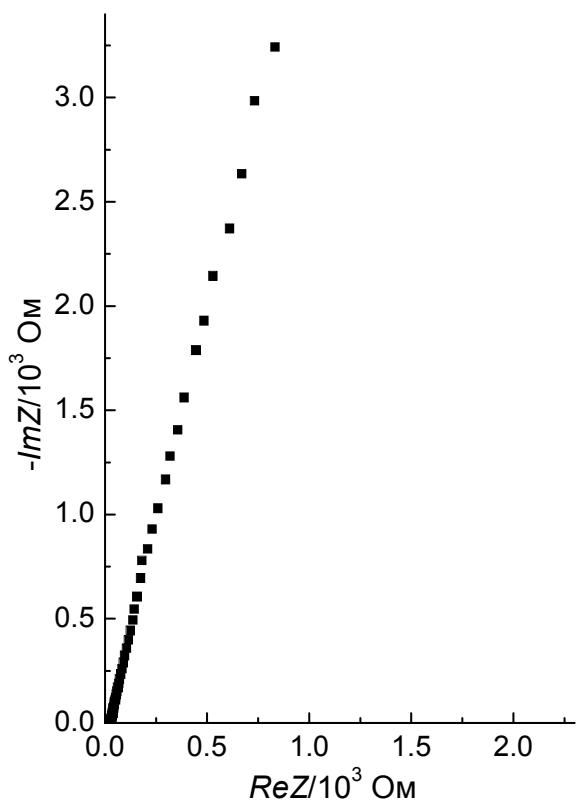


Рис. 4.6. Типичный годограф импеданса НС/ПЭ/НС

характер. Но в данном случае стояла цель сравнить характер влияния ИЖ на проводимость ПЭ, а расчет эффективных энергий активации по ФТФ-уравнению будет приведен дальше.

Из рис. 4.7 видно, что у образцов состава ДАк-ПЭГ – LiBF<sub>4</sub> – ИЖ (№ 1, 2) проводимость при комнатной температуре очень низка. Для образцов №1 она

была измерена общая проводимость всех составов полимерных электролитов в широком интервале температур от –40 до 120 °С. Измерения проводили в ячейках с блокирующими электродами из нержавеющей стали (НС). Типичный вид годографа импеданса НС/ПЭ/НС представлен на рис. 4.6. Годограф представляет собой прямую линию с углом наклона 75-80 градусов, которому соответствует эквивалентная схема 2.2. аррениусовская зависимость проводимости полимерных электролитов приведена на рис. 4.6.

Из рис. 4.7 видно, что данные зависимости нелинейны и носят ФТФ-

составляет  $10^{-6}$  См/см, для №2 - порядка  $10^{-5}$  См/см и только при добавлении 6.5 моль ИЖ (состав №3) достигает  $10^{-4}$  См/см для BMIBF<sub>4</sub> и  $10^{-3}$  См/см для EMIBF<sub>4</sub>.

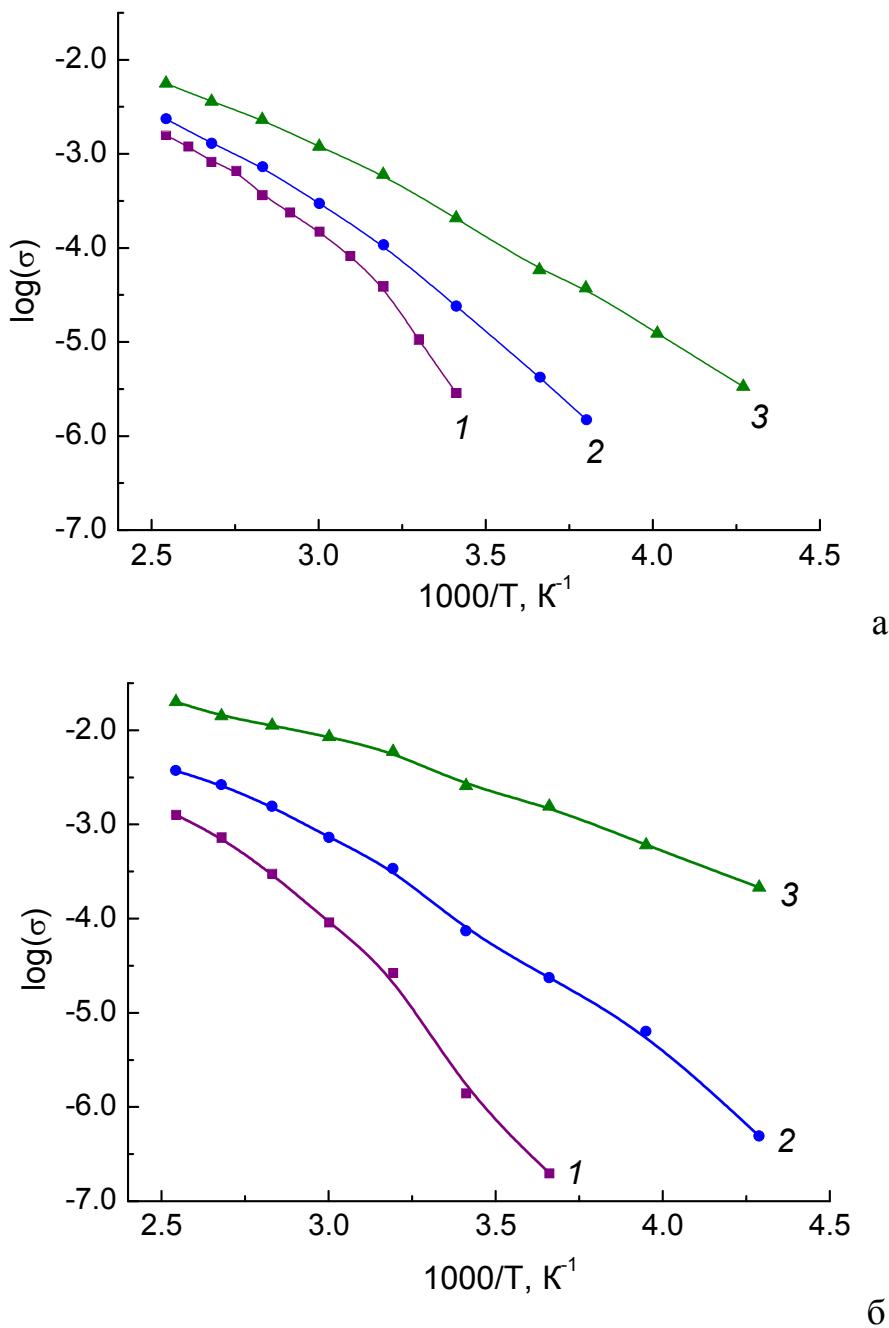


Рис. 4.7. Аррениусовская зависимость проводимости полимерных электролитов с введением BMIBF<sub>4</sub> (а) и EMIBF<sub>4</sub> (б). Цифры у кривых – номера составов полимерных электролитов в табл. 4.3

При введении ИЖ с катионом BM<sup>+</sup> проводимость порядка  $10^{-3}$  См/см при комнатной температуре достичь не удалось. При увеличении количества ИЖ от состава №1 к №2 и к №3 каждый раз проводимость увеличивалась на порядок.

При таком же соотношении в случае ИЖ с меньшим катионом  $\text{EMI}^+$  при переходе от состава к составу (1-3) проводимость увеличивалась на 1.5 порядка, что говорит о более сильном вкладе ИЖ с меньшим катионом в проводимость полимерного сетчатого электролита.

### *Сетчатые полимерные электролиты на основе ДАк-ПЭГ– $\text{EMIBF}_4$ – $\text{LiBF}_4$*

Методом радикальной полимеризации были получены образцы сетчатых электролитов с различным содержанием ионной жидкости  $\text{EMIBF}_4$  (табл. 4.7, составы 1-3) и с введением органических аprotонных растворителей: пропиленкарбоната (образцы 4-6) и этиленкарбоната (образцы 7-9) на основе состава 3. Содержание соли  $\text{LiBF}_4$  во всех образцах  $\sim 8$  мас.% и перекиси бензоила в исходных образцах - 1 мас.%.

Таблица 4.7. Мольное соотношение компонентов полимерного электролита

№	Соотношение компонентов полимерного электролита, М				
	ДАк-ПЭГ	$\text{LiBF}_4$	$\text{EMIBF}_4$	Пропилен-карбонат	Этилен-карбонат
1	1	1	1	-	-
2	1	1	2.5	-	-
3	1	1	6.5	-	-
4	1	1	6	3	-
5	1	1	6	6	-
6	1	1	6	9	-
7	1	1	6	-	3
8	1	1	6	-	6
9	1	1	6	-	9

### *Изучение полимерных электролитов методом ДСК*

Методом ДСК была измерена температура стеклования  $t_g$  ПЭ всех синтезированных составов. ДСК – диаграммы для составов 1-3 приведены на рис.

4.8. Для составов 4-9 с введением ПК или ЭК вид ДСК-диаграммы был идентичен составу №3. Значения температур стеклования и интервал релаксационного перехода  $\Delta t$  приведены в табл. 4.8.

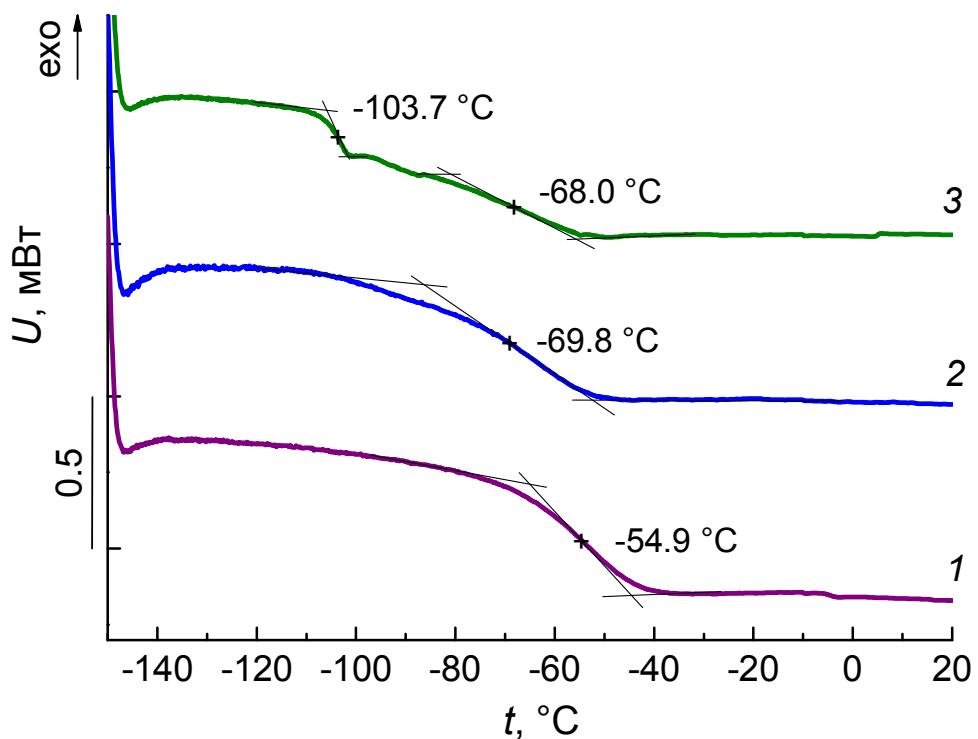


Рис. 4.8. ДСК-кривые полимерных электролитов состава 1-3 (табл. 4.6)

Из рис. 4.8 видно, что при добавлении ИЖ  $t_{gl}$  смещается в область низких температур. Это согласуется с данными по пластификации сетчатых полимеров низкомолекулярными растворителями [160], к которым относятся и ИЖ. Введение пластификаторов увеличивает область высокоэластического состояния полимера, поэтому повышается подвижность всей системы и вследствие этого может увеличиться и проводимость.

Для электролита №3 наблюдаются два релаксационных перехода: первый – медленный ( $\Delta t = 27.5^{\circ}\text{C}$ ) можно отнести к полимерной матрице электролита. Величина этого перехода соответствует значению ранее исследованной системы твердого полимерного электролита состава ДАк-ПЭГ-LiClO<sub>4</sub> [153]. Второй – быстрый переход ( $\Delta T = 6^{\circ}\text{C}$ ) относится к ионной жидкости. Из табл. 4.8 видно, что при добавлении растворителей температурные области, где находятся эти релаксационные переходы, сохраняются.

Таблица 4.8. Температуры стеклования полимерных электролитов (по данным ДСК)

№	$t_{01}$ , °C	$t_{g1}$ , °C	$\Delta t_1$ , °C	$t_{g2}$ , °C	$\Delta t_2$ , °C
1	-65.9	-54.9	22.1	-	-
2	-87.0	-69.8	34.3	-	-
3	-81.8	-68.0	27.5	-103.7	6.0
4	-96.0	-78.1	32.3	-103.7	3.8
5	-96.4	-75.6	26.2	-102.5	4.0
6	-96.9	-83.6	26.5	-103.3	4.2
7	-78.0	-61.5	32.9	-102.3	4.3
8	-95.8	-79.2	33.3	-102.3	4.0
9	-57.4	-51.1	12.5	-108.4	4.6

*Примечание.*  $t_{01}$  — начало релаксационного перехода;  $t_{g1}$  — температура первого релаксационного перехода (релаксационный переход сетчатой полимерной матрицы);  $\Delta t_1$  — интервал первого релаксационного перехода;  $t_{g2}$  — температура стеклования второго релаксационного перехода (релаксационный переход ионной жидкости);  $\Delta t_2$  — интервал второго релаксационного перехода.

Были исследованы растворы EMIBF<sub>4</sub> в ЭК и ПК в соотношении 1:2 и 2:3 М. В таких системах наблюдается  $t_g = -(103-102)$  °C при  $\Delta t = 4$  °C. Для состава №9 избыток ЭК выделяется в отдельную фазу, что сказывается на изменении  $t_{g1} = -51$  °C и  $t_{g2} = -108$  °C. Кроме того расслоение состава №9 говорит о его непригодности в качестве электролита. В случае ПК этого эффекта не наблюдается.

Таким образом, нижняя граница рабочих температур для таких систем определяется началом релаксационного перехода  $t_{01}$  (табл. 4.8) и варьируется от -45 до -70 °C для разных составов ПЭ.

#### *Проводимость сетчатых полимерных электролитов на основе ДАк-ПЭГ–EMIBF<sub>4</sub>–LiBF<sub>4</sub>*

Была измерена общая проводимость всех составов полимерных электролитов в широком интервале температур от -40 до 120 °C. Измерения

проводили в ячейках с блокирующими электродами из НС. Типичный вид годографов импеданса НС/ПЭ/НС и эквивалентная схема ячейки (схема 2.2, Глава 2) аналогичны представленным на рис. 4.6. Аррениусовская зависимость проводимости для составов 1-3 (см. табл. 4.7) была приведена на рис. 4.7б, поэтому на рис. 4.9 приведены аррениусовские зависимости для составов 4-9 (см. табл. 4.7).

На рис. 4.9а и 4.9б пунктиром обозначена аррениусовская зависимость проводимости для ПЭ №3 состава, т.к. на основе его соотношения ДАк-ПЭГ-EMIBF<sub>4</sub>-LiBF<sub>4</sub> были синтезированы составы 4-9.

Из рис. 4.7б видно, что при увеличении содержания ИЖ в полимерном электролите состава ДАк-ПЭГ-EMIBF<sub>4</sub>-LiBF<sub>4</sub> проводимость изменяется не только на порядок, но также возникает ее более слабая зависимость от температуры. Эффективная энергия активации проводимости ПЭ составов 1-3 равна  $E_a^{\phi}$  (1) = -67.0±4.7 кДж/моль;  $E_a^{\phi}$  (2) = -42.2±1.8 кДж/моль;  $E_a^{\phi}$  (3) = -21.5±0.9 кДж/моль. Видно, что ионный транспорт наиболее облегчен в системе ДАк-ПЭГ-EMIBF<sub>4</sub>-LiBF<sub>4</sub> = 1:6.5:1 с наибольшим содержанием ИЖ. Проводимость ПЭ №3 при комнатной температуре составляет  $1.55 \times 10^{-3}$  См/см, что является приемлемым результатом для прикладных исследований. Данный состав был выбран далее за основу для исследований влияния добавки карбонатных растворителей.

Введение ПК (рис. 4.9а) мало влияет на общую проводимость полимерного электролита. Несколько меняется только характер аррениусовской зависимости. Так при 120 °С проводимость состава №6 с максимальным содержанием ПК ниже, чем при меньшем содержании (составы 4-6). Такое поведение можно объяснить различием в константах устойчивости комплексных ионов, ответственных за проводимость в этих системах (табл. 4.4).

