

## ТВЕРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2023 г. В. В. Климов<sup>a,b,\*</sup>, А. В. Кубарьков<sup>a</sup>, О. В. Коляганова<sup>b</sup>, Е. В. Брюзгин<sup>b</sup>, А. В. Бабкин<sup>a</sup>,  
А. В. Навроцкий<sup>b</sup>, В. Г. Сергеев<sup>a</sup>, И. А. Новаков<sup>b</sup>, Е. В. Антипов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.  
Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, Россия

<sup>b</sup>Волгоградский государственный технический университет  
400005 Волгоград, пр. им. Ленина, 28, Россия

\*e-mail: vicklimov@gmail.com

Поступила в редакцию 09.01.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

Рассмотрены вопросы использования сополимеров на основе 2-гидроксиэтилметакрилата с глицидилметакрилатом в качестве полимерной матрицы для создания твердых полимерных электролитов. Изучено влияние состава сополимеров при варьировании соотношения атомов кислорода в гидроксильных, карбонильных, эфирных, эпоксидных группах и количества вводимой соли лития на ионную проводимость твердых полимерных электролитов. Полученные полимерные пленки характеризуются высокими значениями ионной проводимости от  $1.2 \times 10^{-4}$  до  $1.2 \times 10^{-3}$  См/см при 25 и 80°C соответственно.

DOI: 10.31857/S2308112023700426, EDN: ZFXEXM

### ВВЕДЕНИЕ

Создание твердотельных химических источников тока на основе полимерных электролитов является актуальным направлением, позволяющим преодолеть известные недостатки обычных литий-ионных батарей [1–3]. Важной задачей при разработке таких батарей оказывается выбор электролита, способного работать в экстремальных условиях с минимальной потерей производительности и понижением емкости элемента. Жидкие электролиты, представляющие растворы солей  $\text{Li}^+$  в органических растворителях, чрезвычайно легко воспламеняются, особенно в условиях чрезмерных нагрузок, таких как перезаряд, короткое замыкание и повышенная температура [4]. Эти недостатки значительно ограничивают практическое применение литий-ионных батарей в автомобильной и авиационной промышленности, где требуются высокая энергоемкость, а главное, безопасность [1, 5, 6].

Одним из перспективных решений данной проблемы можно назвать использование твердотельных полимерных электролитов (ТПЭ), от-

крытых в 1973 году [7], которые представляют собой растворы солей металлов в полимерном материале-основе, не содержащем органические растворители. ТПЭ обладают высокой механической стабильностью, что делает их весьма привлекательными для применения в батареях и других электрохимических устройствах [8, 9].

Альтернативой служат гелевые полимерные электролиты или квазитвердотельные полимерные электролиты, представляющие собой гель с жидким компонентом или полимерную мембрану-носитель для жидкого электролита. Жидкий компонент необходим для функционирования электролита, но его применение сопряжено с теми же проблемами стабильности и процессами деградации, которые присущи классическим жидким электролитам [10, 11]. Важно отметить, что основное различие между гелевыми и твердыми полимерными электролитами состоит в механизме переноса ионов: в гелевых полимерных электролитах происходит транспорт ионов, сольватированных низкомолекулярным растворителем или пластификатором, а в ТПЭ – полимер-

ассоциированный транспорт [12]. Ключевую роль в обеспечении эффективного транспорта ионов в ТПЭ играет полимерная основа, которая должна обладать следующими характеристиками: наличие атомов, способных к образованию координационных связей с катионами, низкие значения температуры стеклования и степени кристалличности [13–15].

ТПЭ квалифицируются устойчивостью в широком интервале рабочего напряжения, повышенной термической стабильностью и высокими числами переноса, а также значительно упрощают архитектуру батареи за счет совмещения функции электролита и сепаратора [16–18]. Повышенная стабильность твердотельных электролитов дает возможность упростить меры безопасности, свойственные для аккумуляторных батарей с жидким электролитом [19, 20]. Однако ТПЭ не лишены недостатков, основными из которых являются низкие величины ионной проводимости при комнатной температуре [21–23].

Наиболее широко представлены материалы по использованию полиэтиленоксида в качестве полимера-основы [16, 17]. Это обусловлено рядом факторов: высокой гибкостью полимерных цепей, низкими значениями температуры стеклования ( $-60^{\circ}\text{C}$ ) и диэлектрической проницаемости, высокой совместимостью с солями различной природы ( $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$  и другие [24–27]), а также способностью эффективно координировать ионы лития [28, 29]. Однако высокая способность к комплексообразованию стабилизирует координационную структуру и понижает подвижность ионов лития, что отражается в низких числах переноса (в диапазоне 0.1–0.2) [30].

В качестве альтернативы ПЭО применяют различные классы полимеров с функциональными группами, способными к координации ионов лития: фторсодержащие полимеры (поливинилиденфторид), поликарбонаты, полиамиды, полимеры акрилового ряда и полимеры с гидроксильными и нитрильными группами [31–34]. Так, одним из перспективных полимеров для создания ТПЭ с высокой ионной проводимостью является поли-2-гидроксиэтилметакрилат (ПГЭМА), имеющий хорошую совместимость с органическими растворителями и амфифильные группы [35]. Кроме того, ПГЭМА демонстрирует выраженные адгезионные свойства, необходимые для улучшения контакта ТПЭ с электродами, и высокую физико-химическую стабильность [36, 37]. В работе [38] описано получение ТПЭ на основе ПГЭМА с использованием  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  в качестве соли с до-

стижением ионной проводимости при комнатной температуре  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  См/см. Авторами работы [39] получены смесевые полимерные пленки на основе ПГЭМА, соли  $\text{LiPF}_6$  и ионной жидкости, характеризуемые значениями ионной проводимости до  $8 \times 10^{-5}$  См/см.

