

## ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТНОГО ОКРУЖЕНИЯ КАТИОНА ЛИТИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ДИАПАЗОН РАБОТЫ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

К.Г. Хатмуллина<sup>1,2</sup>, А.В. Юдина<sup>1</sup>, Г.З. Тулибаева<sup>1</sup>, А.А. Слесаренко<sup>1</sup>,  
Н.А. Слесаренко<sup>1</sup>, А.В. Черняк<sup>1,3</sup>, О.В. Ярмоленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), пр. академика Семенова, д. 1, г. Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, 142432

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт» (НИУ «МЭИ»), ул. Красноказарменная, д. 14, стр. 1, вн. тер. г. муниципальный округ Лефортово, г. Москва, Российская Федерация, 111250

<sup>3</sup>Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна РАН, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипяна д. 2, Россия, 142432

E-mail: KhatmullinaKG@mpei.ru, gvinok@icp.ac.ru, Galia@icp.ac.ru, Slesarenkoaa@icp.ac.ru, n.slesarenko@icp.ac.ru, chernyak@icp.ac.ru, oyarm@mail.ru

*Работа посвящена разработке полимерных электролитов для литиевых источников тока с широким окном рабочих температур. Ранее была разработана трехмерная матрица из диакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГДА), в которую был помещен раствор соли  $\text{LiBF}_4$  в этиленкарбонате и ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат ( $\text{EMIBF}_4$ ), которая не имеет давления насыщенных паров и термоустойчива вплоть до 350 °С, но коэффициенты диффузии лития были низки. В данной работе для сольватирования катионов лития в конкурентной среде были использованы такие органические растворители, как диоксолан (ДОЛ), диглим, тетраглим и для сравнения этиленкарбонат (ЭК). Сольватные оболочки подбирали по результатам оптимизации квантово-химического моделирования. Общую ионную проводимость и ее кинетику измеряли методом электрохимического импеданса. Термическую стабильность полимерных электролитов измеряли методом ТГА. Подвижность целевых катионов лития измеряли методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Показано, что в полимерном электролите с сольватом  $\text{Li}^+(\text{ЭК})_4$ , общая проводимость выше, но подвижность катиона лития минимальная. Далее подвижность  $^7\text{Li}$  при 21 °С увеличивается в ряду  $\text{Li}^+(\text{ЭК})_4 < \text{Li}^+(\text{тетраглим}) < \text{Li}^+(\text{ДОЛ})_4 < \text{Li}^+(\text{диглим})_2$ . Таким образом, состав на основе ПЭГДА,  $\text{EMIBF}_4$  с введением сольватов  $\text{Li}^+(\text{диглим})_2$  является перспективным для создания литиевых аккумуляторов.*

**Ключевые слова:** полимерный электролит, ПЭГДА,  $\text{EMIBF}_4$ , диоксолан, диглим, тетраглим, этиленкарбонат, литиевые источники тока

## EFFECT OF THE SOLVATION ENVIRONMENT OF THE LITHIUM CATION ON THE OPERATING TEMPERATURE RANGE OF GEL ELECTROLYTES FOR LITHIUM POWER SOURCES

K.G. Khatmullina<sup>1,2</sup>, A.V. Yudina<sup>1</sup>, G.Z. Tulibaeva<sup>1</sup>, A.A. Slesarenko<sup>1</sup>,  
N.A. Slesarenko<sup>1</sup>, A.V. Chernyak<sup>1,3</sup>, O.V. Yarmolenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry the Russian Academy of Sciences (FRC of PCP and MC RAS), Ac. Semenov Avenue 1, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation, 142432

<sup>2</sup>National Research University "Moscow Energy Institute" (NRU "MPEI"), st. Krasnokazarmennaya, 14, building 1, ext. ter. Lefortovo municipal district, Moscow, Russian Federation, 111250

<sup>3</sup>Osipyan Institute of Solid State Physics, RAS, Academician Osipyan st. 2, Chernogolovka, 142432 Russia  
E-mail: KhatmullinaKG@mpei.ru, gvinok@icp.ac.ru, Galia@icp.ac.ru, Slesarenkoaa@icp.ac.ru, n.slesarenko@icp.ac.ru, chernyak@icp.ac.ru, oyarm@mail.ru