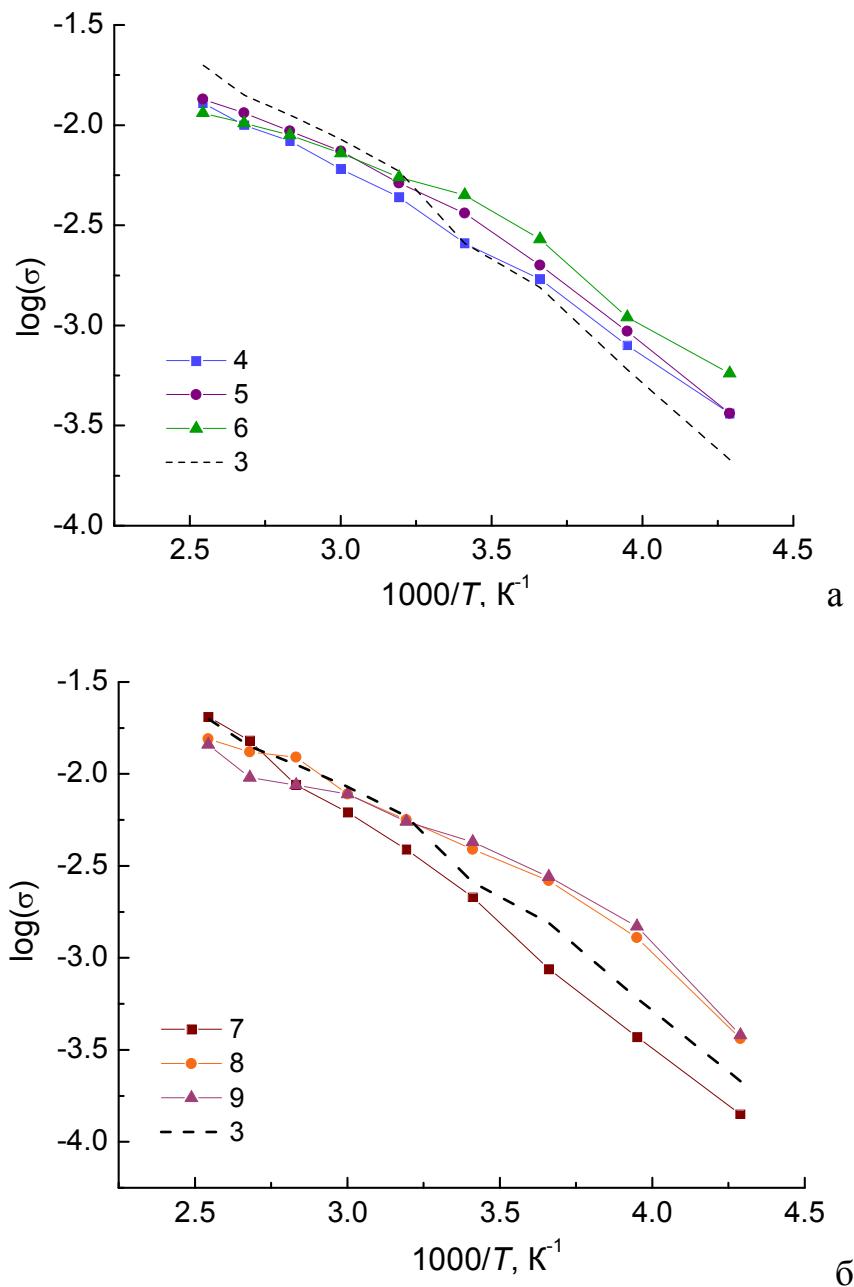
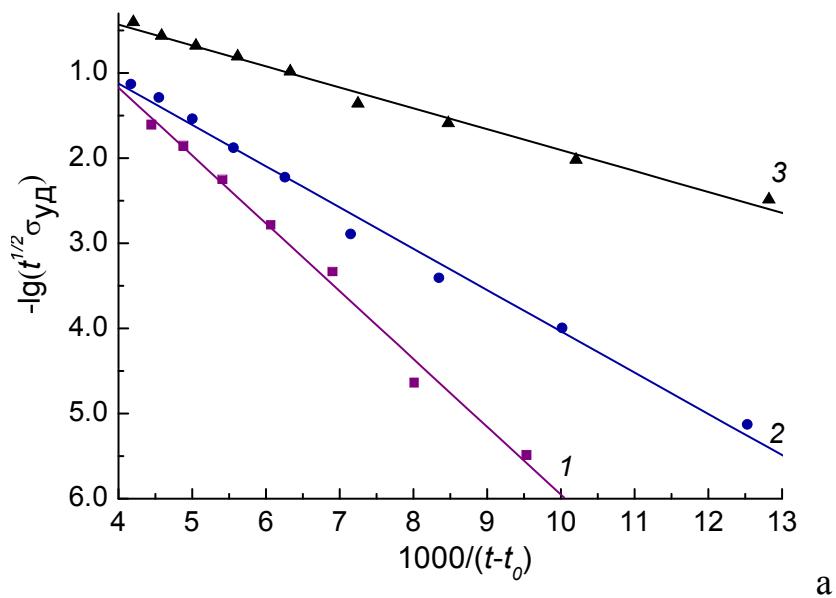


Рис. 4.9. Аррениусовская зависимость проводимости полимерных электролитов с введением EMIBF<sub>4</sub>: а) для составов 3-6; б) для составов 7-9, 3

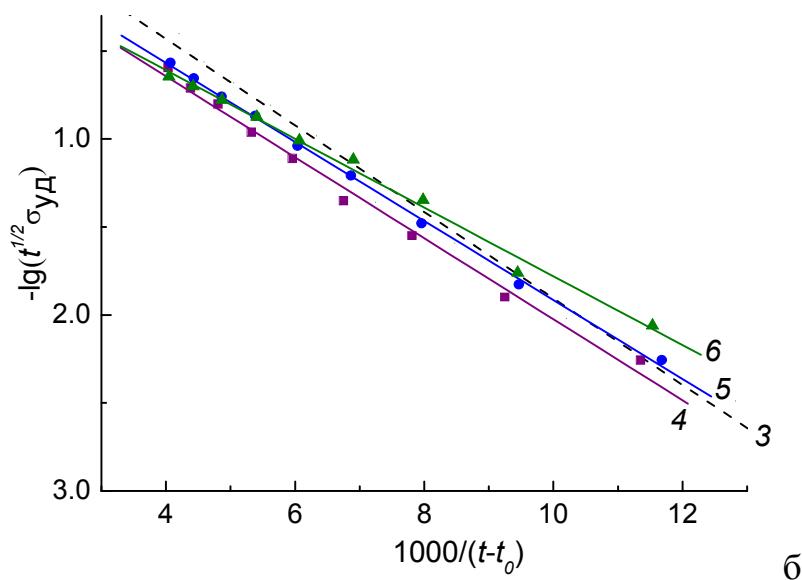
При введении ЭК (рис. 4.9б) тенденция изменения характера зависимости проводимости от температуры аналогична только для составов 8-9. При добавлении наименьшего количества ЭК (состав 7) аррениусовская зависимость проводимости при температурах ниже 60 °С практически параллельна аррениусовской зависимости для исходного состава №3, но расположена ниже на 0.25 порядка величины проводимости.

Так как в координатах Аррениуса зависимость проводимости не носила линейный характер, расчет провели по уравнению Фогеля-Таммана-Фульчера (уравнение (5)), где  $t_g$  соответствует измеренному значению  $t_{gl}$  (табл. 4.8).

В ФТФ - координатах были построены температурные зависимости проводимости для всех составов. Результаты приведены на рис. 4.10, где для наглядности каждая серия составов приведена отдельно. На рис. 4.10б и 4.10в пунктиром обозначена ФТФ-зависимость проводимости для ПЭ №3, т.к. на основе его соотношения ДАк-ПЭГ-EMIBF<sub>4</sub>-LiBF<sub>4</sub> были синтезированы составы 4-9.



а



б

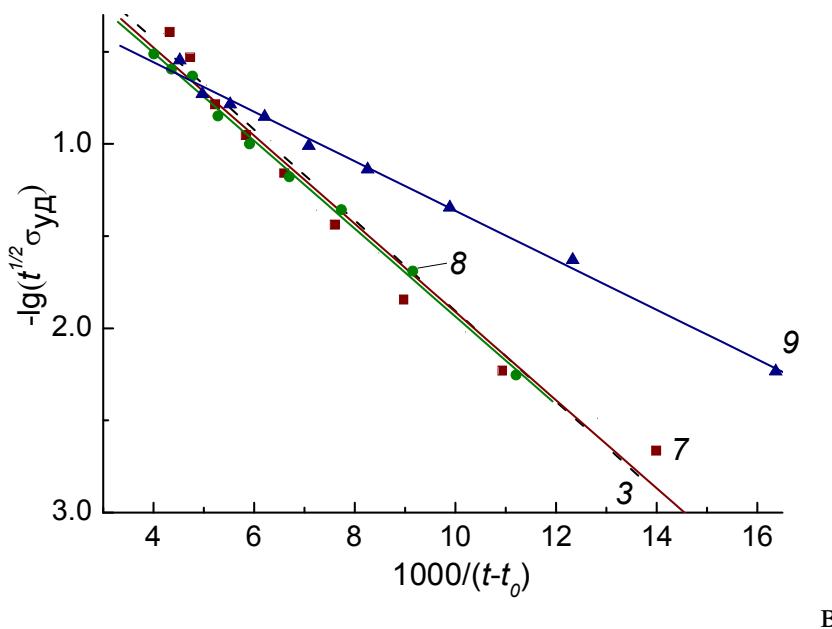


Рис. 4.10. ФТФ - зависимость проводимости от температуры полимерных электролитов составов: а) - 1-3 (цифры у прямых); б) - ■ - 4, ● - 5, ▲ - 6, - - - 3; в) - ■ - 7, ● - 8, ▲ - 9, - - - 3

Результаты расчета  $E_a^{\phi}$  приведены в табл. 4.9. Из табл. 4.9 видно, что в ряду составов 1-3 общий ионный транспорт наиболее облегчен в системе ДАк-ПЭГ-EMIBF<sub>4</sub>-LiBF<sub>4</sub> = 1:6.5:1 с наибольшим содержанием ИЖ. Общая проводимость ПЭ №3 при комнатной температуре составляет  $2.6 \cdot 10^{-3}$  См/см.

Таблица 4.9. Проводимость ПЭ и ее эффективная энергия активации

№ ПЭ	$\sigma_{уд}$ , мСм/см (20 °C)	$E_a^{\phi}$ , кДж/моль
1	0.0014	15.2±0.7
2	0.074	9.3±0.3
3	2.6	4.7±0.2
4	2.6	4.4±0.1
5	3.6	4.3±0.1
6	4.4	4.1±0.2
7	2.1	4.6±0.3
8	3.9	4.6±0.1
9	4.2	2.6±0.1

В табл. 4.9 также приведены значения проводимости полимерных электролитов с введением EMIBF<sub>4</sub> при 20 °C. Из табл. 4.9 видно, что при увеличении содержания ИЖ в полимерном электролите (составы 1-3) проводимость изменяется на порядок и при 6.5 М становится равной 10<sup>-3</sup> См/см. При добавлении растворителей общая проводимость увеличивается незначительно (в 1.4-2 раза).

Из табл. 4.9 и рис. 4.10б видно, что введение ПК незначительно повышает общую проводимость полимерного электролита и снижает  $E_a^{\phi}$  по сравнению с составом ПЭ №3. При введении ЭК (табл. 4.9 и рис. 4.10в) наблюдается аналогичная тенденция, кроме состава с наименьшим количеством растворителя (ПЭ 7).

Зависимость проводимости ПЭ №7 не подчиняется ФТФ закону. В аррениусовых координатах наблюдается лучшая линейность, при этом значения проводимости во всем температурном интервале лежат ниже значений для исходного состава ПЭ №3. Аналогичный эффект наблюдался ранее в системе полиэфирдиакрилат (ПЭДА)-LiClO<sub>4</sub>-ЭК [161], где методом ИК-спектроскопии, квантово-химическим моделированием и методом электрохимического импеданса было показано, что при малом содержании ЭК (1-2 молекулы на ион Li<sup>+</sup>) в комплексах Li<sup>+</sup>-(звено ПЭДА)<sub>3</sub> с 1 молекулой ЭК возникает более прочное связывание иона лития с полимерной матрицей, что и приводит к снижению проводимости по сравнению с исходным твердым полимерным электролитом состава ПЭДА-LiClO<sub>4</sub>. Это явление обусловлено снижением ограничений для пространственной ориентации полимерного лиганда вокруг иона Li<sup>+</sup> при вхождении молекулы ЭК в его координационную сферу вместо одного звена полимерной матрицы.

*Коэффициенты самодиффузии на ядрах  $^7\text{Li}$  в сетчатых полимерных электролитах ДАк-ПЭГ-EMIBF<sub>4</sub>-LiBF<sub>4</sub>*

Были измерены коэффициенты самодиффузии на ядрах  $^7\text{Li}$  для всех составов полимерных электролитов (табл. 4.7). Результаты приведены в табл. 4.10.

Таблица 4.10. Коэффициенты диффузии ( $D_s$ ) на ядре  $^7\text{Li}$  в полимерном электролите, заселенность фазы ( $P$ ), проводимость ( $\sigma$ ) и эффективная энергия активации ( $E_a^{\text{эф}}$ )

№ ПЭ	Диффузия по $^7\text{Li}$ , м <sup>2</sup> /с				$\sigma_{\text{расчет}}$ , См/см			$\sigma_{\text{эксп}}$ , См/см (20 °C)
	$D_{s1}$	$P_1$	$D_{s2}$	$P_2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_{\text{сумма}}$	
1	$2.0 \cdot 10^{-13}$	1	-		$1.3 \cdot 10^{-5}$	-	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$
2	$5.5 \cdot 10^{-13}$	1	-		$2.6 \cdot 10^{-5}$	-	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$
3	$5.0 \cdot 10^{-12}$	1	-		$1.5 \cdot 10^{-4}$	-	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
4	$5.2 \cdot 10^{-12}$	0.9	$2.5 \cdot 10^{-10}$	0.1	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
5	$9.6 \cdot 10^{-12}$	1	-		$2.1 \cdot 10^{-4}$	-	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$
6	$1.3 \cdot 10^{-11}$	1	-		$2.6 \cdot 10^{-4}$	-	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$
7	$6.1 \cdot 10^{-12}$	0.9	$4.0 \cdot 10^{-10}$	0.1	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$
8	$1.3 \cdot 10^{-11}$	1	-		$2.9 \cdot 10^{-4}$	-	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$
9	$1.3 \cdot 10^{-11}$	1	-		$2.8 \cdot 10^{-4}$	-	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$

Из табл. 4.10 видно, что при добавлении малого количества растворителей ПК и ЭК появляется фаза с заселенностью 10% с высокими  $D_{s2} = 2.5 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с для состава №4 с ПК и  $D_{s2} = 4.0 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с для состава №7 с ЭК, что на 2 порядка выше, чем для  $D_{s1}$  состава №3. Это свидетельствует о возникновении более подвижных носителей заряда с  $^7\text{Li}$  при сольватации молекулами ПК или ЭК.

При дальнейшем увеличении количества растворителей эта фаза не видна из-за быстрого обмена между  $^7\text{Li}$ , находящихся в различном окружении. Но

усредненное значение  $D_{s1}$  имеет тенденцию к увеличению с ростом содержания растворителей.

Была рассчитана проводимость из данных  $D_{s1}$  и  $D_{s2}$  по уравнению Нернста-Эйнштейна (уравнение (1)), как описано в Главе 2, п. 2.3.1. Результаты расчета приведены в табл. 4.10. Следует иметь в виду, что при увеличении содержания растворителей концентрация соли лития уменьшается, но, несмотря на это, рассчитанная проводимость на  ${}^7\text{Li}$  увеличивается, хотя и остается порядка  $10^{-4} \text{ См}/\text{см}$ .

Без ионной жидкости для сетчатых полимерных электролитов [162] коэффициенты диффузии  $D_s$  на ядрах  ${}^7\text{Li}$  обычно порядка  $10^{-9}\text{-}10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ , но в присутствии ионной жидкости из-за конкурентного транспорта скорость диффузии ионов лития замедляется. Ранее этот эффект мы наблюдали в аналогичной системе ДАк-ПЭГ –  $\text{LiBF}_4$  – ПК/ЭК в присутствии ионной жидкости  $\text{BMIBF}_4$  [163], где  $D_{s2}$  на ядрах  ${}^7\text{Li}$  достигало еще меньшего порядка ( $10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ ), чем в системе с  $\text{EMIBF}_4$ .

#### *Изучение полимерных электролитов методом термогравиметрии*

Исследование термической стабильности полимерных электролитов было проведено методом ТГА на четырех лучших по проводимости составов ПЭ №3, 7-9. Результаты приведены на рис. 4.11. Так как ТГА исследование направлено на изучение, как температуры начала потери массы, так и величины потери массы с возрастанием температуры, то для наглядности эти характеристики отмечены на отдельных графиках. Начало потери массы считается при ее уменьшении более чем на 1 масс.%, что соответствует погрешности прибора. Измерения проводили от комнатной температуры до  $150^\circ\text{C}$ .