В настоящей работе на основе ПЭО предложено использовать сополимеры 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и глицидилметакрилата (ГМА) с кислородсодержащими группами, способными участвовать в образовании координационных связей с ионами лития. В литературе представлены данные о низкой механической устойчивости несшитых гидрогелей [40] и пленок [38], наполненных солями лития, на основе поли-ГЭМА. Поэтому для повышения механических свойств ТПЭ при увеличении концентрации соли необходимо вводить сшивающий агент. Присутствие в составе сополимеров реакционноспособных эпоксидных групп ГМА обуславливает возможность взаимодействия с гидроксильными группами ГЭМА в присутствии солей лития с образованием устойчивой сетчатой структуры ТПЭ. При этом варьирование состава сополимера позволяет изменять соотношение атомов кислорода гидроксильной, карбонильной, эфирной и эпоксидной групп, что может оказывать влияние на величину ионной проводимости.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния состава сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата с глицидилметакрилатом и количества соли лития ( $\text{LiPF}_6$ ) на ионную проводимость твердых полимерных электролитов на их основе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и реактивы*

Использовали N,N-диметилформамид, изопропанол, диэтиловый эфир, метилэтилкетон (МЭК), метанол производства “Вектон”,  $\text{LiPF}_6$  (99.99%), глицидилметакрилат (97%), 2-гидроксиэтилметакрилат (97%) и азобисизобутиронитрил (98%) фирмы “Aldrich”.

### *Синтез сополимеров ГМА и ГЭМА*

Синтез ПГЭМА проводили в МЭК, а статистических сополимеров ГМА с ГЭМА с мольным соотношением мономеров 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2 – в смеси растворителей МЭК : метанол = 1 (по объему) при  $70^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч с общей концентрацией мономеров 1.2 моль/л. В качестве инициатора использовали ДАК. Сополимеры высаживали в хо-

лодный диэтиловый эфир, после чего сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Например, для синтеза сополимера ГМА : ГЭМА = 1 в 14.8 мл предварительно продутой аргоном смеси МЭК и метанола растворяли ГМА (1.5 г, 10.6 ммоль), ГЭМА (1.46 г, 10.6 ммоль) и ДАК (0.012 г, 0.07 ммоль), затем продували аргоном в течение 20 мин. Далее реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 24 ч. Полимер высаживали в ледяной диэтиловый эфир, отфильтровывали на колбе Бунзена и сушили при пониженном давлении 24 ч.

#### *Получение твердых полимерных электролитов*

Для получения полимерных электролитов использовали композиции на основе синтезированных сополимеров и соли  $\text{LiPF}_6$ . Растворы сополимеров ГМА с ГЭМА с концентрацией 10 мас. % объемом 5 мл готовили при перемешивании в течение 24 ч. При содержании ГЭМА до 50 мол. % в качестве растворителя применяли ДМФА, свыше 50 мол. % – смесь ДМФА : изопропанол = 3 : 2 (по объему). В полученные растворы полимеров добавляли соль  $\text{LiPF}_6$  в количестве от 20 до 70 мас. %. Для гомогенизации растворы перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, затем отливали пленки в формы из политетрафторэтилена размером 3 × 11 см и сушили в инкубаторе при 40°C до постоянной массы.

#### *Методы исследования*

Состав синтезированных сополимеров исследовали на CHNOS-элементном анализаторе фирмы “Vario EL Cube” (Германия) методом “2 мг 70 с”. Время анализа одного образца составляло 10 мин, расход  $\text{He}$  и  $\text{O}_2$  – 230 и 38 мл/мин соответственно, время подачи кислорода 70 с. Температура окислительной и восстановительной колонок составляла 1150 и 850°C. Соотношение мономерных звеньев рассчитывали в соответствии с полученным массовым содержанием углерода в сополимере:

$$\omega_c (M_1 + xM_2) = M_c N_{1c} + xM_c N_{2c},$$

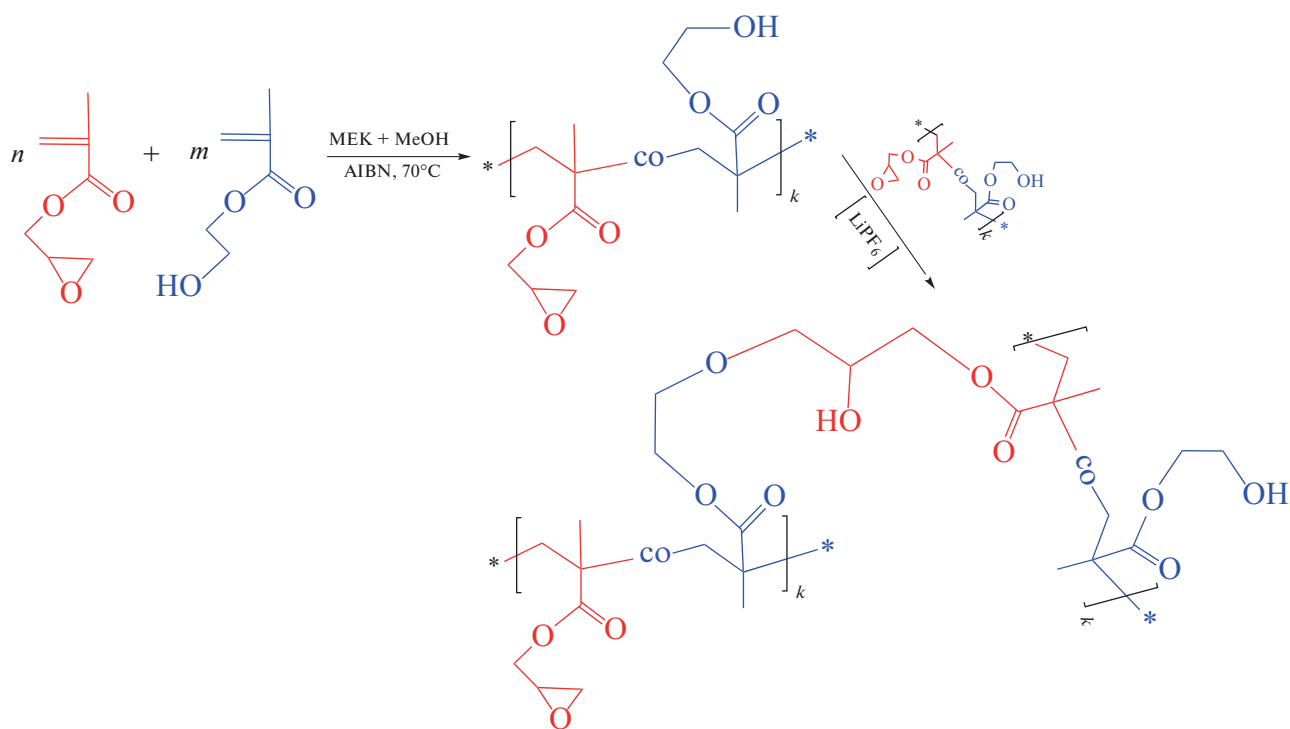
где  $\omega_c$  – массовое содержание углерода в сополимере,  $M_1$  и  $M_2$  – молекулярные массы мономеров,  $M_c$  – атомная масса углерода,  $N_{1c}$  и  $N_{2c}$  – число атомов углерода в сомономерном звене,  $x$  – отношение количества мономерных звеньев мономера с молекулярной массой  $M_2$  на одно звено мономера с молекулярной массой  $M_1$  в сополимере.

ИК-спектры с поверхности образцов снимали на ИК-фурье-спектрометре “ФТ-801” фирмы “SIMEX” (Россия) в диапазоне от 450 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  с использованием методов однократного нарушенного полного внутреннего отражения и зеркально-диффузного отражения (ЗДО) на универсальной приставке НПВО–ЗДО с элементом из селенида цинка и вкладышем ЗДО.

Анализ ионной проводимости твердых полимерных электролитов на основе поли(ГМА–со-ГЭМА) с  $\text{LiPF}_6$  осуществляли методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата/гальваностата “Autolab PGSTAT 12” (“Metrohm Autolab”, Нидерланды), оснащенного модулем измерения импеданса “FRA 2”. Для определения проводимости образцы помещали в ячейку между двумя электродами из нержавеющей стали, после чего выполняли измерения при частотах сканирования от  $10^3$  до 10 Гц в диапазоне температуры от 25 до 80°C. Ионную проводимость  $\sigma$  рассчитывали по формуле  $\sigma = l/SR_b$  ( $l$  – толщина, см;  $S$  – площадь поперечного сечения образца,  $\text{cm}^2$ ;  $R_b$  – объемное сопротивление, Ом). Объемное сопротивление  $R_b$  находили путем анализа диаграммы Найквиста – соответствует начальной (самой высокочастотной) точке диаграммы [41, 42].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из проблем твердых полимерных электролитов считается низкая механическая стабильность при введении большого количества солей лития в состав композиции [38]. Исходя из этого, использование в качестве матрицы для ТПЭ сополимеров с различным содержанием ГМА может обеспечить формирование устойчивых пленочных материалов благодаря образованию сшитой структуры за счет взаимодействия реакционноспособных оксирановых циклов с гидроксильными группами ГЭМА в присутствии солей лития [43, 44]. Например, в работе [45] показана возможность сшивки между эпоксидными группами в присутствии перхлората лития. Таким образом, можно ожидать, что варьирование количества ГМА в составе сополимера позволит влиять на густоту сшивки полимерных композиций и ионную проводимость ТПЭ. Ниже представлена схема синтеза сополимеров ГМА с ГЭМА и взаимодействия эпоксидных групп с гидроксильными в присутствии  $\text{LiPF}_6$ :



Состав синтезированных сополимеров ГЭМА и ГМА был определен с помощью элементного анализа. Из экспериментальных данных табл. 1 видно, что теоретическое соотношение мономеров согласуется с составом сополимера. Увеличенное содержание звеньев ГЭМА в составе сополимеров, по-видимому, связано с особенностями сополимеризации данной пары мономеров.