*The work is devoted to the development of polymer electrolytes for lithium power sources with a wide operating temperature window. Previously, we developed a three-dimensional matrix of polyethylene glycol diacrylate (PEGDA), into which was placed a solution of LiBF<sub>4</sub> salt in ethylene carbonate and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIBF<sub>4</sub>), which has no saturated vapor pressure and is thermally stable up to 350 °C, but the lithium diffusion coefficients were low. In this work, organic solvents such as dioxolane (DOL), diglyme, tetraglyme and, for comparison, ethylene carbonate (EC) were used for solvation of lithium cations in a competitive environment. Solvation shells were selected based on the optimization results of quantum chemical modeling. Total ionic conductivity and its kinetics were measured using the electrochemical impedance method. The thermal stability of polymer electrolytes was measured by TGA. The mobility of target lithium cations was measured by pulsed field gradient NMR. It has been shown that in a polymer electrolyte with Li<sup>+</sup>(EC)<sub>4</sub> solvate, the overall conductivity is higher, but the mobility of the lithium cation is minimal. Further, the <sup>7</sup>Li mobility at 21 °C increases in the series Li<sup>+</sup>(EC)<sub>4</sub> < Li<sup>+</sup>(tetraglyme) < Li<sup>+</sup>(DOL)<sub>4</sub> < Li<sup>+</sup>(diglyme)<sub>2</sub>. Thus, a composition based on PEGDA, EMIBF<sub>4</sub> with the introduction of Li<sup>+</sup>(diglyme)<sub>2</sub> solvates, is promising for the creation of lithium batteries.*

**Keywords:** polymer electrolyte, PEGDA, EMIBF<sub>4</sub>, dioxolane, diglyme, tetraglyme, ethylene carbonate, lithium power sources

#### Для цитирования:

Хатмуллина К.Г., Юдина А.В., Тулибаева Г.З., Слесаренко А.А., Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Ярмоленко О.В. Влияние сольватного окружения катиона лития на температурный диапазон работы гелев-электролитов для литиевых источников тока. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 1. С. 30–34. DOI: 10.6060/rcj.2025691.6.

#### For citation:

Khatmullina K.G., Yudina A.V., Tulibaeva G.Z., Slesarenko A.A., Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Yarmolenko O.V. Effect of the solvation environment of the lithium cation on the operating temperature range of gel electrolytes for lithium power sources. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 1. P. 30–34. DOI: 10.6060/rcj.2025691.6.

## ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ), представляют собой расплавленные соли и характеризуются высокой термической стабильностью, нелетучестью и высокой ионной проводимостью [1]. Благодаря этим уникальным свойствам они нашли применение в качестве компонентов электролитов для таких устройств, как суперконденсаторы и литий-ионные аккумуляторы [1, 2]. ИЖ, введенные в различные полимерные матрицы, такие как поливинилиденфторид, его сополимер с гексафторпропиленом, полиэтиленоксид и т. д., способны образовывать геле-электролиты за счет пластификации полимера и полученные таким образом электролиты обладают улучшенными термическими и механическими свойствами [3]. Несмотря на эти преимущества, введение ИЖ имеет недостатки: низкие числа переноса для катиона Li<sup>+</sup> из-за конкурентного ионного транспорта [2]. В зависимости от органического апротонного растворителя, явления

сольватации могут отличаться, особенно, в смешанных растворах [4, 5].

Для создания электролитов для литиевых аккумуляторов необходимо решить проблему быстрого ионного транспорта. Ранее был синтезирован полимерный геле-электролит на основе диакрилата полиэтиленгликоля, соли LiBF<sub>4</sub> в этиленкарбонате и ионной жидкости EMIBF<sub>4</sub>, который имел термическую стабильность вплоть до 350 °C, но при этом коэффициенты диффузии лития в данной системе были низки [6, 7]. Целью данного исследования явилось создание электролитной системы с высокой подвижностью по катионам лития при использовании новых сольватных оболочек из диоксолана, диглима и тетраглима с широким окном рабочих температур.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соль LiBF<sub>4</sub> (чистота 98%); растворители этиленкарбонат (ЭК, Aldrich, T<sub>пл</sub> = 36 °C, чистота

≥99%), диоксолан (ДОЛ, Aldrich,  $T_{пл} = -95\text{ }^{\circ}\text{C}$ , чистота ≥99%); ионная жидкость тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия (EMIBF<sub>4</sub>, Aldrich, чистота ≥98%). Все химические реагенты и растворители были приобретены у Sigma-Aldrich и использовались в том виде, в котором они были получены. Диакрилат полиэтиленгликоля (ПЭГДА, Aldrich,  $M_n = 700$ ,  $T_{пл} = 12-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) использовали для получения трехмерной сетчатой матрицы для полимерного электролита. Инициатор радикальной полимеризации - пероксид бензоила (ПБ, Aldrich), хранившийся в воде (30%), перекристаллизовывали из хлороформа с последующей сушкой при 20 °C на воздухе, а затем в вакууме.