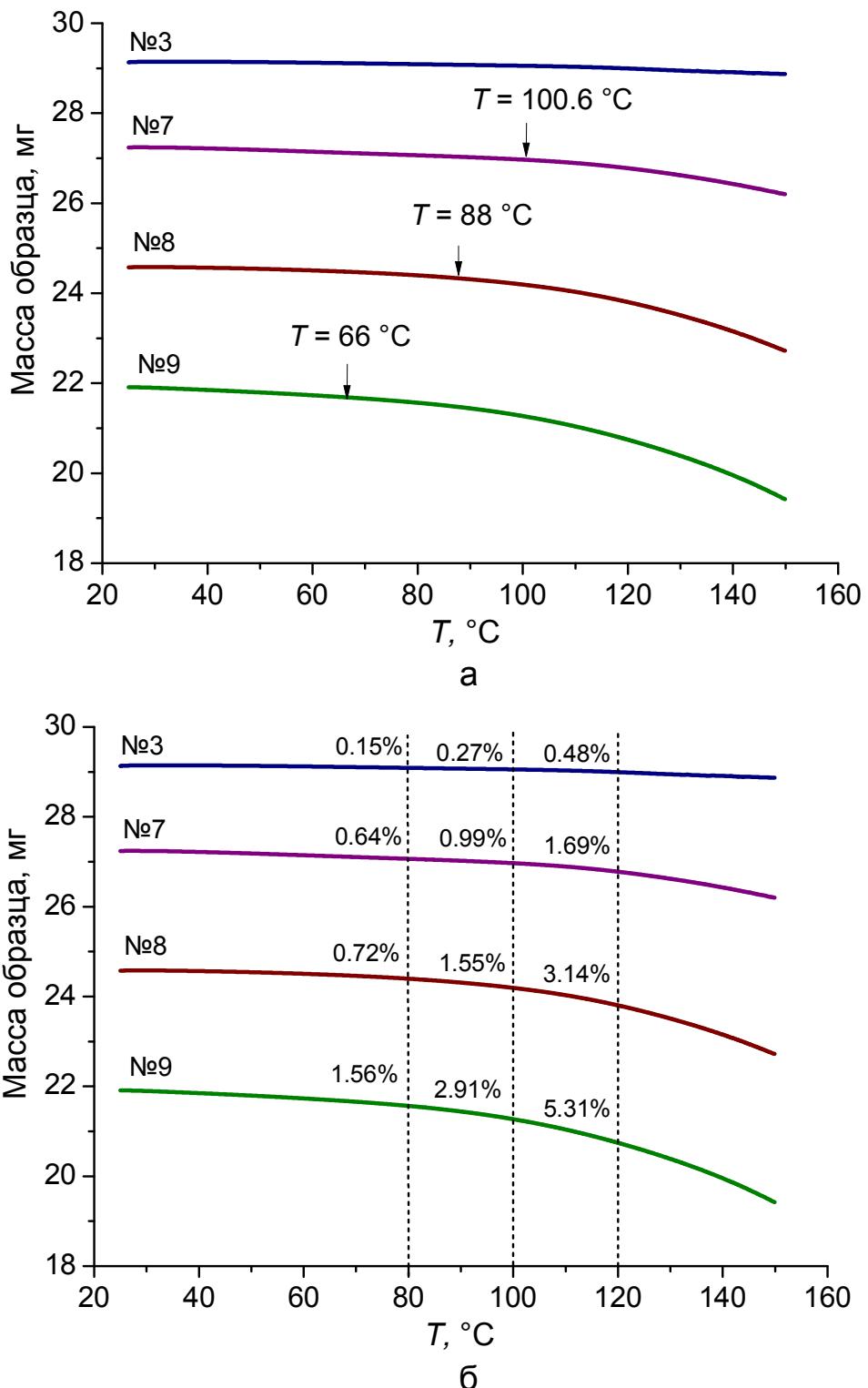


Рис. 4.11. Термограммы образцов полимерных электролитов состава 3,7-9, где а) температура, при которой начинается потеря массы, б) величины потери массы с возрастанием температуры для разных составов ПЭ

Из рис. 4.11а видно, что ПЭ состава №3 на основе системы ДАк-ПЭГ-EMIBF<sub>4</sub> - LiBF<sub>4</sub> термически стабилен до 150 °С. При добавлении 3 моль этиленкарбоната температура потери массы составляет 100 °С, при добавлении 6

моль – 88 °С, а 9 моль – всего 67 °С. На рис. 4.11б показана скорость потери массы, из которой видно, что она также увеличивается при добавлении ЭК, и наиболее стабильные составы это ПЭ №3 и 7.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно выделить оптимальный состав полимерного электролита, обладающий как высокой проводимостью, так и термостабильностью – ПЭ №7 [ДАк-ПЭГ– LiBF<sub>4</sub>-EMIBF<sub>4</sub>– ЭК (1:1:6:3 моль)]. Данный состав и был выбран для дальнейших исследований в прототипах литий-органических аккумуляторов.

## **ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ РАБОТЫ ПРОТОТИПА ЛИТИЙ-ОРГАНИЧЕСКОГО АККУМУЛЯТОРА С ПОЛИИМИДНЫМ КАТОДОМ**

Применение органических электроактивных материалов открывает новые возможности для развития высокоемкостных электрохимических устройств запасания энергии. Практически неограниченный потенциал для структурного дизайна органических соединений позволяет менять их электрохимические свойства и физико-химические характеристики. Существует множество примеров органических катодных материалов с теоретической и даже практической емкостью, превышающей 300 мАч/г. Это намного больше по сравнению с реализуемой в настоящее время технологией литий-ионных аккумуляторов с использованием неорганических катодов, имеющих емкость 140-170 мАч/г. Что касается плотности энергии, например, бензохинон (BQ) потенциально может обеспечить до 1400 Втч/кг, как следует из его потенциала 2.8 В и теоретической емкости 496 мАч/г. Эти значения превосходят характеристики наиболее распространенных коммерческих материалов, таких как  $\text{LiCoO}_2$  (550 Втч/кг) и  $\text{LiFePO}_4$  (500 Втч/кг). Наиболее перспективными органическими катодными материалами на сегодняшний день являются ароматические полиимиды с теоретической емкостью близкой к 400 мАч/г и плотностью энергии 1000 мВтч/г.

В данной главе будет изучен катодный материал, полученный из диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и гидразина (NDI-HY, схема 2.1), который имеет лучшие электрохимические характеристики с практической мощностью  $>200$  мАч/г в комбинации с достаточной стабильностью в течение первых 100 циклов [88].

Но существуют и недостатки органических катодных материалов. Они связаны с существенно низкой электрической проводимостью, при которой требуется большее количество токопроводящей добавки – углеродной сажи. Вторая проблема – растворимость органических катодов в аprotонных жидкых электролитах во время заряд-разрядного циклирования. Поэтому использование

полимерного электролита в случае органических катодов позволяет решить эту проблему.

Целью данной работы явилось изучение влияния состава электролитной системы на работу Li-органического аккумулятора и исследование возможных механизмов деградации данного полииамида.

### 5.1. Экспериментальное исследование влияния состава электролитной системы на работу литий-полимида аккумулятора

Каждое повторяющееся звено полииамида NDI-HY потенциально может принять до 4 электронов и 4 ионов лития на единицу при восстановлении (схема 5.1), что приводит к теоретической удельной емкости 406 мАч/г. В соответствии с редокс-механизмом, показанным на схеме 5.1, можно ожидать появления двух ступеней на кривых заряда-разряда, соответствующие двум последовательным 2-х электронным процессам.

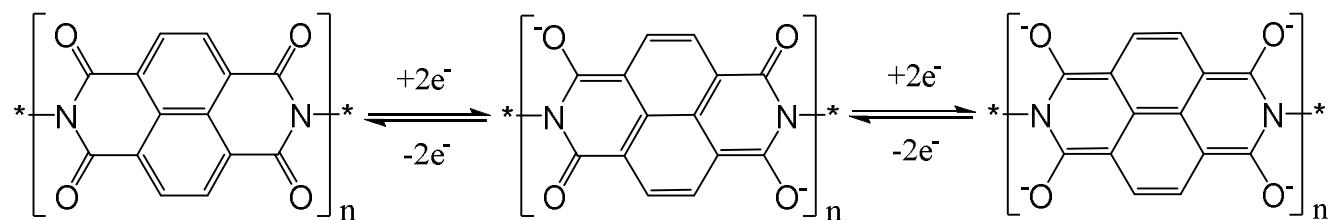


Схема 5.1. Электрохимическое восстановление и окисление NDI-HY

Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) литий-полииридного аккумулятора, полученная при скорости развертки 2 мВ/с представлена на рис. 5.1. Из рис. 5.1. видно, что волны восстановления (~2.20 В) и окисления (~2.73 В) симметричны, что свидетельствует об обратимом двухэлектронном процессе. Профиль напряжения заряда и разряда показывает только одну ступень в диапазоне потенциалов 1.5-3.5 В (рис. 5.2), что говорит о согласованности результатов. Так как присоединение первого иона лития более затруднено по сравнению с присоединением второго иона  $\text{Li}^+$ , то это создает условие для возникновения только одного редокс-перехода, поскольку восстановление

системы до анион-радикала  $A^-$  требует больших энергетических затрат, чем до дианиона  $A^{2-}$ . Поэтому второй этап восстановления ( $A^-/A^{2-}$ ) происходит очень быстро, и разность потенциалов между этими двумя этапами слишком мал, чтобы он проявился на плато. Наши результаты (рис. 5.1) согласуются с литературными данными [88], где ЦВА снимали при скорости развертки 0.1 мВ/с (рис. 1.14).

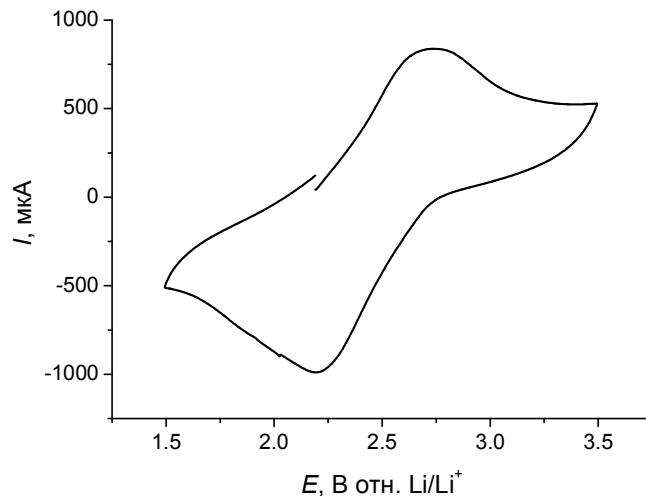


Рис. 5.1. Циклическая вольтамперограмма NDI-HY-катода относительно Li при скорости развертки 2 мВ/с

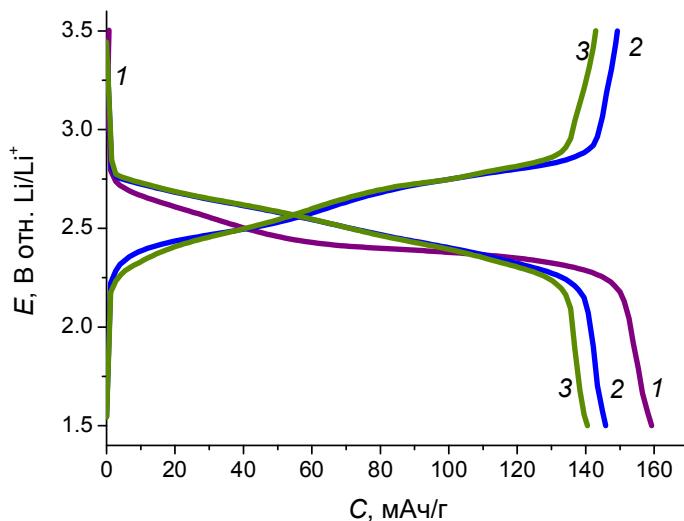


Рис. 5.2. Зарядно-разрядные характеристики, показывающие одно плато в диапазоне потенциалов 1.5-3.5 В. У кривых обозначен номер цикла

На рис. 5.2. представлен вид заряд-разрядных характеристик литий-полиимидного аккумулятора с жидким электролитом. Диапазон потенциалов для циклирования 1.5-3.5 В был выбран по данным ЦВА (рис. 5.1), где реализуется обратимый процесс по 2-х электронному механизму (схема 5.1). Плато имеет

наклон, характерный для полимерных структур активного материала катода, что связано со стерическими затруднениями электрохимического окисления и восстановления в полимерной матрице.

Экспериментально полученная практическая емкость 160 мАч/г соответствует  $\sim 50\%$  от теоретического значения, таким образом, очевидно, что только первый 2-х электронный процесс (схема 5.1) реализуется в заданном диапазоне потенциалов.

С полиимидным катодом и Li-анодом были собраны ячейки с жидким электролитом состава 1 M LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1:1 по массе) и с полимерным электролитом, состав которого был оптимизирован в Главе 4 (состав №7). Заряд-разрядное циклирование проводили при различных скоростях тока 0.1C, 0.5C и 2C, где C – скорость, рассчитанная по уравнению 6 (Глава 2, п. 2.3.2), исходя из теоретической емкости (уравнение (7), Глава 2, п. 2.3.2), соответствующей 4-х электронному механизму. Поэтому, если рассматривать практически достижимую емкость (по 2-х электронному механизму), то скорости в действительности в 2 раза выше указанных. Результаты заряд-разрядного циклирования приведены на рис. 5.3.

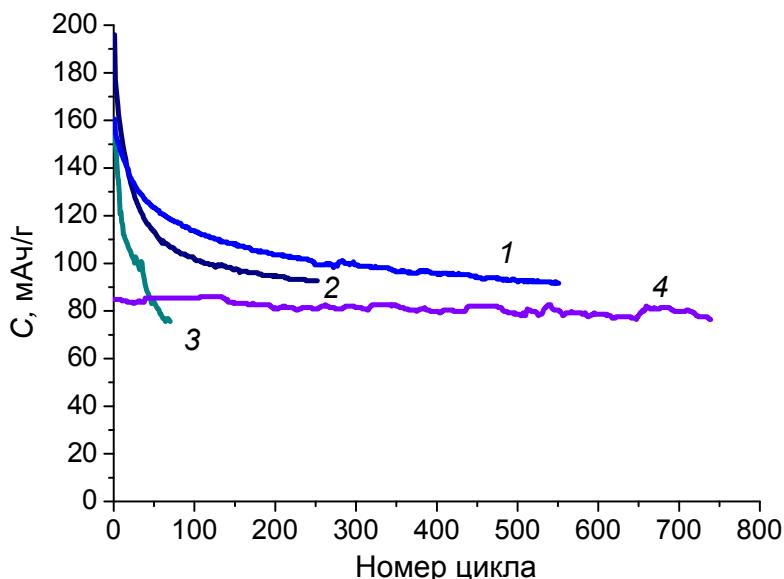
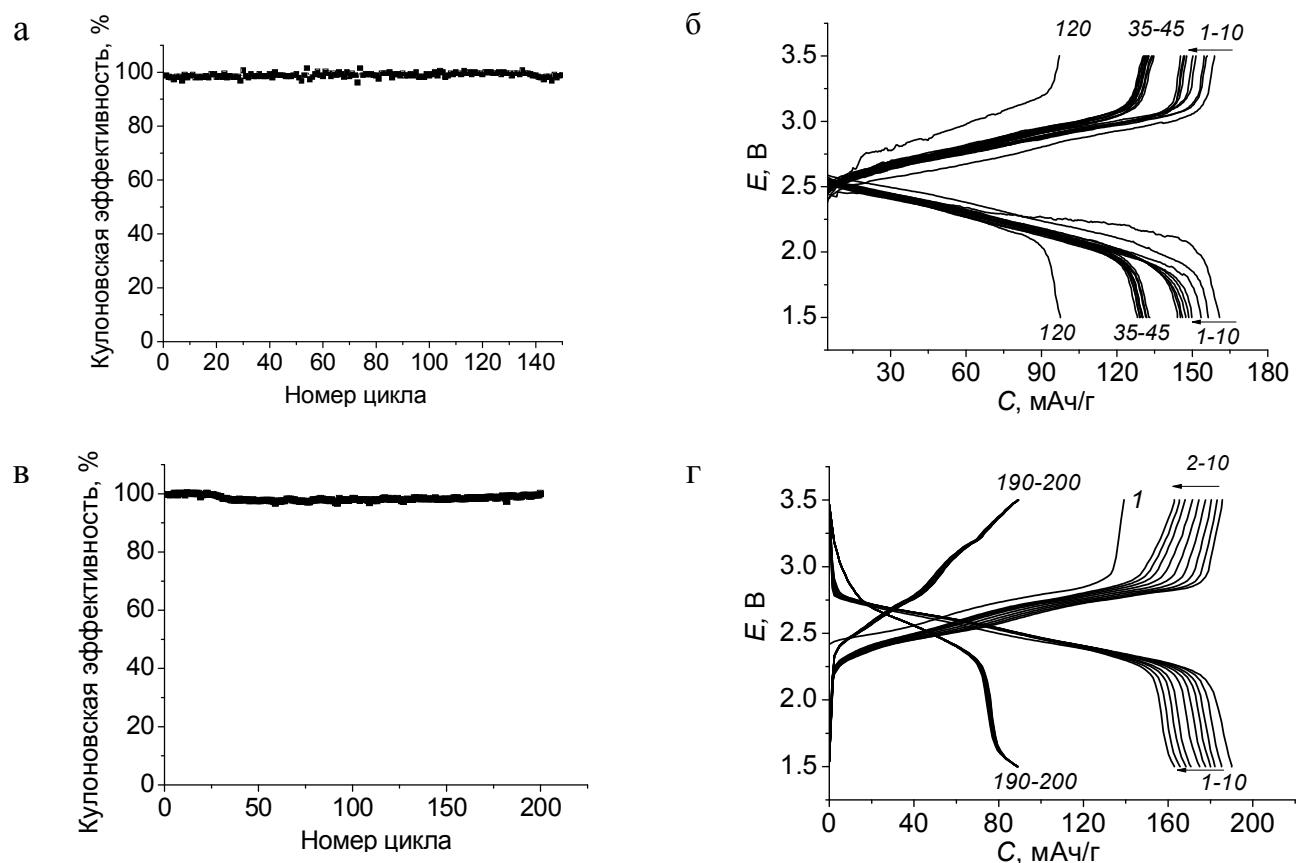


Рис 5.3. Циклическая работоспособность Li/NDI-HY аккумулятора при скоростях:  
1 - 2C; 2 - 0.5C; 3- 0.1C (с жидким электролитом); 4 – 0.5C (с полимерным  
электролитом)

Рассмотрим сначала результаты испытаний ячейки с жидким электролитом. Из рис. 5.3 видно, что начальная емкость 160 мАч/г достигается при самой низкой скорости 0.1С. Тем не менее, она быстро снижается до ~ 50% от начального значения после 70 циклов заряда-разряда. Циклирование при скорости 0.5С привело к значительно более высокой начальной емкости ~ 200 мАч/г. Деградация катода в этом случае была значительно медленнее, чем во время циклирования при скорости 0.1С, поэтому аккумулятор сохранил 53% первоначальной емкости после 250 циклов. Аккумуляторы показали самую высокую стабильность при максимальной скорости циклирования 2С: начальная емкость 160 мАч/г уменьшается на 36% после 250 циклов и на 42% после 550 циклов.

Кулоновская эффективность аккумуляторов, циклировавшихся при различных скоростях сравнивается на рис. 5.4.