На рис. 1 представлены данные ИК-фурье-спектроскопии твердых полимерных электролитов в области  $450\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . В спектрах исходных полимерных пленок в отсутствие соли (рис. 1а) прослеживаются характерные полосы поглощения в области  $2930\text{--}2940\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связей С–Н метиленовой и метильной групп. Наблюдается полоса в области  $1710\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям карбонильной группы метакрилатов. В спектрах поли-ГМА и сополимера видны полосы ассиметричных колебаний эпоксидных циклов в области  $900\text{--}903\text{ см}^{-1}$ . Для сополимеров, содержащих ГЭ-

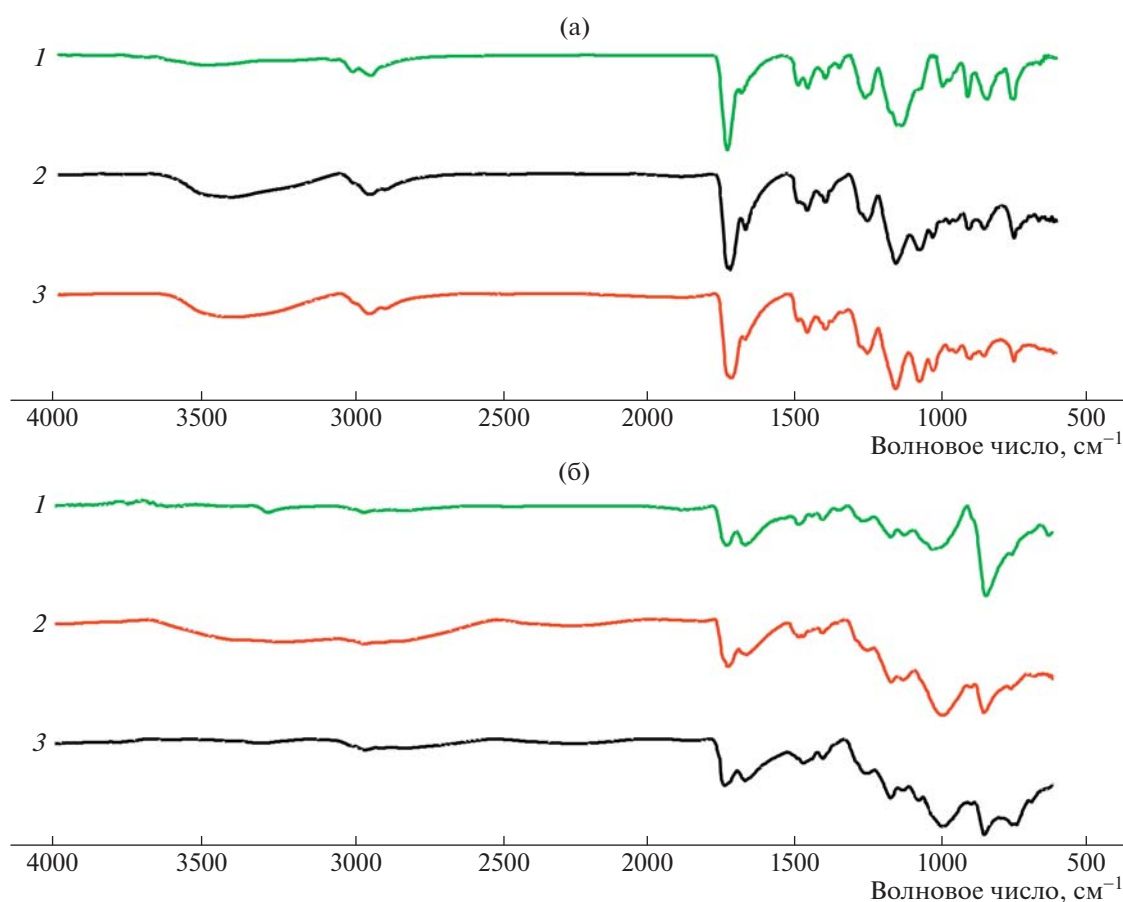
МА, характерны колебания в диапазоне  $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связи О–Н гидроксильной группы.

При добавлении  $\text{LiPF}_6$  в состав композиции интенсивность полосы С–Н-групп ( $840\text{--}850\text{ см}^{-1}$ ) понижается и появляется новая полоса при  $829\text{--}835\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям аниона  $[\text{PF}_6]^-$  [46]. Необходимо отметить исчезновение полосы  $900\text{--}903\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям эпоксидных циклов, что может свидетельствовать о протекании процесса сшивки. Кроме того, при наличии соли в композиции наблюдается смещение полос, относящихся к колебаниям карбонильных групп, и уменьшение их относительной интенсивности. В спектре сополимера с солью в области от  $3300$  до  $2500\text{ см}^{-1}$  прослеживается увеличение ширины и смещение полосы колебаний связанных гидроксильных групп. Также в спектрах всех полимеров происходит смещение полосы в области  $1000\text{--}976\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям гидроксильных групп, что может указывать на координационные взаимодействия лития с гидроксильными группами полимерной матрицы.

Сольватирование ионов лития и осуществление ионного транспорта является важнейшими функциями ТПЭ. Классические системы на основе ПЭО с солями лития характеризуются большим количеством донорных центров для ионов лития и высокой гибкостью цепи для обеспечения быстрого переноса ионов. В предполагаемом механизме ионного транспорта катионы лития

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа сополимеров ГЭМА и ГМА

Содержание ГЭМА, мол. %		Содержание углерода, %
теоретическое	экспериментальное	
33.3	$36 \pm 3$	$57.8 \pm 0.1$
50.0	$54 \pm 4$	$57.1 \pm 0.2$
66.7	$78 \pm 2$	$56.2 \pm 0.1$



**Рис. 1.** ИК-фурье-спектры полимерных пленок поли-ГМА (1), поли-(ГМА-*co*-ГЭМА) (2) и ПГЭМА (3) в отсутствие (а) и присутствии 50 мас. %  $\text{LiPF}_6$  (б).