Полимерный электролит (ПЭ) синтезировали методом радикальной полимеризации ПЭГДА в присутствии инициатора ПБ. Состав полимеризуемой композиции: ПЭГДА, LiBF<sub>4</sub>, ЭК/ДОЛ/G2/G4, EMIBF<sub>4</sub>, и 1 мас.% ПБ на весь образец. Отверждение данной смеси проводили по ступенчатому механизму: 60 °C – 3 ч, 70 °C – 1 ч, 80 °C – 1 ч [6].

Коэффициенты самодиффузии катионов Li<sup>+</sup> измеряли методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) с использованием диффузионной приставки diff60 (максимальная амплитуда градиента поля 30 Тл/м) к спектрометру Bruker Avance III 400 МГц [6, 7].

Для измерения проводимости образцов пленок ПЭ методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках из нержавеющей стали (НС/НС) использовали импедансметр Z-2000 фирмы Elins (г. Черноголовка, Россия) (интервал частот 1 Гц – 600 кГц) с амплитудой сигнала 10 мВ. Импеданс ячеек снимали при температурах от –24 до 100 °C. Для каждого образца проведены четыре измерения. Ошибка измерений составила не более 2%.

Квантово-химическое моделирование структур сольватных комплексов иона Li<sup>+</sup> с молекулами растворителей было выполнено методом функционала плотности с использованием неэмпирического функционала Perdew-Burke-Ernzerof (PBE) [8] и расширенного базиса H [6s2p/2s1p], C, O [10s7p3d/3s2p1d], Li [10s7p3d/4s3p1d]. Все расчеты проведены с помощью программного комплекса ПРИРОДА [9] с использованием вычислительных возможностей межведомственного суперкомпьютерного центра НИЦ «Курчатовский институт».

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированы четыре состава полимерных гель-электролитов (табл. 1). Соотношение

ПЭГДА/LiBF<sub>4</sub>/EMIBF<sub>4</sub>=1/1/6 брали аналогично работам [6, 7]. Количество молей растворителей (ЭК, ДОЛ, G2, G4) брали в соответствии с квантово-химическим расчетом сольватной оболочки катиона Li<sup>+</sup>с ЭК, ДОЛ, G2, G4 (рис. 1). Числа в скобках показывают свободные энергии образования этих комплексов в жидкой фазе в ккал/моль.

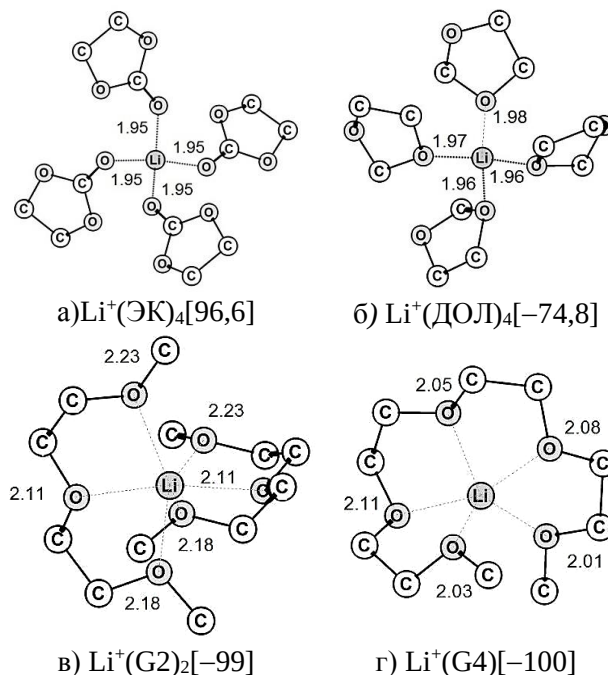


Рис. 1. Модель сольватных комплексов катиона Li<sup>+</sup> с растворителями ЭК(а), ДОЛ (б), G2 (в) и G4 (г)