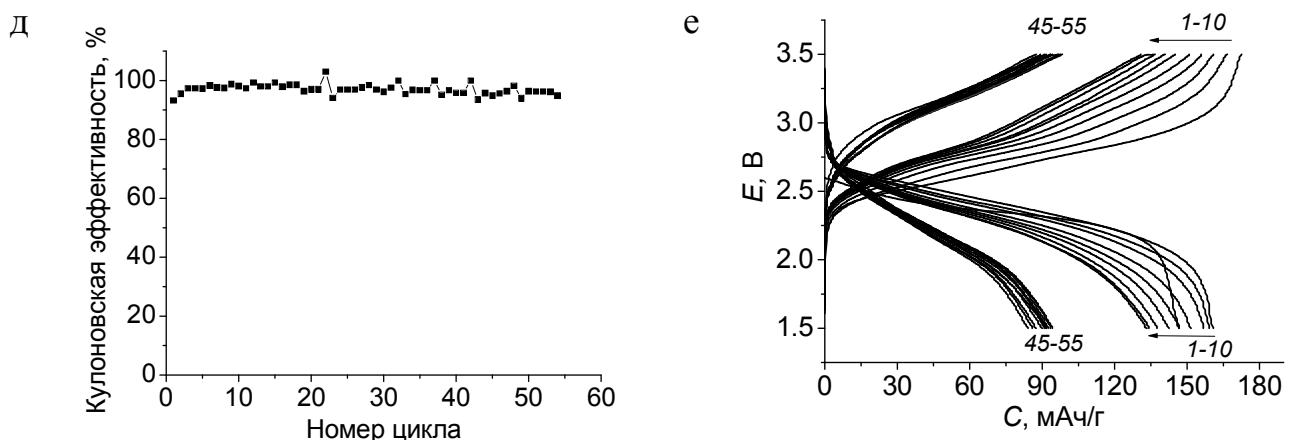


Рис. 5.4. Кулоновская эффективность (а, в, д) и изменение зарядно-разрядных характеристик (б, г, е) аккумуляторов с жидким электролитом при различных скоростях тока: 2С (а-б); 0.5С (в-г) и 0.1С (д-е). Номера цикла указаны у соответствующих кривых

Почти постоянная кулоновская эффективность  $\sim 97\%$  наблюдалась при циклировании при самой низкой скорости 0.1С. Увеличение скорости тока до 0.5С и 2С приводит к повышению средней кулоновской эффективности до 98.1% и 98.3%, соответственно. Профили напряжения заряда-разряда аккумуляторов показывают значительное изменение при циклировании, связанное с потерей емкости. Выявленная необычная зависимость падения емкости и кулоновской эффективности от скорости заряда/разряда предполагает, что введение ионов лития в катодный материал не является полностью обратимым. Скорее всего, необратимое внедрение, ответственное за деградацию аккумулятора, связано с некоторыми побочными процессами, происходящими в материале катода с присоединенным ионом лития.

Для того чтобы понять механизм деградации катода, мы заменили стандартный жидкий электролит на полимерный. Аккумулятор с полимерным электролитом показал хорошую устойчивость во время циклирования при 0.5С с почти постоянной удельной емкостью  $\sim 85$  мАч/г, сохраняемой в течение более 740 циклов (рис. 5.3, кривая 4).

Кулоновская эффективность аккумулятора была близка к 100% в течение 700 циклов, и профиль напряжения показал лишь незначительные изменения с

течением времени (рис. 5.5). Таким образом, внедрение ионов  $\text{Li}^+$  в органический катод было полностью обратимым, в отличие от аккумуляторов, собранных с использованием стандартного жидкого электролита. По-видимому, молекулы растворителя, присутствующие в жидком электролите, способствуют деградации катода NDI-HY.

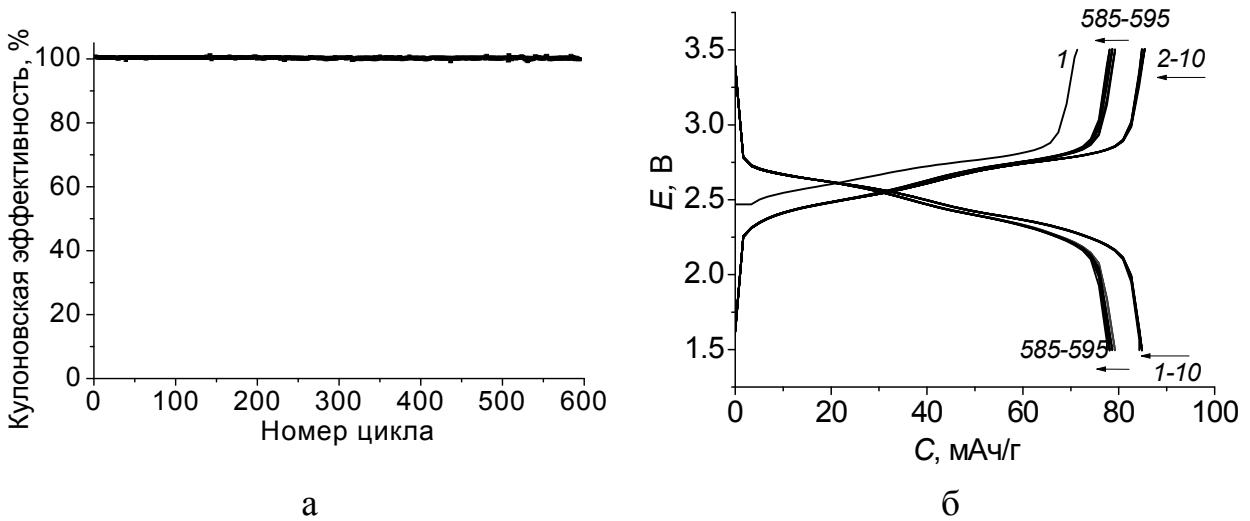


Рис. 5.5. Кулоновская эффективность (а) и изменение заряд-разрядных характеристик (б) аккумуляторов, собранных с полимерным электролитом (скорость 0.5С). У кривых указаны номера циклов

## 5.2. Квантово-химическое моделирование структурных изменений полииimidного катода и экспериментальная проверка его результатов

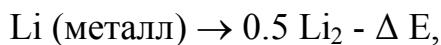
### 5.2.1. Квантово-химическое моделирование структурных изменений полииimidного активного катодного материала в процессе литирования-делитирования

Для лучшего понимания механизма электрохимического литирования NDI-HY и выявления некоторых возможных путей деградации этого материала, были проведены квантово-химические расчеты по теории функционала плотности. Рассмотрена молекулярная структура, состоящая из двух повторяющихся звеньев полимера (далее димера) в качестве достаточной молекулярной модели для объяснения электрохимического поведения NDI-HY. Модель была откалибрована

путем расчета частот колебаний карбонильных групп ( $1695$  и  $1708\text{ см}^{-1}$ ), которые, как было обнаружено, хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми перекрывающимися пиками поглощения при  $1706$  и  $1718\text{ см}^{-1}$  в (см. ИК-спектр с Фурье преобразованием на рис. 2.1). Основываясь на этой корреляции, можно предположить, что структурные переходы модели димера хорошо отражают поведение всего полимера NDI-HY.

Оптимизация геометрии показала, что плоскости соседних повторяющихся звеньев полиимида расположены перпендикулярно по отношению друг к другу из-за стерических взаимодействий карбонильных групп. Двухэлектронное восстановление каждого повторяющегося звена NDI-HY и внедрение двух ионов лития приводит к заметной планаризации структуры с двугранным углом C-N-N-C, сниженным до  $70^\circ$  и карбонильной связи C=O, вытянутой от  $1.22$  до  $1.26\text{ \AA}$ , в то время H-H-связь становится лишь на  $0.01\text{ \AA}$  больше (рис. 5.6).

При расчете энергии реакции литирования органического материала удобно рассматривать молекулу  $\text{Li}_2$  в качестве источника лития. В рамках этой модели легко пересчитывать полученные энергии относительно металлического лития с использованием следующего уравнения:



где  $\Delta E = 24.90.3$  ккал/моль было экспериментально обнаружено [164].

Энергии последовательных добавлений первого и второго атомов Li к каждому повторяющемуся звену NDI-HY, приводящих к образованию структуры I (рис. 5.6), были равны  $55.6$  ккал/моль. В то время как атом Li прикрепляется к карбонильной группе, она теряет электрон и превращается в ион  $\text{Li}^+$ . Координация катиона лития с двумя карбонильными группами соседних звеньев имида снижает его эффективный атомный заряд (далее атомный заряд по Хиршфельду) до  $+0.49$ . Тем не менее, структура I не описывает основное состояние системы, и, как предполагается, подвергается спонтанной трансформации в гораздо более энергетически выгодную плоскую структуру II (рис. 5.6).

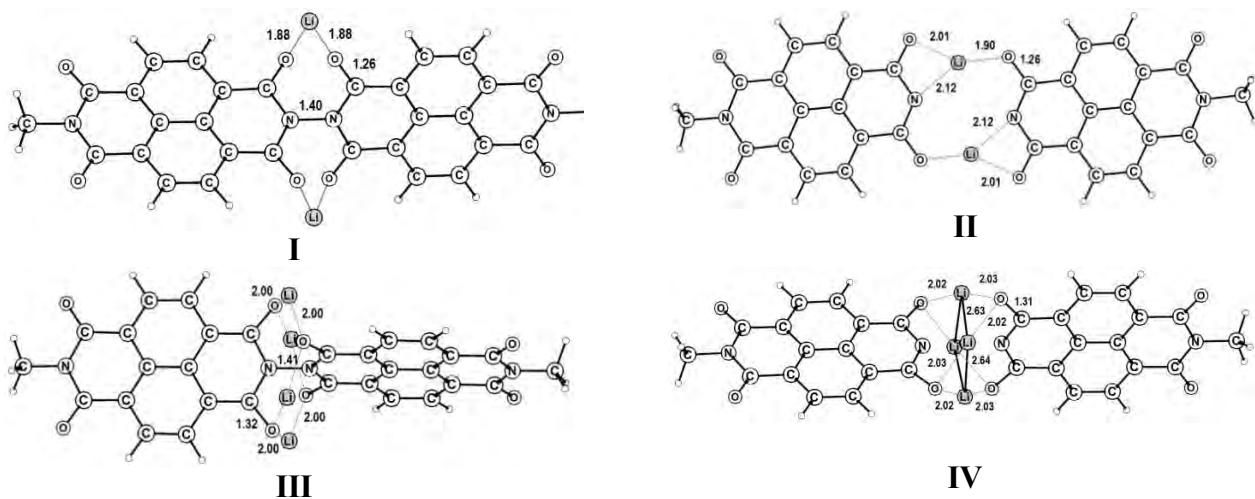


Рис. 5.6. Структуры продуктов, образующихся при добавлении 2-х (I-II) и 4-х (III-IV) атомов Li на повторяющееся звено NDI-HY полимера

Действительно, расщепление N-N связи приводит к существенному увеличению энергии 70.4 ккал/моль (схема 5.2). Этот результат становится очевидным, если сравнить энергию связи N-N в димере (85.2 ккал/моль), сродство к электрону радикалов, образующихся при расщеплении N-N связи (96.7 ккал/моль) и выделение энергии при присоединении двух электронов к димеру (78.9 ккал/моль).

Кроме того, усиление координации атомов лития в структуре II (рис. 5.6) приводит к уменьшению эффективного атомного заряда до +0.34 и обеспечивает дополнительный выигрыш в энергии. Интересно отметить, что триплетное состояние структуры II на 39.7 ккал/моль выше по энергии, чем синглетное. Таким образом, эта структура представляет собой диамагнитный координационный полимер, как показано на схеме 5.2.

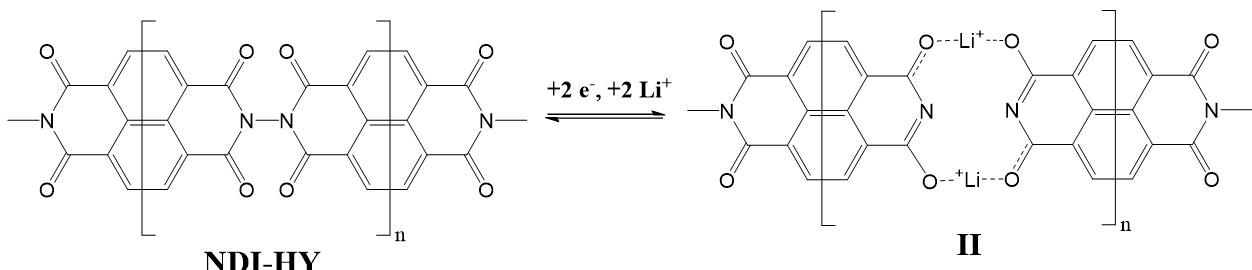


Схема 5.2. Спонтанное расщепление N-N-связи в основной цепи NDI-HY при восстановлении и образование координационного полимера II, состоящего из нескольких фрагментов с низким молекулярным весом, соединенных ионами  $\text{Li}^+$

Внедрение двух дополнительных атомов лития в структуру I (что соответствует 4-х электронному восстановлению каждого повторяющегося звена в NDI-HY) приводит к образованию структуры III (рис. 5.6) с существенно меньшим увеличением энергии 70.4 ккал/моль (по сравнению с 101.1 ккал/моль для первых двух атомов лития). Эта структура также неустойчива по отношению к расщеплению связи N-N с образованием IV с выделением 70.4 ккал/моль (рис. 5.6). Структура IV не является плоской, как оригинальный димер, и демонстрирует две короткие Li-O координационные связи ( $\sim 2.02 \text{ \AA}$ ) вместе с двумя дополнительными координационными связями Li-N ( $\sim 2.35 \text{ \AA}$ ). Увеличение координационного числа приводит к снижению эффективного заряда на атомах Li вплоть до +0.38. Триплетное состояние IV имеет на 4.5 ккал/моль более низкую энергию, чем соответствующая структура синглета. Примерно треть спиновой плотности равномерно распределяется по карбонильным группам, окружающих пояс атомов Li.

Очень заметным является формирование коротких Li-Li контактов ( $2.64 \text{ \AA}$ ), которые обеспечиваются путем координации Li с соседними атомами кислорода и азота. Эти контакты не могут рассматриваться в качестве слабых связей Li-Li, так как их маллиkenовские заселенности почти равно нулю.

Разумно предположить, что 3D-структура полимера NDI-HY оказывает решающее влияние на электрохимические свойства этого материала и его структурной эволюции при восстановлении. Молекулярное моделирование показывает, что полимерные цепи могут быть упакованы в регулярные структуры типа ламелей, как показано на рис. 5.7.

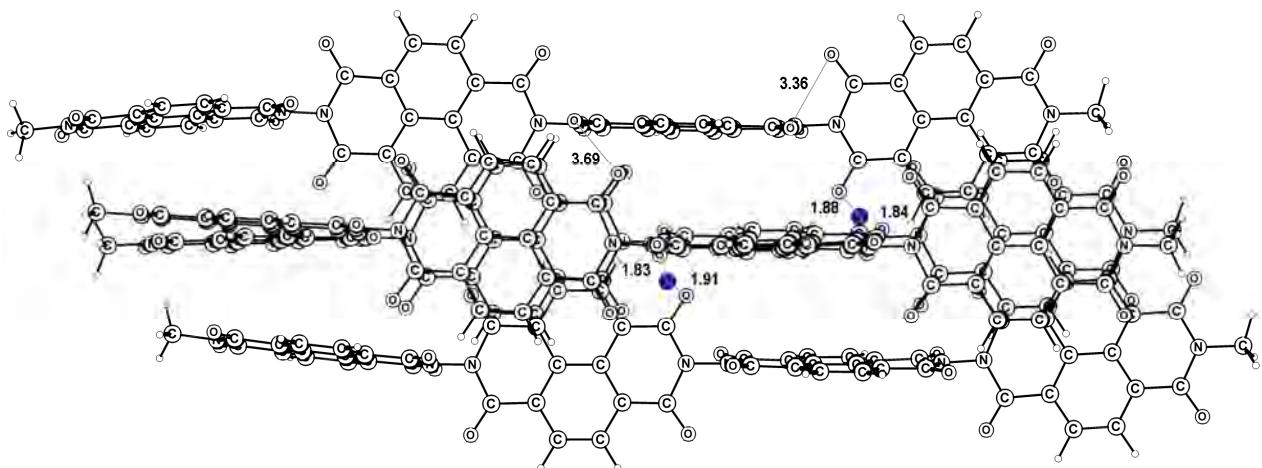


Рис. 5.7. 3D-модель из четырех полиимидных олигомеров, легированного двумя атомами Li (синий)

Важно отметить, что межмолекулярные контакты между атомами О карбонильных групп ( $3.69 \text{ \AA}$ ) сравнимы по длине с внутримолекулярными ( $3.36 \text{ \AA}$ ). Рассчитанная энергия межмолекулярного координационного связывания 2-х атомов Li еще выше (119 ккал/моль), чем для межмолекулярного продукта I (101.1 ккал/моль). Таким образом, введение Li в твердотельную структуру NDI-HY должно приводить к формированию 3D структуры, собранной с помощью сильной координации Li-O и ионных связей. Мономерные звенья, образующиеся при расщеплении N-N связи (схема 5.1), остаются в ловушке в такой структуре сетки, которая сохраняет свою целостность. После быстрого делитирования ожидается обратный процесс, показанный на схеме 5.1, назад к образованию исходного полиимида NDI-HY, тем самым обеспечивая стабильную работу аккумулятора при циклировании, что было экспериментально обнаружено для аккумуляторов с полимерным электролитом.

Тем не менее, если продукты с низкой молекулярной массой, полученные из NDI-HY с помощью разрыва связи N-N, сольватированы компонентами электролита (этиленкарбонат, диметилкарбонат), их координационное связывание с соседними звеньями может быть ослаблено и даже потеряно полностью, что приводит к их распаду: переориентация, диффузия и растворение. Этот механизм

приводит, в конце концов, к деградации катодного материала и падению емкости аккумулятора.