координируются четырьмя атомами кислорода эфирных групп, а непрерывная сегментарная перестройка обеспечивает эффективный транспорт  $\text{Li}^+$  [47–49].

Следует отметить, что благодаря реакционно-способному оксирановому циклу в составе сополимера и наличию соли лития возможно протекание сшивки за счет взаимодействия между эпоксидной и гидроксильной группами мономеров (пленки теряют способность к растворению). Следовательно, в этом случае будет наблюдаться образование внутримолекулярной системы (схема) из шести атомов кислорода гидроксильных, эфирных и карбонильных групп, напоминающих координационную систему ПЭО. Из табл. 2 видно, что при изменении содержания соли соотношение  $[\text{O}]/[\text{Li}]$  меняется от 1.5 до 14.0, хотя при другом варианте состава сополимера данное соотношение варьируется в узком интервале (изменяется менее чем на 10%). Однако меняется количество гидроксильных групп ГЭМА и эфирных связей оксиранового кольца ГМА, комбинация которых может оказывать влияние на ионную проводимость сополимеров.

Для твердых полимерных электролитов на основе синтезированных сополимеров была измерена ионная проводимость в зависимости от состава сополимера при одинаковом количестве введенной соли лития. На рис. 2 видно, что для композиций с содержанием соли 33 мас. % наблюдается влияние состава сополимера на ионную проводимость: полимерные пленки на основе сополимеров с содержанием ГЭМА 0–50 мол. % характеризуются проводимостью в диапазоне от  $1.5 \times 10^{-6}$  до  $5.2 \times 10^{-6}$  См/см при комнатной температуре, при этом повышение температуры незначительно отражается на проводимости (от  $9.3 \times 10^{-6}$  до  $1.7 \times 10^{-5}$  См/см при  $80^\circ\text{C}$ ). Хотя при содержании ГЭМА в составе сополимера более 50 мол. %, ионная проводимость достигает значения  $5 \times 10^{-5}$  См/см при комнатной температуре и  $8 \times 10^{-4}$  См/см при  $80^\circ\text{C}$ . Вероятно, при содержании ГМА в количестве более 50 мол. % происходит ограничение сегментальной подвижности, а увеличение количества ГЭМА обеспечивает невысокую плотность сшивок, что наряду с синергетическим действием комбинации кислородсодержащих групп обоих мономеров приводит к увели-

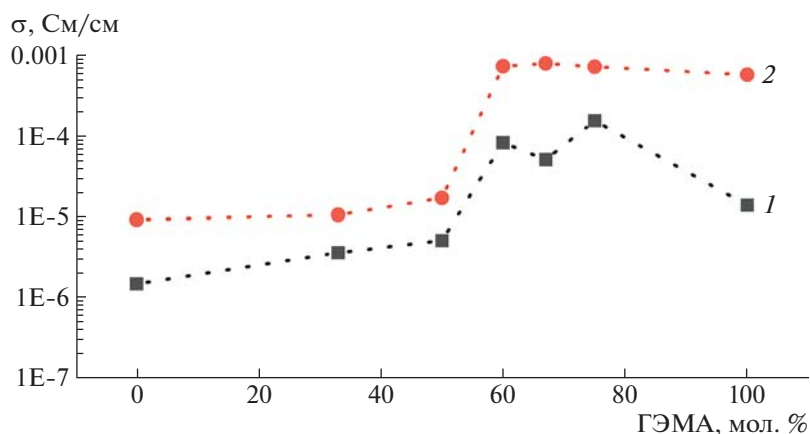
**Таблица 2.** Мольное соотношение [O]/[Li] при варьировании состава сополимера и количества LiPF<sub>6</sub> в ТПЭ

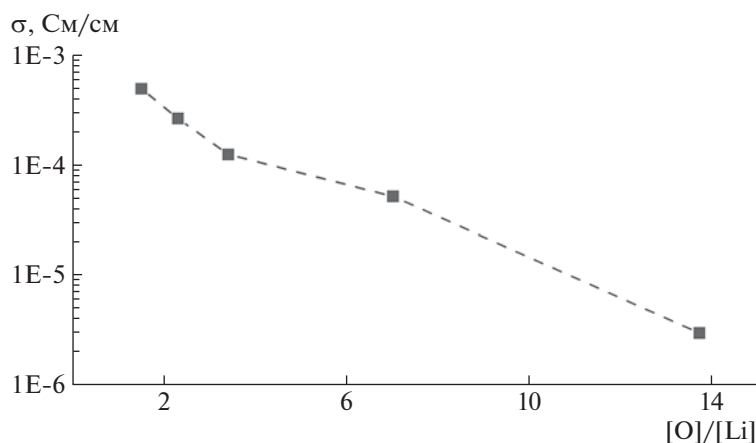
Мольное соотношение [O]/[Li]	Содержание LiPF <sub>6</sub> , мас. %	Содержание ГЭМА в сополимере, мол. %				
		0	36	54	78.2	100
[O–C=O + –O– + OH]/[Li]	20	12.8	13.2	13.4	13.7	14.0
[OH]/[Li]		0	1.6	2.4	3.6	4.7
[–O–]/[Li]		4.3	2.8	2.1	1.0	0
[O–C=O + –O– + OH]/[Li]	33	6.5	6.7	6.8	7.0	7.1
[OH]/[Li]		0	0.8	1.2	1.8	2.4
[–O–]/[Li]		2.2	1.4	1.0	0.5	0
[O–C=O + –O– + OH]/[Li]	50	3.2	3.3	3.4	3.4	3.5
[OH]/[Li]		0	0.4	0.6	0.9	1.2
[–O–]/[Li]		1.1	0.7	0.5	0.2	0
[O–C=O + –O– + OH]/[Li]	60	2.1	2.2	2.2	2.3	2.3
[OH]/[Li]		0	0.3	0.4	0.6	0.8
[–O–]/[Li]		0.7	0.5	0.3	0.2	0
[O–C=O + –O– + OH]/[Li]	70	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5
[OH]/[Li]		0	0.2	0.3	0.4	0.5
[–O–]/[Li]		0.5	0.3	0.2	0.1	0