Таблица 1

Составы полимерных электролитов, моль\*

| №                  | ПЭ1 | ПЭ2 | ПЭ3 | ПЭ4 |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|
| ПЭГДА              | 1   | 1   | 1   | 1   |
| LiBF <sub>4</sub>  | 1   | 1   | 1   | 1   |
| EMIBF <sub>4</sub> | 6   | 6   | 6   | 6   |
| ЭК                 | 4   | -   | -   | -   |
| ДОЛ                | -   | 4   | -   | -   |
| G2                 | -   | -   | 2   | -   |
| G4                 | -   | -   | -   | 1   |

\*в каждый состав входил 1 мас.% перекиси бензоила

Общую ионную проводимость ( $\sigma$ ) и ее кинетику измеряли методом электрохимического импеданса. Аррениусовская зависимость проводимости от температуры для всех составов (рис. 2) имела излом в диапазоне температур 21...35 °C, поэтому эффективную энергию активации проводимости рассчитывали в двух диапазонах (табл. 2).

Из рис. 2 видно, что общая проводимость ПЭ во всем температурном интервале выше у состава ПЭ1 с этиленкарбонатом.

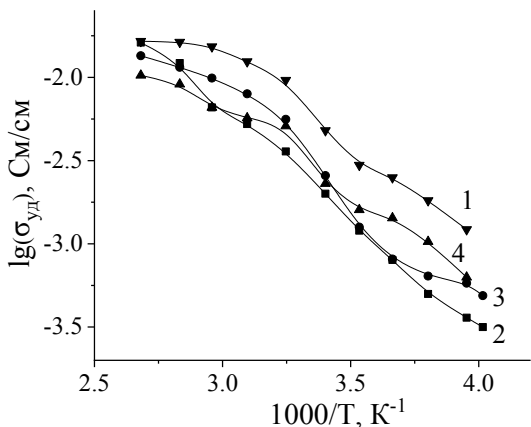


Рис. 2. Аррениусовская зависимость проводимости от температуры. 1 – ПЭ1, 2 – ПЭ2, 3 – ПЭ3, 4 – ПЭ4

Из рис. 2 и табл. 2 видно, что линейная зависимость проводимости в Аррениусовских координатах наблюдается только у состава ПЭ2 с ДОЛ.

Поведение остальных систем подчиняется эмпирическому уравнению Фогеля-Таммана-Фульчера и сильно зависит от температуры стеклования полимерной матрицы, которое в рамках данной работы не изучалось.

По результатам измерения методом ТГА массополимерных пленок сохранялась до конца диапазона измерений (100 °С).

Подвижность катионов лития по данным ЯМР с ИГМП на ядрах <sup>7</sup>Li при 21 °С приведена на рис. 3. Для сравнения коэффициенты самодиффузии (D<sub>s</sub>) представлены вместе с удельной проводимостью всех ПЭ.

Из рис. 3 видно, что в ПЭ с сольватом Li<sup>+</sup>(ЭК)<sub>4</sub>, общая проводимость выше, но подвижность катиона лития минимальная. Далее подвижность <sup>7</sup>Li при 21 °С увеличивается в ряду Li<sup>+</sup>(ЭК)<sub>4</sub> < Li<sup>+</sup>(тетраглим) < Li<sup>+</sup>(ДОЛ)<sub>4</sub> < Li<sup>+</sup>(диглим)<sub>2</sub>.

Таблица 2

| Состав ПЭ | σ, мСм/см |       |        | E <sub>a</sub> , кДж/моль |           |
|-----------|-----------|-------|--------|---------------------------|-----------|
|           | -20 °С    | 21 °С | 100 °С | -24-21 °С                 | 35-100 °С |
| ПЭ1       | 1,22      | 4,10  | 16,5   | 17,7±1,0                  | 8,0±1,8   |
| ПЭ2       | 0,36      | 1,76  | 16,2   | 23,6±0,9                  | 22,9±2,1  |
| ПЭ3       | 0,59      | 2,55  | 13,5   | 20,2±3,4                  | 12,7±1,3  |
| ПЭ4       | 0,63      | 1,76  | 10,3   | 15,2±2,8                  | 11,1±1,4  |