Этот механизм разрушения должен зависеть от (1) диффузии молекул растворителя в катодный композит и проникновение в 3D-клеткоподобную структуру NDI-HY с внедренным литием; (2) от энергетически выгодной ориентации молекул растворителя вблизи фрагментов NDI-HY; (3) распада сольватированных низкомолекулярных фрагментов NDI-HY из 3D катодной сетки; и (4) диффузии сольватированных видов обратно в электролит. Все эти процессы, как ожидается, будут довольно медленными, и в частности, диффузию молекулярных частиц (например, стадия 4) в вязкой среде следует рассматривать в качестве лимитирующей стадии. Таким образом, расщепление полимерной цепи NDI-HY на мелкие части при внедрении лития и удержание его в таком раздробленном состоянии в течение более длительного времени (циклирование аккумулятора при низких скоростях) приводит к более серьезной деградации. Наоборот, быстрое циклирование не дает достаточного количества времени для сольватации восстановленных структур и их диффузии из композита катода в электролит. Таким образом, циклирование аккумулятора при более высоких скоростях тока должно привести к большей стабильности, что полностью согласуется с нашими экспериментальными данными.

### **5.2.2. Экспериментальная проверка результатов квантово-химических расчетов**

Для проверки предлагаемого механизма деградации катода были вскрыты ламинированные корпуса проциклированных аккумуляторов в перчаточном аргоновом боксе. Извлечен жидкий электролит и проанализирован его состав УФ-спектроскопией и электро-масс-спектрометрией. Оба метода выявили однозначное присутствие низкомолекулярных веществ, образующихся при фрагментации NDI-HY. В частности, масс-спектрометрия показала несколько сигналов, связанных с сольватированными комплексами (NDI-HY) 2-х димеров с 2-мя ионами  $\text{Li}^+$  (рис. 5.8).

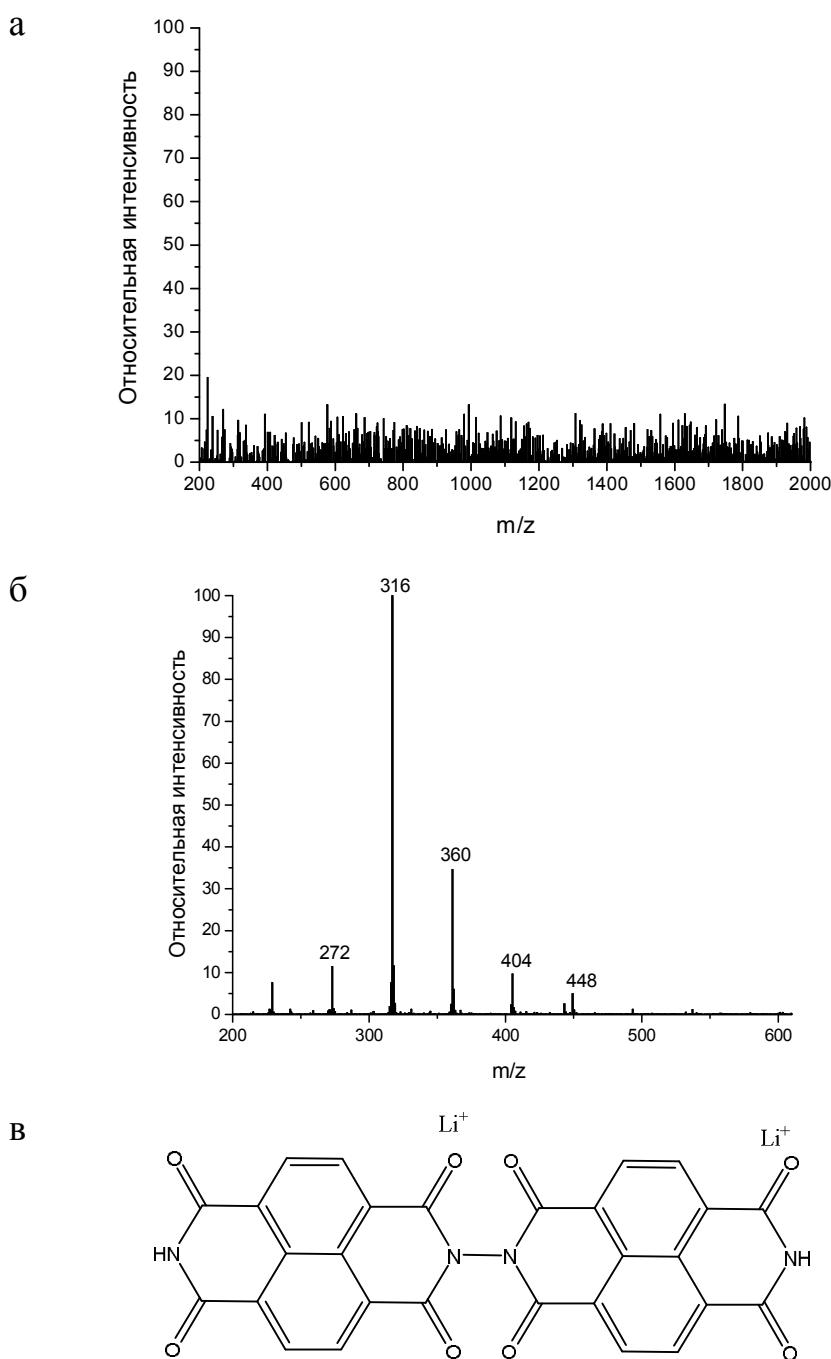


Рис. 5.8. Электро-масс-спектры электролита, экстрагированного из эталонного нециклизированного аккумулятора (а), аккумулятора, проциклированного в течение 200 циклов при 0.1 С (б). Молекулярная структура репрезентативного фрагмента NDI-HY (в) отвечает за появление ионов  $M^{2+}$  ( $m/z = 272$ ),  $[M + \text{ЭК}]^{2+}$  ( $m/z = 316$ ),  $[M + 2 \text{ ЭК}]^{2+}$  ( $m/z = 360$ ),  $[M + 3\text{ЭК}]^{2+}$  ( $m/z = 404$ ) и  $[M + 4 \text{ ЭК}]^{2+}$  ( $m/z = 448$ )

УФ-спектры поглощения продемонстрировали три полосы, характерные для ядра NDI (рис. 5.9). Подчеркнем, что полимер NDI-HY не может быть растворен в электролите без расщепления полимерной цепи, так как материал NDI-HY

осаждают из хинолина в процессе синтеза, и дополнительно экстрагируют горячим пропиленкарбонатом, чтобы удалить все растворимые фракции. Действительно, в ячейках сравнения, которые хранились в течение того же периода времени без циклирования, не выявлено NDI-HY-остатков в электролите.

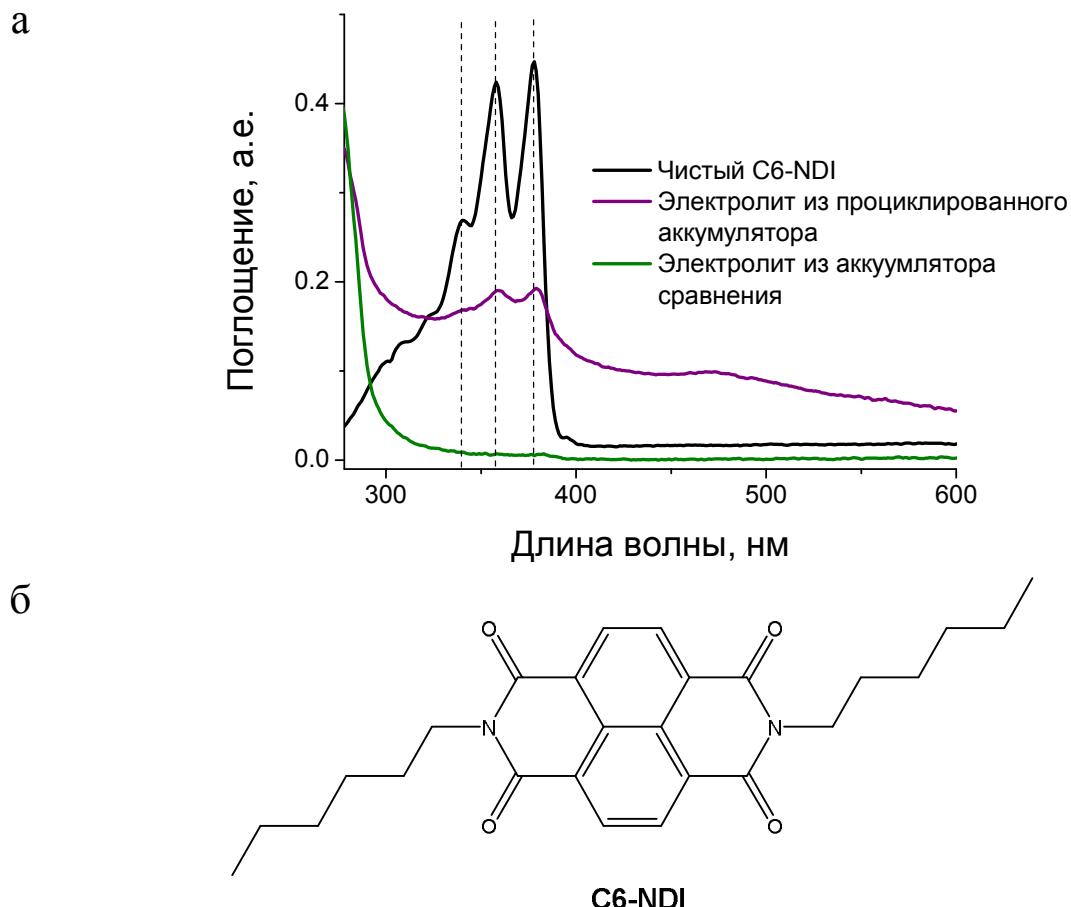


Рис. 5.9. УФ-видимые спектры поглощения электролита, извлеченного из эталонного нециклированного аккумулятора, аккумулятора, проциклированного в течение 200 циклов при 0.1 С и чистого нафталиндиимида C6-NDI (а).

Молекулярная структура C6-NDI (б). Вертикальные линии в (а) маркировочной характеристике поглощения NDI приведены в качестве ориентира для глаза

Полученные результаты свидетельствуют о том, что NDI-HY действительно претерпевает расщепление на низкомолекулярные фрагменты при введении лития, и необратимое растворение этих фрагментов в жидком электролите отвечает за снижение емкости во время циклирования.

**Таким образом,** был исследован перспективный органический полиимидный катодный материал NDI-HY с теоретическими и практическими

емкостями  $\sim 400$  мАч/г и  $\sim 200$  мАч/г соответственно. NDI-HY-литиевые аккумуляторы, изготовленные со стандартным жидким электролитом показали быстрое падение емкости с необычной зависимостью от скорости циклирования. Впервые были рассмотрены причины этой деградации путем моделирования последовательного присоединения лития в структуру NDI-HY по теории функционала плотности. Выявлена обратимая фрагментация основной полимерной цепи с разрывом связи N-N при 2-х электронном и 4-х электронном восстановлении. Были показаны продукты с низкой молекулярной массой, вероятно, образующиеся при электрохимическом расщеплении полиимидных цепей NDI-HY, которые, как было показано, связаны друг с другом множественными межмолекулярными O ... Li ... O координационными связями, сохраняющими структурную целостность исходной 3D-твердой фазы. Это обеспечило стабильную работу литий-NDI-HY-аккумуляторов в течение более 740 циклов с использованием полимерного электролита на основе ДАк-ПЭГ:LiBF<sub>4</sub>:EMIBF<sub>4</sub>:ЭК (1:1:6:3). Применение стандартного жидкого электролита индуцировало сольватацию продуктов с низкой молекулярной массой, образующихся на катоде после литирования и их распада из 3D-сети, что привело к необратимой деградации катода. Предлагаемый механизм разрушения полностью согласуется с экспериментально наблюдаемым подавлением падения емкости аккумулятора при увеличении скорости циклирования с 0.1С до 2С.

Установление пути разложения полиимида NDI-HY при электрохимическом восстановлении и условия внедрения лития могут иметь достаточно общий характер деградации и для многих других органических катодных материалов.

## **Выводы**

- 1) Предложены новые составы электролитов для работы Li/CF<sub>x</sub>-системы при низких температурах. Использование небольшой добавки 15-краун-5 обеспечивает интервал рабочих температур до -50 °C, повышенные вольтамперные характеристики и разрядную емкость катода.
- 2) Выявлен механизм влияния добавки 15-краун-5 на Li/CF<sub>x</sub>-систему, которая обеспечивает ее работоспособность при -50 °C за счет двух факторов: понижения температуры стеклования электролита и образования проводящего слоя из краун-эфиров на границе с электродами.
- 3) Впервые синтезированы и исследованы новые полимерные электролиты на основе диакрилата полиэтиленгликоля, соли LiBF<sub>4</sub> с добавкой ионных жидкостей имидазолиевого ряда и карбонатных растворителей. Найден состав, обеспечивающий высокую проводимость  $2 \cdot 10^{-3}$  См/см при 20 °C и  $1 \cdot 10^{-2}$  См/см при 100 °C и хорошую термостабильность до 100 °C.
- 4) Впервые экспериментально и теоретически изучен механизм деградации полииimidного катодного материала, который обусловлен дефрагментацией полимерной цепи во время восстановления с последующим растворением образующихся низкомолекулярных фрагментов в органическом электролите.
- 5) Показано, что высокая скорость (2C) заряд-разрядного циклирования и использование электролита на основе ионной жидкости стабилизирует работу литий-органической системы в течение 740 циклов.

## Заключение

В рамках настоящей работы разработаны физико-химические подходы к получению перспективных материалов для литий-органических источников тока.

Для расширения рабочих температур созданы низкотемпературные и термоустойчивые электролитные системы. Низкотемпературные представляют собой жидкие органические электролиты на основе 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат/метилэтилкарбонат (1:1:3), модифицированных добавкой 15-краун-5. Добавление к этиленкарбонату растворителей с низкой температурой плавления в соотношении 1:4 позволило понизить температуру стеклования до -114 °С. Данный состав электролита по данным метода ДСК не имеет фазовых переходов 1-го рода вплоть до температур стеклования, что позволяет считать его работоспособным вплоть до -64 °С. Добавка 15-краун-5, как показали исследования, не только понижает температуру стеклования электролита, но и десольватирует катион лития, чем препятствует участию растворителя в электродной реакции.

Как было показано методом квантово-химического моделирования, образование слоев из краун-эфиров при низких температурах обеспечивает быстрый транспорт катионов Li<sup>+</sup> к поверхности электрода.

Но жидкие электролиты имеют ограничение 60 °С, когда начинается разложение соли и появляются пары легколетучих органических растворителей.

Создание высокотемпературных электролитных систем основано на замене легколетучего аprotонного растворителя, который не является пожаробезопасным, на ионные жидкости (ИЖ). В рамках работы исследованы ИЖ – тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIBF<sub>4</sub>) и тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия (EMIBF<sub>4</sub>), последняя из которых показала лучшие характеристики по проводимости в составе полимерного электролита на основе диакрилата полиэтиленгликоля в связи с меньшим по размеру заместителем у кольца имидазолия.

Лучший разработанный состав ДАк-ПЭГ:LiBF<sub>4</sub>:EMIBF<sub>4</sub>:ЭК (1:1:6:3 моль) не имеет летучих компонентов до 100 °С и работоспособен в широком интервале

рабочих температур от -40 до 100 °С с проводимостью  $1.4 \cdot 10^{-4}$  См/см (-40 °С),  $2 \cdot 10^{-3}$  См/см (20 °С) и  $1 \cdot 10^{-2}$  См/см (100 °С).

Кроме этого, при проведении испытаний в прототипе аккумулятора именно этот состав электролита позволил стабилизировать работу полиимидного катода. Замена большей части органического растворителя этиленкарбоната на ионную жидкость EMIBF<sub>4</sub> позволила предотвратить растворение низкомолекулярных фрагментов полиимидной цепи и вывод их из электродной реакции.

Методом квантово-химического моделирования установлен механизм деградации полиимида, имеющего сопряженные карбонильные группы, который состоит в разрыве связи N-N во время реакции енолизации. Теоретически и экспериментально показано, что увеличение скорости литирования сопряженного полиимида препятствует разрыву связи N-N и тем самым стабилизирует работу органического материала.

Исследование электролитных литий-проводящих систем – многообещающее направление с перспективой создания литиевых источников тока с широкой областью рабочих температур и повышенной безопасностью. Замена органического растворителя на ионные жидкости также решает проблему растворимости органических катодов во время работы аккумулятора.

Полученные результаты по изучению механизма деградации органических катодных материалов с сопряженными карбонильными группами, которые на настоящий момент являются самыми перспективными, дают возможность в дальнейшем создавать новые структуры со стабильными связями, позволяющими получать емкость в 2-3 раза выше, чем у существующих неорганических катодных материалов.