чению показателя ионной проводимости. Таким образом, при содержании ГЭМА более 50 мол. % ионная проводимость ТПЭ максимальна. По-видимому, это обусловлено повышенным содержанием гидроксильных групп в сополимерах такого состава. Поэтому для дальнейших экспериментов использовались эти составы.

При повышении количества соли LiPF<sub>6</sub> в составе композиции до 50 мас. % проводимость увеличивается до  $1 \times 10^{-4}$  См/см при комнатной тем-

пературе (табл. 2; рис. 3). Важно, что дальнейшее повышение содержания соли приводит к значительному изменению соотношения кислородных остатков, необходимых для образования координационных связей, и ионов лития (при содержании LiPF<sub>6</sub> 50 мас. % соотношение [O]/[Li] = 3.4), а также наибольшему скачку проводимости. При этом прослеживается изменение наклона кривой проводимости, свидетельствуя об изменении механизма переноса. При [O]/[Li] < 2 рост проводимости

**Рис. 2.** Влияние состава сополимеров ГМА и ГЭМА на ионную проводимость твердых электролитов на их основе при содержании соли LiPF<sub>6</sub> 33.3 мас. % и температуре 25 (1) и 80°C (2).



**Рис. 3.** Влияние содержания соли  $\text{LiPF}_6$  на ионную проводимость твердых электролитов на основе сополимеров ГМА и ГЭМА (содержание ГЭМА 78.2 мол. %).

мости незначителен, поэтому при данных соотношениях систему возможно рассматривать в виде раствора полимера в соли. К недостаткам таких систем относится большой расход литиевой соли наряду с трудностями изготовления ТПЭ и низкими физико-механическими показателями полимерных пленок [38].

Ионная проводимость пленок ТПЭ была измерена в диапазоне температуры 298–353 К в зависимости от состава сополимера и количества введенной соли. Приведенные на рис. 4 зависимости ионной проводимости от температуры являются линейными и подчиняются закону Аррениуса во всем температурном интервале. При этом ионная проводимость увеличивается с ростом температуры и содержания соли, что обусловлено как повышением подвижности полимерных цепей, координирующих ионы лития, так и увеличением концентрации ионов лития. При комнатной температуре максимальная ионная проводимость наблюдалась для сополимера с 78 мол. % ГЭМА; увеличение же температуры может улучшить данный параметр более чем на порядок. Лучшие результаты получены для образцов с

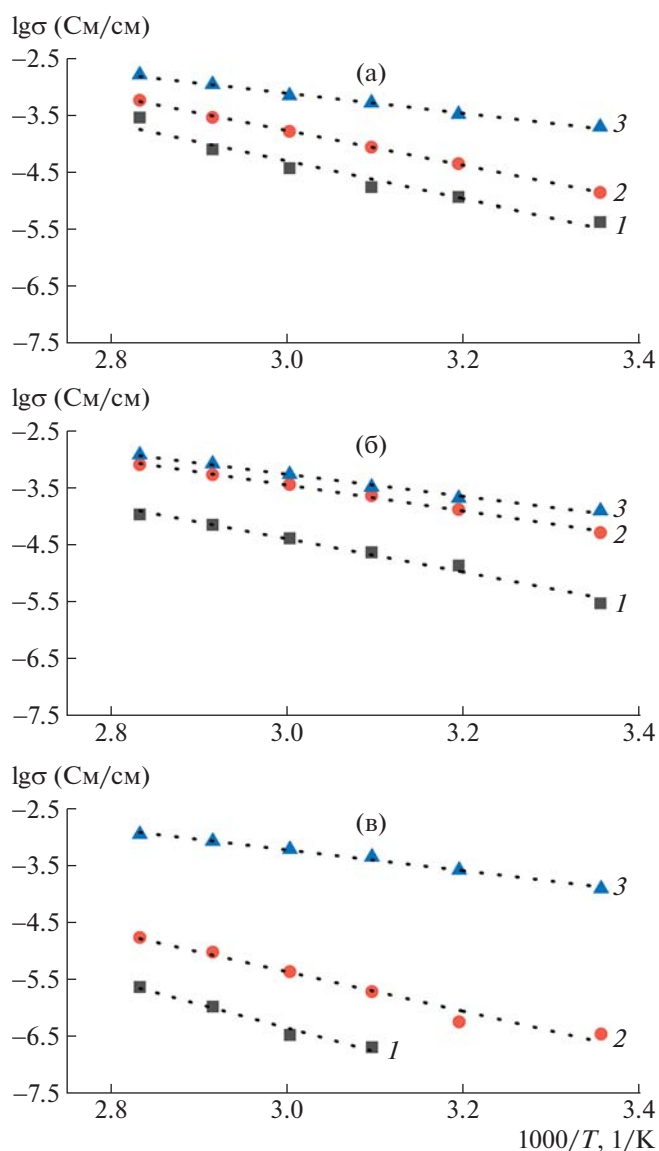
50 мас. % соли лития:  $1.2 \times 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре и  $1.2 \times 10^{-3}$  См/см при 80°C.