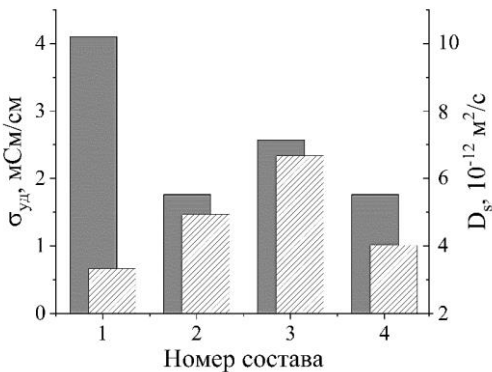


Рис. 3. Сравнение общей ионной проводимости (серый цвет) и коэффициентов самодиффузии (штриховка) на ядрах <sup>7</sup>Li при комнатной температуре, где 1-4 – номера составов ПЭ

ВЫВОДЫ

Синтезированы новые полимерные гель электролиты на основе ПЭГДА и термостабильной ионной жидкостью ЕМВF<sub>4</sub>с различным сольватным окружением катиона лития. Показано, что

состав на основе сольватов Li<sup>+</sup>(диглим)<sub>2</sub> имеет самый высокий коэффициент самодиффузии на ядрах <sup>7</sup>Li (D<sub>s</sub> = 6,85·10<sup>-12</sup> м²/с), что делает его перспективным для использования в литий-полимерных аккумуляторах как с неорганическими [7, 10], так и с органическими катодами [11].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования и РФ, номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

Измерения выполнены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и Центра коллективного пользования НЦЧ ИФТТ РАН, г. Черногловка.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА  
REFERENCES

1. Pei Y., Zhang Y., Ma J., Fan M., Zhang S., Wang J. *Mater. Today Nano.* 2022. 17. P. 100159. DOI: 10.1016/j.mtnano.2021.100159.
2. Tripathi A.K. *Mater.Today Energy.* 2021. 20. P. 100643. DOI: 10.1016/j.mtener.2021.100643.
3. Correia D.M., Fernandes L.C., Martins P.M., García-Astrain C., Costa C.M. Reguera J., Lanceros-Méndez S. *Adv. Funct. Mater.* 2020. 30. P. 1909736. DOI: 10.1002/adfm.201909736.
4. Borodin O., Olguin M., Ganesh P., Kent P.R.C., Allen J.L., Henderson W.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 164–175. DOI: 10.1039/C5CP05121E.
5. Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Ахмедов М.А., Рабаданова Д.И., Магомедова А.Г. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 5. С. 36–42. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6967. Rabadanov K.Sh., Gafurov M.M., Akhmedov M.A., Rabadanova D.I., Magomedova A.G. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 5. P. 36–42. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6967.
6. Khatmullina K.G., Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Baymuratova G.R., Yudina A.V., Berezin M.P., Tulibaeva G.Z., Slesarenko A.A., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. *Membranes.* 2023. 13(6). P. 548. DOI: 10.3390/membranes13060548.
7. Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Khatmullina K.G., Baymuratova G.R., Yudina A.V., Tulibaeva G.Z., Shestakov A.F., Volkov V.I., Yarmolenko O.V. *Membranes.* 2023. 13. P. 776. DOI: 10.3390/membranes13090776.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* 1996. 77. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
9. Laikov D.N. *Chem. Phys. Lett.* 1997. 281. P. 151–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
10. Слесаренко А.А., Баймуратова Г.Р., Слесаренко Н.А., Тулибаева Г.З., Юдина А.В., Ярмоленко О.В. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).* 2023. Т. LXVII. №. 4. С. 43–47. DOI: 10.6060/rcj.2023674.8. Slesarenko A.A., Baymuratova G.R., Slesarenko N.A., Tulibaeva G.Z., Yudina A.V., Yarmolenko O.V. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 43–47. DOI: 10.6060/Rcj.2023674.8.
11. Ярмоленко О.В., Баймуратова Г.Р., Тулибаева Г.З., Юдина А.В., Якущенко И.К., Шестаков А.Ф. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).* 2023. Т. LXVII. №. 4. С. 54–58. DOI: 10.6060/rcj.2023674.10. Yarmolenko O.V., Baymuratova G.R., Tulibaeva G.Z., Yudina A.V., Yakushchenko I.K., Shestakov A.F. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 54–58. DOI: 10.6060/Rcj.2023674.10.

Поступила в редакцию (Received) 08.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024