## **Список основных сокращений и обозначений**

BMIBF <sub>4</sub>	Тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолий
EMIBF <sub>4</sub>	Тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолий
ESI	Электро-спрей ионизация
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
SBK	Stevens-Bash-Krauss
SEI	Твердоэлектролитная пленка на границе электрод/электролит
BAX	Вольтамперная характеристика
ВК	Виниленкарбонат
ГБЛ	Гамма-бутиrolактон
ДАк-ПЭГ	Диакрилат полиэтиленгликоля
ДМК	Диметилкарбонат
ДМЭ	1,2-диметоксиэтан
ДОЛ	1,2-диоксолан
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ДЭК	Диэтилкарбонат
ИГМП	Импульсный градиент магнитного поля
ИЖ	Ионная жидкость
ИК	Инфракрасная спектроскопия
КСД	Коэффициенты самодиффузии
ЛИА	Литий-ионный аккумулятор
ЛИТ	Литиевый источник тока
МП	Метилпропионат
МФП	Метод функционала плотности
МЭК	Метилэтилкарбонат
НМП	N-метилпирролидон
НРЦ	Напряжение разомкнутой цепи
НС	Нержавеющая сталь
ПБ	Перекись бензоила
ПВДФ	Поливинилиденфторид
ПК	Пропиленкарбонат

ПТФЭ	Политетрафторэтилен
ПЭ	Полимерный электролит
ПЭДА	Полиэфирдиакрилат
ПЭО	Полиэтиленоксид
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ТГА	Термогравиметрический анализ
УНТ	Углеродные нанотрубки
УФ	Ультрафиолетовая спектроскопия
ФТФ-уравнение	Уравнение Фогеля-Таммана-Фульчера
ЭК	Этиленкарбонат
ЯМР	Ядерно-магнитный резонанс

## ПУБЛИКАЦИИ

### **Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и рекомендованные ВАК**

1. Юдина А.В. Влияние добавки ионных жидкостей  $\text{EMIBF}_4$  и  $\text{BMIBF}_4$  на свойства сетчатых полимерных электролитов для литиевых источников тока / А.В. Юдина, **А.А. Игнатова (Слесаренко)**, Н.И. Шувалова, В.М. Мартыненко, О.В. Ярмоленко // Электрохимическая энергетика, 2014. –Т. 14. –№3.–С. 158-163.
2. **Игнатова (Слесаренко) А.А.** Перспективные органические катодные материалы на основе сопряженных карбонильных соединений для литиевых аккумуляторов / **А.А. Игнатова (Слесаренко)**, О.В. Ярмоленко // Альтернативная энергетика, 2015. – № 8-9 (172-173). –С. 112-138.
3. Ярмоленко О.В. Новые полимерные электролиты состава диакрилатполиэтиленгликоля –  $\text{LiBF}_4$  – тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия с введением алкиленкарбонатов / О.В. Ярмоленко, А.В. Юдина, **А.А. Игнатова (Слесаренко)**, Н.И. Шувалова, В.М. Мартыненко, Л.М. Богданова, А.В. Черняк, В.А. Забродин, В.И. Волков // Известия Академии наук. Серия химическая, 2015. – Т. 63. – С.2505-2511.
4. **Ignatova (Slesarenko) A.A.** Influence of 15-crown-5 additive to a liquid electrolyte on the performance of  $\text{Li}/\text{CF}_x$  - systems at temperatures up to  $-50^{\circ}\text{C}$  / **A.A. Ignatova (Slesarenko)**, O.V. Yarmolenko, G.Z. Tulibaeva, A.F. Shestakov, S.A. Fateev // Journal of Power Sources, 2016. – V. 309. – P. 116-121.
5. **Игнатова (Слесаренко) А.А.** Электролитные системы для первичных литий-фторуглеродных источников тока и их работоспособность в широком интервале температур / **А.А. Игнатова (Слесаренко)**, Г.З. Тулибаева, О.В. Ярмоленко, С.А. Фатеев // Электрохимия, 2017. – Т. 53. – № 3. –С. 330–339.
6. Шестаков А.Ф. Влияние добавки ионной жидкости тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия на координационное окружение иона  $\text{Li}^+$  в пропиленкарбонате по данным ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования / А.Ф. Шестаков, А.В. Юдина, Г.З. Тулибаева, Ю.М. Шульга, **А.А. Игнатова (Слесаренко)**, О.В. Ярмоленко // Журнал Физической химии А, 2017. – № 8.– С. 1318-1325.
7. Shestakov A.F. Structural origins of the capacity fading in the lithium-polyimide battery / A.F. Shestakov, O.V. Yarmolenko, **A.A. Ignatova (Slesarenko)**, A.V.

Mumyatov, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // Journal of Materials Chemistry A, 2017. – V.5. – P.6532-6537.

### **Глава в монографии:**

Ярмоленко О.В. Перспективные гибридные органические катодные материалы для литиевых аккумуляторов. Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / О.В. Ярмоленко, А.А. Игнатова (Слесаренко) под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2015. – 676 с.

### **Патент:**

Патент 2592646 от 14 ноября 2014 года «Низкотемпературный литий-фторуглеродный элемент» авторов: Фатеев С.А., Стульба Д.А., Игнатова (Слесаренко) А.А., Ярмоленко О.В. Опубликовано 27.07.2016 Бюл.№21

### **Материалы и тезисы докладов научных мероприятий**

1. Игнатова (Слесаренко) А.А. Влияние  $\text{EMI}^+$  и  $\text{BMI}^+$  катионов на проводимость сетчатых полимерных электролитов для литиевых источников тока / А.А. Игнатова (Слесаренко), А.В. Юдина, Н.И. Шувалова, В.М. Мартыненко // Труды совещания. 12-ое Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Московская обл., г. Черноголовка, 3-5 июля 2014 г. – С. 151.
2. Игнатова (Слесаренко) А.А. Разработка низкотемпературного первичного литиевого источника тока, работающего при температурах до  $-50^\circ\text{C}$  / А.А. Игнатова (Слесаренко), О.В. Ярмоленко, А.В. Жуковский, С.А. Фатеев // Сборник тезисов XIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», г. Алматы, 16-19 сентября 2014 г. – С. 149-153.
3. Игнатова (Слесаренко) А.А. Изучение работы литиевого первичного источника тока с фторуглеродным катодом при низких температурах / А.А. Игнатова (Слесаренко) // Тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете», г. Иваново, 21-25 апреля 2014 г. – С. 157-158.
4. Ярмоленко О.В. Зависимость проводящих свойств полимерного электролита ДАк-ПЭГ -  $\text{LiBF}_4$  - ионная жидкость ( $\text{BMIBF}_4$  и  $\text{EMIBF}_4$ ) от состава / О.В. Ярмоленко, А.В. Юдина, А.А. Игнатова (Слесаренко), Н.И. Шувалова //

XXVI Симпозиум "Современная химическая физика", г. Туапсе, 20 сентября – 1 октября 2014 г. – С. 384

5. **Игнатова (Слесаренко) А.А.** «Особенности допирования ионами Li<sup>+</sup> органических катодных материалов на примере полиимида» / **А.А. Игнатова (Слесаренко)**, А.В. Мумятов // Тезисы на Международную научную конференцию студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015», г. Москва, МГУ, 13-17 апреля 2015 г. [http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2015/data/section\\_32\\_7117.htm](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7117.htm)
6. Ярмоленко О.В. Структурные изменения полиимидных органических катодных материалов при допировании литием / О.В. Ярмоленко, **А.А. Игнатова (Слесаренко)**, А.В. Мумятов, П.А. Трошин, А.Ф. Шестаков // Тезисы на VII Всероссийскую молодежную школу-конференцию «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». г. Иваново, 14-17 апреля 2015 г. – С.389-392.
7. **Игнатова (Слесаренко) А.А.** Выбор системы растворителей для электролитов Li/CF<sub>x</sub>-элемента для работы в широком интервале температур». «Молодая наука в классическом университете / **А.А. Игнатова (Слесаренко)** // Тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых. г. Иваново, 20–24 апреля 2015 г. – С. 151.
8. Ярмоленко О.В. Синтез и физикохимические свойства гель-электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля и ионной жидкости EMIBF<sub>4</sub> / О.В. Ярмоленко, М.П. Березин, **А.А. Игнатова (Слесаренко)**, А.В. Юдина, Н.И. Шувалова , Л.М. Богданова // Тезисы на V Международную конференцию-школу по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры V». г. Волгоград, 1-6 июня 2015 г. – С. 191.
9. Ярмоленко О.В. Перспективные гибридные органические катодные материалы для литиевых аккумуляторов / О.В. Ярмоленко, **А.А. Игнатова (Слесаренко)** // V конференция с элементами научной школы для молодежи «Органические и гибридные наноматериалы», г. Иваново, 29 июня–2 июля 2015 г. – С. 58-60
10. **Игнатова (Слесаренко) А.А.** Образование наноструктурированных высокопроводящих слоев на поверхности электродных материалов литиевого источника тока при низких температурах / **А.А. Игнатова (Слесаренко)**, Г.З. Тулибаева, А.В. Юдина, О.В. Ярмоленко // V конференция с элементами

научной школы для молодежи «Органические и гибридные наноматериалы», г. Иваново, 29 июня–2 июля 2015 г. – С. 115-118

11. **Ignatova (Slesarenko) A.A.** Performance of organic cathode materials based on polyimides for lithium batteries: theory and experiment / **A.A. Ignatova (Slesarenko)**, A.V. Mumyatov, P.A. Troshin, A.F. Shestakov, O.V. Yarmolenko // 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry. Book of abstracts, Moscow, 21 - 23 October 2015. – P. 202
12. **Ignatova (Slesarenko) A.A.** Electrolyte systems for primary lithium fluorocarbon power sources and their performance in a wide temperature range / **A.A. Ignatova (Slesarenko)**, O.V. Yarmolenko, V.M. Rudakov, S.A. Fateev // 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry. Book of abstracts, Moscow, 21 - 23 October 2015. – P. 203
13. Романюк О.Е. Влияние состава полиимидного катодного материала на характеристики Li-органического аккумулятора / О.Е. Романюк, **А.А. Игнатова (Слесаренко)**, А.В. Мумятов // III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики», г. Черноголовка, 3-7 июля 2016 г. – С. 230.
14. Romanuk O.E. Design for polyimide cathode material Li-organic battery / O.E. Romanuk, **А.А. Игнатова (Slesarenko)**, A.V. Mumyatov // 1<sup>st</sup> International Conference of Young Scientists «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science», Suzdal, 15 – 18 September 2016. – P. 49
15. **Игнатова (Слесаренко) А.А.** Перспективы использования электролитов состава  $\text{LiBF}_4$ - ионная жидкость-карбонатный растворитель для литиевых аккумуляторов / **А.А. Игнатова (Слесаренко)**, А.В. Черняк, В.И. Волков, О.В. Ярмоленко // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург. 26-30 сентября 2016 г. – С.363.
16. Мумятов А.В. Новые органические катодные материалы для литиевых источников тока / А.В. Мумятов, **А.А. Игнатова (Слесаренко)** // XII Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», г. Санкт-Петербург, 21-23 ноября 2016 г. – С. 82-83.
17. Mumyatov A.V. Theoretical and experimental study of the capacity fading in lithium-poly(naphthalene diimide) batteries / A.V. Mumyatov, A.F. Shestakov, O.V. Yarmolenko, **А.А. Игнатова (Slesarenko)**, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // 3<sup>th</sup> International Conference on Organic Electronics - 2017 (ICOE-2017), St. Petersburg, June 4 - 8, 2017, – P. 142.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1. Watanabe N., Fukuda M. Primary Cell for Electric Batteries. US Patent, 3 536 532, 1970.
2. Watanabe N., Fukuda M., US Patent, 3 700 502, 1972.
3. Toyoguchi Y., Iijima T., Fukuda M., US Patent, 4 271 242, 1981.
4. Root M. J. The effect of carbon starting material on carbon fluoride synthesized at room temperature: characterization and electrochemistry / M. J. Root, R. Dumas, R. Yazami, A. Hamwi // Journal of The Electrochemical Society – 2001. – Vol. 148. – P. A339–A345.
5. Zajac A. The structure and properties of graphite monofluoride using the three-dimensional cyclic cluster approach / A. Zajac, P. Pelikán, J. Minár, J. Noga, M. Straka, P. Baňacký, S. Biskupič // Journal of Solid State Chemistry – 2000. – Vol. 150. – P. 286–293.
6. Nakajima T. Discharge characteristics of poly(carbon monofluoride) prepared from the residual carbon obtained by thermal decomposition of poly(dicarbon monofluoride) and graphite oxide / T. Nakajima, R. Hagiwara, K. Moriya, N. Watanabe // Journal of The Electrochemical Society – 1986. – Vol. 133. – P. 1761–1766.
7. Mitkin V.N. X-Ray photoelectron- and auger-spectroscopic study of superstoichiometric fluorographite-like materials / V.N. Mitkin, I.P. Asanov, L.N. Mazalov // Journal of Structural Chemistry – 2002. – Vol. 43. – P. 843–855.
8. Piraux L. Electrical and thermal properties of fluorine-intercalated graphite fibers / L. Piraux, V. Bayot, J.P. Issi, M.S. Dresselhaus, M. Endo, T. Nakajima // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics – 1990. – Vol 41. – P. 4961–4969.
9. di Vittorio S.L. Magnetotransport at the metal-insulator transition in fluorine-intercalated graphite fibers / S.L. di Vittorio, M.S. Dresselhaus, M. Endo, T. Nakajima // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics – 1991. – Vol. 43. – P. 12304–12315.
10. di Vittorio S.L. A model for disorder in fluorine-intercalated graphite / S.L. di Vittorio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // Journal of Materials Research – 1993. – Vol. 8. – P. 1578–1585.

- 
11. Palchan I. Graphite fluorides: An XPS study of a new type of C-F bonding / I. Palchan, M. Crespin, H. Estrade-Szwarckopf, B. Rousseau // Chemical Physics Letters – 1989. – Vol. 157. – P. 321–327.
  12. Guérin K. Synthesis and characterization of highly fluorinated graphite containing sp<sub>2</sub> and sp<sub>3</sub> carbon / K. Guérin, J.P. Pinheiro, M. Dubois, Z. Fawal, F. Masin, R. Yazami, A. Hamwi // Chemistry of Materials – 2004. – Vol. 16. – P. 1786–1792.
  13. Zhang S.S. Electrochemical characteristic and discharge mechanism of a primary Li/CF<sub>x</sub> cell / S.S.Zhang, D.Foster, J.Wolfenstine, J. Read // Journal of Power Sources – 2009. – V. 187. – P. 233–237.
  14. Takeuchi E.S. Lithium Batteries for Biomedical Applications / E.S. Takeuchi, R.A. Leising // MRS Bulletin – 2002. – Vol. 27. – P. 624–627.
  15. Zhang Q. Progress towards high-power Li/CF<sub>x</sub> batteries: electrode architectures using carbon nanotubes with CF<sub>x</sub> / Q. Zhang, K.J. Takeuchi, E.S. Takeuchi, A.C. Marschilok // Physical Chemistry Chemical Physics – 2015. – Vol. 17. – P. 22504–22518.
  16. Touhara H. Discharge reaction mechanism in graphite fluoride-lithium batteries / H. Touhara, H. Fujimoto, N. Watanabe, A. Tressaud // Solid State Ionics – 1984. – Vol. 14. – P. 163–170.
  17. Watanabe N. Discharge reaction and overpotential of the graphite fluoride cathode in a nonaqueous lithium cell / N. Watanabe, T. Nakajima, R. Hagiwara // Journal of Power Sources – 1987. – Vol. 20. – P. 87–92.
  18. Lam P. Physical characteristics and rate performance of (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> (0.33 < x < 0.66) in lithium batteries/ P.Lam, R. Yazami // Journal of Power Sources – 2006. – Vol. 153. – P. 354–359.
  19. D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of batteries, third ed. / New York: McGraw-Hill, Inc., 2002.
  20. Bock D.C. Batteries used to power implantable biomedical devices / D.C. Bock, A.C. Marschilok, K.J. Takeuchi, E.S. Takeuchi // Electrochimica Acta – 2012. – Vol. 84. – P. 155–164.

- 
21. Фатеев С.А. Электролит для литий-фторуглеродных источников тока / С.А. Фатеев, В.М. Рудаков, Т.В. Дорофеева, О.В. Ярмоленко // Электрохимическая энергетика – 2011. – Т 11. – №3. – С. 142-145.
  22. Nagasubramanian G. Performance enhancement at low temperatures and in situ X-ray analyses of discharge reaction of Li/(CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> cells / G. Nagasubramanian, M. Rodriguez // Journal of Power Sources – 2007. – Vol.170. – P. 179-184.
  23. Whitacre J.F. Enhanced Low-Temperature Performance of Li-CF<sub>x</sub> Batteries / J.F. Whitacre, W.C. West, M.C. Smart, R. Yazami, G.K.S. Prakash, A. Hamwi, B.V. Ratnakumar // Electrochemical and Solid-State Letters – 2007. – Vol. 10. – P. A166-A170.
  24. Dey A.N. The Electrochemical Decomposition of Propylene Carbonate on Graphite / A.N. Dey, B.P. Sullivan // Journal of The Electrochemical Society – 1970. – V. 117. – P. 222-224.
  25. Zhang S.S. A low temperature electrolyte for primary Li/CF<sub>x</sub> batteries / S.S. Zhang, D. Foster, J. Read // Journal of Power Sources – 2009. – Vol. 188. – P. 532-537.
  26. Foos J.S. A new ether solvent for lithium cells / J.S. Foos, T.J. Stolki // Journal of The Electrochemical Society – 1988. – V. 135. – P. 2769-2771.
  27. Geronov Y. Rechargeable compact Li cells with Li<sub>x</sub>Cr<sub>0.9</sub>V<sub>0.1</sub>S<sub>2</sub> and Li<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> cathodes and ether-based electrolytes / B. Puresheva, R.V. Moshtev, P. Zlatilova, T. Kosev, Z. Staynov, G. Pistoia, M. Pasquali // Journal of The Electrochemical Society – 1990. – V. 137. – P. 3338-3344.
  28. Dampier F.W. Insoluble sulfide positive electrodes for organic electrolyte lithium secondary batteries / F.W. Dampier // Journal of The Electrochemical Society – 1981. – V. 128. – P. 2501-2506.
  29. Abraham K.M. Mixed ether electrolytes for secondary lithium batteries with improved low temperature performance / K.M. Abraham, D.M. Pasquariello, F.J. Martin // Journal of The Electrochemical Society – 1986. – V. 133. – P. 661-666.
  30. Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond / K. Xu // Chemical Reviews– 2014. – V. 114. – P. 11503-11618.
  31. Smart M.C. Electrolytes for low-temperature lithium batteries based on ternary mixtures of aliphatic carbonates / M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, S. Surampudi // Journal of The Electrochemical Society – 1999. – Vol. 146. – №2. – P. 486-492.