Энергия активации ионной проводимости, обеспечивающая условия, необходимые для миграции ионов в полимерной матрице [50], была рассчитана по наклону зависимостей, представленных на рис. 4. Зависимости ионной проводимости от температуры для ТПЭ на основе ПЭО, как правило, характеризуются двумя значениями энергии активации: до и после 50°C – это соответственно 90–120 и 30–40 кДж/моль [42, 51]. Из табл. 3 видно, что наряду с увеличением количества вводимой соли добавление в состав сополимера ГЭМА обеспечивает понижение энергии активации до 34.9 кДж/моль. Это является хорошим результатом для твердых полимерных электролитов на основе полиметакрилатов [50, 52]. При этом наименьшие значения энергии активации наблюдаются для полимерных электролитов с высоким содержанием ГЭМА (54–100 мол. %) при содержании  $\text{LiPF}_6$  50 мас. %.

Анализ литературы показывает, что использование подобных систем ПЭО– $\text{LiPF}_6$  позволяет получить ТПЭ, характеризующиеся ионной проводимостью до  $6.7 \times 10^{-5}$  См/см при комнатной

**Таблица 3.** Энергия активации ионной проводимости ТПЭ на основе сополимеров ГМА и ГЭМА (при варьировании состава сополимера и содержания соли  $\text{LiPF}_6$ )

Содержание $\text{LiPF}_6$ , мас. %	Энергия активации (кДж/моль) при варьировании содержания ГЭМА, мол. %		
	54	78.2	100
20	79.6	55.8	64.5
33	66.3	43.4	58.4
50	34.9	37.1	33.6



**Рис. 4.** Температурные зависимости ионной проводимости твердых электролитов, наполненных  $\text{LiPF}_6$  20 (1), 33 (2) и 50 мас. % (3), на основе сополимеров ГМА и ГЭМА при варьировании мольной доли звеньев ГЭМА в составе сополимера: 100 (а), 78 (б) и 54% (в).

температуре [53]. Применение метакриловых сополимеров поли(ГМА-co-ГЭМА) в качестве полимерной матрицы для ТПЭ позволяет достигнуть ионной проводимости от  $1.2 \times 10^{-4}$  до  $1.2 \times 10^{-3}$  См/см при 25 и  $80^\circ\text{C}$  соответственно, что не уступает известным материалам.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата с глицидилметакрилатом и  $\text{LiPF}_6$  получены твердые полимерные электро-

литы с высокой ионной проводимостью до  $1.2 \times 10^{-3}$  См/см при  $80^\circ\text{C}$ . Показано влияние состава сополимера и отношения гидроксильных групп и эфирных связей оксиранового кольца мономеров на показатель ионной проводимости и энергию активации. Наличие в составе сополимера ГЭМА и варьирование количества вводимой соли позволяет получать ТПЭ с показателями ионной проводимости от  $2.5 \times 10^{-7}$  до  $1.2 \times 10^{-4}$  См/см при  $25^\circ\text{C}$ . Вероятно, небольшое количество ГМА в составе сополимера обеспечивает невысокую плотность сшивки, что приводит к повышенной подвижности сегментов, облегчению ионной проводимости наряду с сохранением эксплуатационных параметров полимерных пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 17-73-30006-П.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deng J., Bae C., Marcicki J., Masias A., Miller T. // Nat. Energy. 2018. V. 3. P. 261.
2. Srivastava S., Schaefer J.L., Yang Z., Tu Z., Archer L.A. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 201.
3. Zhang J., Zhao J., Yue L., Wang Q., Chai J., Liu Z., Zhou X., Li H., Guo Y., Cui G., Chen L. // Adv. Energy Mater. 2015. V. 5. P. 1501082.
4. Zhang J., Zhao N., Zhang M., Li Y., Chu P.K., Guo X., Di Z., Wang X., Li H. // Nano Energy. 2016. V. 28. P. 447.
5. Fu K. (Kelvin), Gong Y., Dai J., Gong A., Han X., Yao Y., Wang C., Wang Y., Chen Y., Yan C., Li Y., Wachsman E.D., Hu L. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2016. V. 113. P. 7094.
6. Jiang L., Wang Q., Li K., Ping P., Jiang L., Sun J. // Sustainable Energy Fuels. 2018. V. 2. P. 1323.
7. Fenton D.E., Parker J.M., Wright P.V. // Polymer. 1973. V. 14. P. 589.
8. Stolwijk N.A., Heddier C., Reschke M., Wiencierz M., Bokeloh J., Wilde G. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 8580.
9. Siva Kumar J., Subrahmanyam A.R., Jaipal Reddy M., Subba Rao U.V. // Mater. Lett. 2006. V. 60. P. 3346.
10. Liu T., Chang Z., Yin Y., Chen K., Zhang Y., Zhang X. // Solid State Ionics. 2018. V. 318. P. 88.
11. Agrawal R.C., Pandey G.P. // J. Phys., Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 223001.
12. Mindemark J., Lacey M.J., Bowden T., Brandell D. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 81. P. 114.
13. Dobic S., Jovasevic J., Vojisavljevic M., Tomic S. // Hem Ind. 2011. V. 65. P. 675.
14. Smolin Y.Y., Nejati S., Bavarian M., Lee D., Lau K.K.S., Soroush M. // J. Power Sourc. 2015. V. 274. P. 156.
15. Gurusiddappa J., Madhuri W., Padma Suvarna R., Priya Dasan K. // Mater. Today Proc. 2016. V. 3. P. 1451.
16. Manthiram A., Yu X., Wang S. // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. P. 16103.
17. Quartarone E., Mustarelli P. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 2525.



18. *Tarascon J.-M., Armand M.* // Nature. 2001. V. 414. P. 359.
19. *Bachman J.C., Muy S., Grimaud A., Chang H.-H., Pour N., Lux S.F., Paschos O., Maglia F., Lupart S., Lamp P., Giordano L., Shao-Horn Y.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 140.
20. *Song J.Y., Wang Y.Y., Wan C.C.* // J. Power Sourc. 1999. V. 77. P. 183.
21. *Kim J.G., Son B., Mukherjee S., Schuppert N., Bates A., Kwon O., Choi M.J., Chung H.Y., Park S.* // J. Power Sourc. 2015. V. 282. P. 299.
22. *Long L., Wang S., Xiao M., Meng Y.J.* // Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 10038.
23. *Varzi A., Raccichini R., Passerini S., Scrosati B.J.* // Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 17251.
24. *Sreepathi Rao S., Jaipal Reddy M., Laxmi Narsaiah E., Subba Rao U.V.* // Mater. Sci. Eng. B. 1995. V. 33. P. 173.
25. *Venkata Subba Rao C., Ravi M., Raja V., Balaji Bhargav P., Sharma A.K., Narasimha Rao V.V.R.* // Iran Polym. J. 2012. V. 21. P. 531.
26. *Yoon H.-K., Chung W.-S., Jo N.-J.* // Electrochim. Acta. 2004. V. 50. P. 289.
27. *Pandurangan S., Kaliyappan K., Ramaswamy A.P., Ramaswamy M.* // Mater. Today Energy. 2021. V. 21. P. 100836.
28. *Masoud E.M., El-Bellihi A.-A., Bayoumy W.A., Mousa M.A.* // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 1148.
29. *Xu K.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11503.
30. *Buriez O., Han Y.B., Hou J., Kerr J.B., Qiao J., Sloop S.E., Tian M., Wang S.* // J. Power Sourc. 2000. V. 89. P. 149.
31. *Zhu Y., Wang F., Liu L., Xiao S., Chang Z., Wu Y.* // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6. P. 618.
32. *Tamilselvi P., Hema M.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 5. P. 776.
33. *Abarna S., Hirankumar G.* // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 5. P. 660.
34. *Zhao W., Yi J., He P., Zhou H.* // Electrochem. Energ. Rev. 2019. V. 2. P. 574.
35. *Yu Z., Qin D., Zhang Y., Sun H., Luo Y., Meng Q., Li D.* // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 1298.
36. *Dobić S.N., Filipović J.M., Tomić S.L., jnr.* // Chem. Eng. J. 2012. V. 179. P. 372.
37. *Zanardi C., Pigani L., Maccaferri G., Degli Esposti M., Fabbri P., Zannini P., Seeber R.* // Electrochem. Commun. 2016. V. 62. P. 34.
38. *Lee A.-R., Kim Y.-D., Lee S.-K., Jo N.-J.* // J. Nanosci. Nanotech. 2013. V. 13. P. 7208.
39. *Wafi N.I.B., Daud W.R.W., Ahmad A., Majlan E.H., Somalu M.R.* // Polym. Bull. 2019. V. 76. P. 3693.
40. *Wang Y., Chen Q., Chen M., Guan Y., Zhang Y.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. P. 4844.
41. *Wu G.M., Lin S.J., Yang C.C.* // J. Power Sourc. 2013. V. 244. P. 287.
42. *Zhao Y., Wu C., Peng G., Chen X., Yao X., Bai Y., Wu F., Chen S., Xu X.* // J. Power Sourc. 2016. V. 301. P. 47.
43. *Blank W.J., He Z.A., Picci M.* // J. Coatings Tech. 2002. V. 74. P. 33.
44. *Schechter L., Wynstra J., Kurkcy R.* // Ind. Eng. Chem. 1957. V. 49. P. 1107.
45. *Zygadło-Monikowska E., Florjańczyk Z., Wieczorek W.* // J. Macromol. Sci. A. 1994. V. 31. P. 1121.
46. *Ellis L.D., Buteau S., Hames S.G., Thompson L.M., Hall D.S., Dahn J.R.* // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. P. A256.
47. *Manuel Stephan A.* // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. P. 21.
48. *Xue Z., He D., Xie X.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 19218.
49. *Munshi M.Z.A., Owens B.B.* // Polym. J. 1988. V. 20. P. 577.
50. *Latif F., Aziz M., Katun N., Ali A.M.M., Yahya M.Z.* // J. Power Sourc. 2006. V. 159. P. 1401.
51. *Zhang Y., Feng W., Zhen Y., Zhao P., Wang X., Li L.* // Ionics. 2022. V. 28. P. 2751.
52. *Quartarone E.* // Solid State Ionics. 1998. V. 110. P. 1.
53. *Ibrahim S., Yassin M.M., Ahmad R., Johan M.R.* // Ionics. 2011. V. 17. P. 399.