- 
32. Smart M.C. Irreversible capacities of graphite in low-temperature electrolytes for lithium-ion batteries / M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, S. Surampudi, Y. Wang, X. Zhang, S.G. Greenbaum, A. Hightower, C.C. Ahn, B. Fultz // Journal of The Electrochemical Society – 1999. – V. 146. – P. 3963-3969.
33. Ohta A.H. Relationship between carbonaceous materials and electrolyte in secondary lithium-ion batteries / A.H. Ohta, H. Koshina, H. Okuno, H. Murai // Journal of Power Sources. – 1995. – V. 54. – P. 6-10.
34. Aurbauch D. The study of electrolyte solutions based on solvents from the «glyme» family (linear polyethers) for secondary Li battery systems. / D. Aurbauch, E. Granot // Electrochimica Acta – 1997. – V. 42. – №4. – P. 697-718.
35. Salomon M. Mobilities of cation-macrocyclic ligand complexes / M. Salomon, J.T. Hefter // Pure and Applied Chemistry – 1993. – V. 65. – P. 1533-1540.
36. D'Aprano A. Solvent effects on complexation of crown ethers with LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> and KClO<sub>4</sub> in methanol and acetonitrile / A. D'Aprano, M. Salomon, V. Mauro // Journal of Solution Chemistry – 1995. – V. 24. – P. 685-702.
37. Ярмоленко О.В. Прикладные и теоретические аспекты использования краун-эфиров в литиевых электрохимических системах / О.В. Ярмоленко, Г.З. Тулибаева // Альтернативная энергетика и экология – 2013. – № 01/1(117). – С. 60-72.
38. Ярмоленко О.В. Влияние дibenзо-18-краун-6 на поведение границы полимерный электролит – литиевый анод / О.В. Ярмоленко, О.Н. Ефимов // Электрохимия – 2005. – Т. 41. – С. 646-650.
39. Yarmolenko O.V. Formation of highly conductive layers by crown ether molecules on the surface of a lithium anode at low temperatures / O.V. Yarmolenko, G.Z. Tulibaeva, K.G. Khatmullina, L.M. Bogdanova, A.F. Shestakov // Mendeleev Communications – 2016. – V. 26. – P. 407-409.
40. Kawamura T. Decomposition reaction of LiPF<sub>6</sub>-based electrolytes for lithium ion cells / T. Kawamura, S. Okada, J.-i. Yamaki // Journal of Power Sources – 2006. – V. 156. – P. 547-554.
41. Ярмоленко О.В. Защитные свойства поверхности Li-анода, модифицированной Li<sub>3</sub>N и 15-краун-5 / О.В. Ярмоленко, Г.З. Тулибаева, Г.Н. Петрова, Н.И. Шувалова, О.Н. Ефимов // Материалы докладов 9-ого

---

Международного Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черноголовка. Изд. группа «Граница», 2008. – С. 204.

42. Баскакова Ю.В. Влияние 15-краун-5 на сопротивление переноса заряда на границе полимерный электролит – модифицированный Li-электрод / Ю.В. Баскакова, О.В. Ярмоленко, Н.И. Шувалова, Г.З. Тулибаева, О.Н. Ефимов // Электрохимия – 2006. – Т. 42. – № 9. – С.1055-1059.

43. Yazami R. Dissociating agents, formulations and methods providing enhanced solubility of fluorides. Pat. WO2008105916A2 (USA). 2007.

44. Nagasubramanian G. A new chemical approach to improving discharge capacity of Li/(CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> cells / G. Nagasubramanian, B. Sanchez // Journal of Power Sources – 2007. – 165. – P. 630-634

45. Valerga A.J., Badachhape R.B., Parks G.D., Kamarchick P., Wood J.L., Margrave J.L. Final Report for Contact # DAAB 07-73-C-0056 (ECOM), Rice University, Austin, TX, 1974

46. Whittingham M.S. Mechanism of Reduction of the Fluorographite Cathode / M.S. Whittingham // Journal of The Electrochemical Society – 1975. – V. 122. – P. 526-527.

47. Watanabe N. Two types of graphite fluorides, (CF)<sub>n</sub> and (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>, and discharge characteristics and mechanisms of electrodes of (CF)<sub>n</sub> and (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> in lithium batteries / N. Watanabe // Solid State Ionics – 1980. – Vol. 1. – P. 87-110.

48. Touhara H. Electrochemical characteristics of fluorine intercalated graphite fiber-lithium cells / H. Touhara, H. Fujimoto, K. Kadono, N. Watanabe, M. Endo // Electrochimica Acta – 1987. – Vol. 32. – P. 293-298.

49. Watanabe N. Solvents effects on electrochemical characteristics of graphite fluoride-lithium batteries / N. Watanabe, R. Hagiwara, T. Nakajima, H. Touhara, K. Ueno // Electrochimica Acta – 1982. – Vol. 27. – P. 1615-1619.

50. Giraudeau J. Comparative performances for primary lithium batteries of some covalent and semi-covalent graphite fluorides / J. Giraudeau, C. Delabarre, K. Guerin, M. Dubois, F. Masin, A. Hamwi // Journal of Power Sources – 2006. – Vol. 158. – P. 1365-1372.

51. Abraham K.M., Pasquariello D.M. in: K.M. Abraham, M. Salomon (Eds.), The Electrochemical Society Proceedings, 1991, PV91-3.

- 
52. Williams D.L. A high energy density lithium/dichloroisocyanuric acid battery system / D.L. Williams, J.J. Byrne, J.S. Driscoll // Journal of The Electrochemical Society – 1969. – Vol. 116. – №. 1. – P. 2-4.
53. Yoshino A. The Birth of the Lithium-Ion Battery / A. Yoshino // Angewandte Chemie International Edition – 2012. – Vol. 51. – P. 5798 – 5800.
54. Novak P. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries / P. Novak, K. Muller, K.S.V. Santhanam K.S.V., O. Haas // Chemical Reviews – 1997. – Vol. 97. – P. 207-282.
55. Song Z. Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials / Z. Song, H. Zhou // Energy & Environmental Science – 2013. – Vol. 6. – P. 2280-2301
56. Haupler B. Carbonyls: powerful organic materials for secondary batteries / B. Haupler, A. Wild, U.S. Schubert // Advanced Energy Materials – 2015. – P.1402034-1402067.
57. Sun Y.-K. Synthesis and characterization of  $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$  with the microscale core-shell structure as the positive electrode material for lithium batteries / Y.-K. Sun, S.-H. Myung, M.-H. Kim, J. Prakash, K. Amine // Journal of the American Chemical Society – 2005. – Vol. 127. – P. 13411-13418.
58. Cho J. A breakthrough in the safety of lithium secondary batteries by coating the cathode material with  $\text{AlPO}_4$  nanoparticles / J. Cho, Y.-W. Kim, B. Kim, J.-G. Lee, B. Park // Angewandte Chemie International Edition – 2003. – Vol. 42. – P. 1618-1621.
59. Wain A. J. Electrochemical ESR and voltammetric studies of lithium ion pairing with electrogenerated 9,10-anthraquinone radical anions either free in acetonitrile solution or covalently bound to multiwalled carbon nanotubes / A. J. Wain, G.G. Wildgoose, C.G.R. Heald, L. Jiang, T.G.J. Jones, R.G. Compton // The Journal of Physical Chemistry B – 2005. – Vol. 109. – P. 3971-3978.
60. Senoh H. A two-compartment cell for using soluble benzoquinone derivatives as active materials in lithium secondary batteries / H. Senoh, M. Yao, H. Sakaeb, K. Yasuda, Z. Siroma // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 56. – P. 10145-10150.

- 
61. Zhao L. A MC/AQ Parasitic Composite as Cathode Material for Lithium Battery / L. Zhao, W.-K. Wang, A.-B. Wang, Z.-B. Yu, S. Chen, Y.-S. Yang // Journal of The Electrochemical Society – 2011. – Vol. 158. – P. A991-996.
62. Bu P. Effects of carbon black on the electrochemical performance of lithium-organic coordination compound batteries / P. Bu, S. Liu, Y. Lu, S. Zhuang, H. Wang, F. Tu // International Journal of Electrochemical Science – 2012. – Vol. 7. – P. 4617-4624.
63. Zeng R. Polycarbonyl(quinonyl) organic compounds as cathode materials for sustainable lithium ion batteries / R. Zeng, L. Xing, Y. Qiu, Y. Wang, W. Huang, W. Li, S. Yang // Electrochimica Acta – 2014. – Vol. 146. – P. 447–454.
64. Reddy A.L.M. Lithium storage mechanisms in purpurin based organic lithium ion battery electrodes / A.L.M. Reddy, S. Nagarajan, P. Chumyim, S.R. Gowda, P. Pradhan, S.R. Jadhav, M. Dubey, G. John, P.M. Ajayan // Scientific Report – 2012. – Vol. 2. – P. 960-964.
65. Liang Y.L. Fused heteroaromatic organic compounds for high-power electrodes of rechargeable lithium batteries / Y.L. Liang, P. Zhang, S.Q. Yang, Z.L. Tao, J. Chen. // Advanced Energy Materials– 2013. – Vol. 3. – P. 600–605.
66. Tobishima S.-i. Cathode characteristics of organic electron acceptors for lithium batteries/ S.-i. Tobishima, J.-i. Yamaki, A. Yamaji // Journal of The Electrochemical Society – 1984. – Vol. 131. – P. 57-63.
67. Shimizu A. Introduction of two lithiooxycarbonyl groups enhances cyclability of lithium batteries with organic cathode materials / A. Shimizu, H. Kuramoto, Y. Tsujii, T. Nokami, Y. Inatomi, N. Hojo, H. Suzuki, J.-i. Yoshida // Journal of Power Sources – 2014. – Vol. 260. – P. 211-217.
68. Yao M. High-capacity organic positive-electrode material based on a benzoquinone derivative for use in rechargeable lithium batteries / M. Yao, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Sakai, K. Yasuda // Journal of Power Sources – 2010. – Vol. 195. – P. 8336–8340.
69. Yao M. Dialkoxybenzoquinone-type active materials for rechargeable lithium batteries: the effect of the alkoxy group length on the cycle-stability / M. Yao, H. Ando, T. Kiyobayashi // Energy Procedia – 2013. – Vol. 34. – P. 880–887.
70. Kalaiselvi D. Zeolite modification of organic cathodes: clean technology for improved cycle life of the zinc– chloranil organic secondary battery / D. Kalaiselvi, R.

71. Xu Y. Study on a single flow acid Cd-chloranil battery / Y. Xu, Y. Wen, J. Cheng, G. Cao, Y. Yang // Electrochemistry Communications – 2009. – Vol. 11. – №7. – P. 1422-1424.
72. Hanyu Y. Application of quinonic cathode compounds for quasi-solid lithium batteries / Y. Hanyu, Y. Ganbe, I. Honma // Journal of Power Sources – 2013. – Vol. 221. – P. 186-190.
73. Hanyu Y. Rechargeable quasi-solid state lithium battery with organic crystalline cathode / Y. Hanyu, I. Honma // Scientific Report – 2012. – Vol. 2. – P. 453-458.
74. Yao M. 5,7,12,14-Pentacenetetrone as a High-Capacity Organic Positive Electrode Material for Use in Rechargeable Lithium Batteries / M. Yao, H. Senoh, T. Sakai, T. Kiyobayashi // International Journal of Electrochemical Science – 2011. – Vol. 6. – P. 2905-2911.
75. Boschi T. On the use of nonylbenzo-hexaquinone as a substitute for monomeric quinones in non-aqueous cells / T. Boschi, R. Pappa, G. Pistoia, M. Tocci // The Journal of Electroanalytical Chemistry – 1984. – Vol. 176. – P. 235-242.
76. Pasquali M. Redox mechanism and cycling behaviour of nonylbenzo-hexaquinone electrodes in Li cells / M. Pasquali, G. Pistoia, T. Boschi, P. Tagliatesta // Solid State Ionics – 1987. – Vol. 23. – P. 261-266.
77. Ohzuku T. Nonaqueous lithium/pyromellitic dianhydride cell / T. Ohzuku, H. Wakamatsu, Z. Takehara, S. Yoshizawa // Electrochimica Acta – 1979. – Vol. 24. – P. 723-726.
78. Han X. How many lithium ions can be inserted onto fused c6 aromatic ring systems? / X. Han, G. Qing, J. Sun, T. Sun // Angewandte Chemie International Edition – 2012. – Vol. 51. – P. 5147-5151.
79. Geng J. Evaluation of polyketones with N-cyclic structure as electrode material for electrochemical energy storage: case of tetraketopiperazine unit / J. Geng, J.-P. Bonnet, S. Renault, F. Dolhem, P. Poizot // Energy & Environmental Science – 2010. – Vol. 3. – P. 1929-1933.

- 
80. Foos J.S. Synthesis and Characterization of Semiconductive Poly-1,4-Dimethoxybenzene and Its Derived Polyquinone / J.S. Foos, S.M. Erker, L.M. Rembetsy // Journal of The Electrochemical Society – 1986. – Vol. 133. – P. 836-841.
81. Oyama N. Significant effects of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) additive on redox responses of poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone-3,6-methylene) cathode for rechargeable Li batteries / N. Oyama, T. Sarukawa, Y. Mochizuki, T. Shimomura, S. Yamaguchi // Journal of Power Sources – 2009. – Vol. 189. – P. 230-239.
82. Haringer D. Poly(5-amino-1,4-naphthoquinone), a novel lithium-inserting electroactive polymer with high specific charge / D. Haringer, P. Novak, O. Haas, B. Piro, M.-C. Pham // Journal of The Electrochemical Society – 1999. – Vol. 146. – P. 2393-2396.
83. Le Gall T. Poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone-3,6-methylene): a new organic polymer as positive electrode material for rechargeable lithium batteries / T. Le Gall, K.H. Reiman, M.C. Grossel, J.R. Owen // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol. 121. – P. 316-320.
84. Song Z. Anthraquinone based polymer as high performance cathode material for rechargeable lithium batteries / Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou // Chemical Communications – 2009. – P. 448-450.
85. Xu W. Factors affecting the battery performance of anthraquinone-based organic cathode materials / W. Xu, A. Read, P.K. Koech, D. Hu, C. Wang, J. Xiao, A.B. Padmaperuma, G.L. Graff, J. Liu, J.-G. Zhang // Journal of Materials Chemistry – 2012. – Vol. 22. – P. 4032-4039.
86. Choi W. Aqueous Electrochemistry of Poly(vinylanthraquinone) for Anode-Active Materials in High-Density and Rechargeable Polymer/Air Batteries / W. Choi, D. Harada, K. Oyaizu, H. Nishide // Journal of the American Chemical Society – 2011. – V. – 133. P. 19839-19843.
87. Nokami T. Polymer-bound pyrene-4,5,9,10-tetraone for fast-charge and - discharge lithium-ion batteries with high capacity / T. Nokami, T. Matsuo, Y. Inatomi, N. Hojo, T. Tsukagoshi, H. Yoshizawa, A. Shimizu, H. Kuramoto, K. Komae, H. Tsuyama, J.-i. Yoshida// Journal of the American Chemical Society – 2012. – Vol. 134. – P. 19694-19700.

- 
88. Song Z. Polyimides: promising energy-storage materials / Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou // Angewandte Chemie International Edition – 2010. – Vol. 49. – P. 8444–8448.
89. Song Z. Polymer-graphene nanocomposites as ultrafast-charge and -discharge cathodes for rechargeable lithium batteries / Z. Song, T. Xu, M.L. Gordin, Y.-B. Jiang, I.-T. Bae, Q. Xiao, H. Zhan, J. Liu, D. Wang // Nano Letters – 2012. – Vol. 12. – P. 2205–2211.
90. Liu K. Poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinonyl sulfide) (PDHS) as a cathode material for lithium ion batteries / K. Liu, J. Zheng, G. Zhong, Y. Yang // Journal of Materials Chemistry – 2011. – Vol. 21. – P. 4125–4131.
91. Huang W. Quasi-solid-state rechargeable lithium-ion batteries with a calix[4]quinone cathode and gel polymer electrolyte / W. Huang, Z. Zhu, L. Wang, S. Wang, Z. Tao, J. Shi, L. Guan, J. Chen // Angewandte Chemie International Edition – 2013. – Vol. 52. – P. 9162 –9166.
92. Sharma P. Perylene-polyimide-Based Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries / P. Sharma, D. Damien, K. Nagarajan, M. Manikoth, M.M.Shajumon, M. Hariharan // The Journal of Physical Chemistry Letters – 2013. – Vol. 4. – P. 3192–3197.
93. Zhao L. A novel polyquinone cathode material for rechargeable lithium batteries / L. Zhao, W. Wang, A. Wang, K. Yuan, S. Chen, Y. Yang // Journal of Power Sources – 2013. – Vol. 233. – P. 23-27.
94. Zhang Y. A fiber-shaped aqueous lithium ion battery with high power density / Y. Zhang, Y. Wang, L. Wang, C.-M. Lo, Y. Zhao, Y. Jiao, G. Zheng, H. Peng // Journal of Materials Chemistry A – 2016. – Vol. 4. – P. 9002–9008.
95. Armand M. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future / M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati // Nature Materials – 2009. – Vol. 8. – P. 621-629.
96. Измайлова М.Ю. Разработка суперконденсаторов с использованием ионной жидкости 1-метил-3-бутилимидаолий тетрафторбората: автореф. дис. ... канд.хим.наук : 05.17.03 / Измайлова Марианна Юрьевна. – М., 2010. – 18с.
97. Sutto T.E. Hydrophobic and hydrophilic interactions of ionic liquids and polymers in solid polymer gel electrolytes / T.E. Sutto // Journal of The Electrochemical

---

Society . – 2007. – Vol. 154. – P. 101-107.

98. Lee S.-Y. Two-cation competition in ionic-liquid-modified electrolytes for lithium ion batteries / S.-Y. Lee, H.H. Yong, Y.J. Lee, S.K. Kim, S. Ahn // The Journal of Physical Chemistry B – 2005. – Vol.109. – P13663-13667

99. Hayamizu K. Ionic conduction and ion diffusion in binary room-temperature ionic liquids composed of [emim][BF<sub>4</sub>] and LiBF<sub>4</sub> / K. Hayamizu, Y. Aihara, H. Nakagawa, T. Nukuda, W.S. Price // The Journal of Physical Chemistry B – 2004. – Vol. 108. – № 50. – P. 19527-19532.

100. Nakagawa H. Electrolytes containing ionic liquids for improved safety of lithium-ion batteries / H. Nakagawa // Electrochemistry – 2015. – Vol. 83. – № 9. – P. 707-710.

101. Ueki T., Watanabe M. Macromolecules in ionic liquids: progress, challenges, and opportunities / T. Ueki, M. Watanabe // Macromolecules – 2008. – Vol. 41. – №11. – P. 3739-3749.

102. Park M.J. Polymer electrolytes integrated with ionic liquids for future electrochemical devices / M.J. Park, I. Choi, J. Hong, O. Kim // The Journal of Applied Polymer Science – 2013. – V.129. – P.2363-2376.

103. Ye Y.-S. Ionic liquid polymer electrolytes / Y.-S. Ye, J. Rick, B.-J. Hwang // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – V. 1. – P. 2719-2743.

104. Евщик Е.Ю. Полимерные электролиты на основе ионных жидкостей для литиевых аккумуляторов / Е.Ю. Евщик, О.В. Ярмоленко // Альтернативная энергетика и экология 2013. – Т. 118. – С. 126-140.

105. Tang Z. Polymer electrolytes based on copolymer of poly(ethylene glycol) dimethacrylate and imidazolium ionic liquid / Z. Tang, L. Qi, G. Gao // Solid State Ionics – 2009. – V. 180. – P. 226-230.

106. Visentin A.F. Influence of Ionic Liquid Selection on the Properties of Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate-Supported Ionogels as Solid Electrolytes / A.F. Visentin, S. Alimena, M.J. Panzer // Chem. Electro. Chem. – 2014. – V.1. – P. 718-721.

107. Visentin A.F. Rapid, Microwave-Assisted Thermal Polymerization of Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate-Supported Ionogels / A.F. Visentin, T. Dong, J. Poli, M.J. Panzer // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – P. 7723-7726.

108. Евщик Е.Ю. Особенности синтеза полимерного электролита диакрилат

---

полиэтиленгликоля - LiBF<sub>4</sub> в присутствии ионной жидкости 1-бутил-3-метил имидазолий тетрафторборат / Е.Ю. Евщик, М.Л. Бубнова, Э.А. Джавадян, О.В. Ярмоленко // Вестник БашГУ. – 2012. – Т. 17. – №1. – С. 51-58.

109. Lewandowski A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries – An overview of electrochemical studies / A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek // Journal of Power Sources – 2009. – Vol. 194. – №. 2. – P. 601-609.

110. Xu K. Room temperature inorganic «quasi-molten salts» as alkali-metal electrolytes / K. Xu, S. Zhang, C.A. Angell // Journal of The Electrochemical Society – 1996. – Vol. 143. – P. 3548-3554.

111. Chagnes A. Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries / A. Chagnes, M. Diaw, B. Carre, P. Willmann, D. Lemordant // Journal of Power Sources – 2005. – Vol. 145. – P. 82-88.

112. Sakaeb H. Discharge-charge properties of Li/LiCoO<sub>2</sub> cell using room temperature ionic liquids (RTILs) based on quaternary ammonium cation–Effect of the structure / H. Sakaeb, H. Matsumoto, K. Tatsumi // Journal of Power Sources 2005. – Vol. 146. – P. 693-697.

113. Hayashi K. Alkylated imidazolium salt electrolyte for lithium cells / K. Hayashi, Y. Nemoto, K. Akuto, Y. Sakurai // Journal of Power Sources 2005. – Vol. 146. – P.689-692.

114. Zheng H. Temperature dependence of the electrochemical behavior of LiCoO<sub>2</sub> in quaternary ammonium-based ionic liquid electrolyte / H. Zheng, J. Qin, Y. Zhao, T. Abe, Z. Ogumi // Solid State Ionics – 2005. – Vol.176. – P. 2219-2226.

115. Seki S. Reversibility of lithium secondary batteries using a room-temperature ionic liquid mixture and lithium metal / S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, Y. Mita, A. Usami, N. Terada, M. Watanabe // Electrochemical and Solid-State Letters– 2005. – Vol. 8. – P. A577-A578.

116. Xu J. Additive-containing ionic liquid electrolytes for secondary lithium battery / J. Xu, J. Yang, Y. NuLi, J. Wang, Z. Zhang // Journal of Power Sources – 2006. – Vol. 160. – P. 621-626.

117. Seki S. Effects of alkyl chain in imidazolium-type room-temperature ionic liquids as lithium secondary battery electrolytes / S. Seki, Y. Mita, H. Tokuda, Y. Ohno,

---

Y. Kobayashi, A. Usami, M. Watanabe, N. Terada, H. Miyashiro // Electrochemical and Solid-State Letters – 2007. – Vol. 10. – P. A237-A240.

118. Seki S. Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquid for Lithium Secondary Batteries: Effects of Lithium Salt Concentration / S. Seki, Y. Ohno, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, A. Usami, Y. Mita, H. Tokuda, M. Watanabe, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, M. Hattori, N. Terada // Journal of The Electrochemical Society – 2007. – Vol. 154. – P. A173-A177

119. Sakaeb H. Application of room temperature ionic liquids to Li batteries / H. Sakaeb, H. Matsumoto, K. Tatsumi // Electrochimica Acta – 2007. – Vol. 53. – P. 1048-1054.

120. Taggougui M. Solvents in salt electrolyte: Benefits and possible use as electrolyte for lithium-ion battery / M. Taggougui, M. Diaw, B. Carre, P. Willmann, D. Lemordant // Electrochimica Acta – 2008. – Vol. 53. – P. 5496-5502.

121. Nakagawa H. Liquid and polymer gel electrolytes for lithium batteries composed of room-temperature molten salt doped by lithium salt / H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda, Y. Aihara // Journal of The Electrochemical Society – 2003. – Vol. 150. – P. A695-A700.

122. Garcia B. Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte / B. Garcia, S. Lavallee, G. Perron, C. Michot, M. Armand // Electrochimica Acta – 2004. – Vol. 49. – P. 4583-4588.

123. Holzapfel M. Stabilisation of lithiated graphite in an electrolyte based on ionic liquids: an electrochemical and scanning electron microscopy study / M. Holzapfel, C. Jost, A. Prodi-Schwab, F. Krumeich, A. Wursig, H. Buqa, P. Novak // Carbon – 2005. – Vol. 43. – P.1488-1498.

124. Abu-Lebdeh Y. Ionic liquid and plastic crystalline phases of pyrazolium imide salts as electrolytes for rechargeable lithium-ion batteries / Y. Abu-Lebdeh, A. Abouimrane, P.-J. Alarco, M. Armand // Journal of Power Sources – 2006. – Vol. 154. – P. 255-261.

125. Shin J.-H. Solid-state Li/LiFePO<sub>4</sub> polymer electrolyte batteries incorporating an ionic liquid cycled at 40 °C / J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Scaccia, P.P. Prosini, S. Passerini // Journal of Power Sources – 2006. – Vol. 156. – P. 560-566.

- 
126. Choi J.-W. Poly(ethylene oxide)-based polymer electrolyte incorporating room-temperature ionic liquid for lithium batteries / J.-W. Choi, G. Cheruvally, Y.H. Kim, J.-K. Kim, J. Manuel, P. Raghavan, J.-H. Ahn, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, D.S. Choi, C.E. Song // Solid State Ionics – 2007. – Vol.178. – P. 1235-1241.
127. Cheruvally G. Electrospun polymer membrane activated with room temperature ionic liquid: Novel polymer electrolytes for lithium batteries / G. Cheruvally, J.-K. Kim, J.W. Choi, J.-H. Ahn, Y.-J. Shin, J. Manuel, P. Raghavan, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, D.S. Choi, C.E. Song // Journal of Power Sources – 2007. – Vol. 172. – P. 863-869.
128. Kim G.T. Solvent-free, PYR<sub>1A</sub>TFSI ionic liquid-based ternary polymer electrolyte systems: I. Electrochemical characterization / G.T. Kim, G.B. Appetecchi, F. Alessandrini, S. Passerini // Journal of Power Sources – 2007. – Vol. 171. – P 861-869.
129. Kobayashi Y. Comparative study of lithium secondary batteries using nonvolatile safety electrolytes / Y. Kobayashi, Y. Mita, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, N. Terada // Journal of The Electrochemical Society – 2007. – Vol. 154. – P. A677-A681.
130. Fericola A. LiTFSI-BEPyTFSI as an improved ionic liquid electrolyte for rechargeable lithium batteries / A. Fericola, F. Croce, B. Scrosati, T. Watanabe, H. Ohno // Journal of Power Sources – 2007. – Vol. 174. – P. 342-348.
131. Kim J.-K. Preparation and electrochemical characterization of electrospun, microporous membrane-based composite polymer electrolytes for lithium batteries / J.-K. Kim, G. Cheruvally, X. Li, J.-H. Ahn, K.-W. Kim, H.-J. Ahn // Journal of Power Sources – 2008. – Vol. 178. – P. 815-820.
132. Markevich E. On the possibility of using ionic liquids as electrolyte solutions for rechargeable 5 V Li ion batteries / E. Markevich, V. Baranchugov, D. Aurbach // Electrochemistry Communications – 2006. – Vol. 8. – P. 1331-1334.
133. Zheng H. Lithium polymer batteries using the highly porous membrane filled with solvent-free polymer electrolyte / H. Zheng, B. Li, Y. Fu, T. Abe, Z. Ogumi // Electrochimica Acta – 2006. – Vol. 52. – P. 1556-1562.
134. Saint J. Compatibility of Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Mn<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> (y = 0, 0.11) Electrode Materials with Pyrrolidinium-Based Ionic Liquid Electrolyte Systems / J. Saint, A.S. Best, A.F. Hollenkamp, J. Kerr, J.-H. Shin, M.M. Doeff // Journal of The Electrochemical Society – 2008. – Vol. 155. – P. A172-A180.

- 
135. Zhang Z.X. Asymmetrical dicationic ionic liquids based on both imidazolium and aliphatic ammonium as potential electrolyte additives applied to lithium secondary batteries / Z.X. Zhang, H.Y. Zhou, L. Yang, K. Tachibana, K. Kamijima, J. Xu // *Electrochimica Acta* – 2008. – Vol. 53. – P. 4833-4838.
136. Guerfi A. Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance / A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M. Lagacré, A. Vijh, K. Zaghib // *Journal of Power Sources* – 2010. – Vol. 195. – P. 845-852.
137. Reale P. Compatibility of the Py<sub>24</sub>TFSI–LiTFSI ionic liquid solution with Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and LiFePO<sub>4</sub> lithium ion battery electrodes / P. Reale, A. Fericola, B. Scrosati // *Journal of Power Sources* – 2009. – Vol. 194. – №. 1. – P. 182-189.
138. Ue M. Application of ionic liquids to double-layer capacitors. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* / Ohno H. Eds. – New Jersey: Wiley, Hoboken, 2005. – 392 p.
139. Webber A., Blomgren G.E. Ionic liquids for lithium ion and related batteries. *Advances in Lithium-Ion Batteries* / Schalkwijk W.A., Scrosati B. Eds. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 513 p.
140. Larush L. On the thermal behavior of model Li-Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> systems containing ionic liquids in standard electrolyte solutions / L. Larush, V. Borgel, E. Markevich, O. Haik, E. Zinigrad, D. Aurbach, G. Semrau, M. Schmidt // *Journal of Power Sources* – 2009. – Vol. 189. – P. 217-223.
141. Arbizzani C. Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries / C. Arbizzani, G. Gabrielli, M. Mastragostino // *Journal of Power Sources* – 2011. – Vol. 196. – P. 4801-4805.
142. Lalia B.S. A mixture of triethylphosphate and ethylene carbonate as a safe additive for ionic liquid-based electrolytes of lithium ion batteries / B.S. Lalia, N. Yoshimoto, M. Egashira, M. Morita // *Journal of Power Sources* – 2010. – Vol. 195. – P. 7426-7431.
143. Фатеев С.А. Эффективность литий-фторуглеродных источников тока в условиях интенсивного разряда / С.А. Фатеев, Н.Ф. Никольская, Н.В. Полякова // Сборник трудов российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Санкт-Петербург, 11-14 ноября 2013 г. – С. 118.

- 
144. Черняк А.В. Влияние структуры сетчатого полимерного гель-электролита на ионную и молекулярную подвижность электролитной системы соль LiBF<sub>4</sub> – ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий тетрафторборат / А.В. Черняк, М.П. Березин, Н.А. Слесаренко, В.А. Забродин, В.И. Волков, А.В. Юдина, Н.И. Шувалова, О.В. Ярмоленко // Известия Академии Наук. Серия химическая – 2016. – Т.65. – №8. – С. 2053-2058.
145. Perdew P. Generalized gradient approximation made simple / P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.
146. Stevens W.J. Valence basis set for transition metals (available Li-Rn) with corresponding ECPs / W.J. Stevens, H. Basch, M.J. Krauss // Journal of Chemical Physics – 1984. – V. 81. – P. 6026-6033.
147. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets / D.N. Laikov // Chemical Physics Letters – 1997. – V.281. – №1-3. – P. 151-156.
148. Sloop S.E. Chemical reactivity of PF<sub>5</sub> and LiPF<sub>6</sub> in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions / S.E. Sloop, J.K. Pugh, S. Wang, J.B. Kerr, K. Kinoshita // Electrochemical and Solid-State Letters – 2001. – Vol. 4. – P. A42-A44
149. Тулибаева Г.З. Изменение состава сольватной оболочки ионов лития в гамма-бутиrolактоне при добавлении 15-краун-5 по данным квантово-химического моделирования / Г.З. Тулибаева, О.В. Ярмоленко, А.Ф. Шестаков // Известия Академии Наук. Серия химическая – 2009. – Т. 58. – С. 1542-1550.
150. Ярмоленко О.В. Полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата, этиленкарбоната и LiClO<sub>4</sub>: взаимосвязь проводимости и структуры полимера по данным ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования / О.В. Ярмоленко, К.Г. Хатмуллина, Г.З. Тулибаева, Л.М. Богданова, А.Ф. Шестаков // Известия Академии Наук. Серия химическая – 2012. – Т. 61. – С. 538-546.
151. Ohno H. (Ed.). Electrochemical Aspects of Ionic Liquids / New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 468 p.
152. Евщик Е.Ю. Полимерные электролиты на основе ионных жидкостей для литиевых аккумуляторов / Е.Ю. Евщик, О.В. Ярмоленко // Альтернативная энергетика и экология – 2013. – №01/2 (118). – С.126-140.

- 
153. Yarmolenko O.V. Towards the mechanism of Li<sup>+</sup> transfer in the net solid polymer electrolyte based on Poly(ethylene glycol) diacrylate - LiClO<sub>4</sub> / O.V. Yarmolenko, K.G. Khatmullina, G.Z. Tulibaeva, L.M. Bogdanova, A.F. Shestakov // Journal of Solid State Electrochemistry – 2012. – V.16. – №10. – P.3371-3381.
154. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamental and Technological Applications / New York: VCH Publishers, 1991. – 254 p.
155. Gray F.M.. Polymer electrolytes. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997. – 175 p.
156. Agrawal R.C. Review Superionic solids: composite electrolyte phase – an overview / R.C. Agrawal, R.K. Gupta // Journal of Materials Science – 1999. – V.34. – P. 1131-1162.
157. Kim G.T. UV cross-linked, lithium-conducting ternary polymer electrolytes containing ionic liquids / G.T. Kim, G.B. Appetecchi, M. Carewska, M. Joost, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini // Journal of Power Sources. – 2010. – V. 195. – P. 6130-6137.
158. Ярмоленко О.В. Изучение полимерного гель-электролита на основе олигоуретандиметакрилата и монометакрилата полипропиленглиоля методом сканирующей электронной микроскопии / О.В. Ярмоленко, О.Н. Ефимов, Е.С. Оболонкова, А.Т. Пономаренко, А.В. Котова, И.А. Матвеева, Б.И. Западинский // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2004. – Т. 46. – №8. – С.1292-1298.
159. Ворошилова Ю.В. Электропроводность и ассоциация имидазолиевых и пиридиниевых ионных жидкостей в ацетонитриле / Ю.В. Ворошилова, Е.А. Дахова, В.В. Чабан, О.Н. Калугин // Вісник Харківського національного університету – 2010. Вип. 18(41). – № 895. – С.159-163.
160. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер; под ред. А.А. Аскадского. – М. : Научный мир, 2007. – 573с.
161. Ярмоленко О.В. Полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата, этиленкарбоната и LiClO<sub>4</sub>: взаимосвязь проводимости и структуры полимера по данным ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования / О.В. Ярмоленко, К.Г. Хатмуллина, Г.З. Тулибаева, Л.М. Богданова, А.Ф. Шестаков // Известия Академии Наук. Серия химическая – 2012. – Т. 61. – Р. 538-546.

- 
162. Маринин А.А. Самодиффузия катионов лития и ионная проводимость в полимерных электролитах на основе полиэфирдиакрилата / А.А. Маринин, К.Г. Хатмулина, В.И. Волков, О.В. Ярмоленко // Электрохимия – 2011. – Т. 46. – Р. 766-775.
163. Черняк А.В. Исследование структурных и динамических особенностей электролитной системы диакрилат полиэтиленгликоля-  $\text{LiBF}_4$  - 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат - пропиленкарбонат/этиленкарбонат методом ЯМР / А.В. Черняк, А.В. Юдина, О.В. Ярмоленко, В.И. Волков // Электрохимия – 2015. – Т. 51. – Р. 551-555.
164. Краснов К.С. Молекулярные константы неорганических соединений: Справочник / Краснов К. С., Филиппенко Н.В., Бобкова В. А. и др. Под ред. докт. хим. наук Краснова К. С. —Л.: Химия, 1979. — 448 с.