

УДК 541(64+13):533.35

# ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ ОЛИГОУРЕТАНДИМЕТАКРИЛАТА И МОНОМЕТАКРИЛАТА ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ<sup>1</sup>

© 2004 г. О. В. Ярмоленко\*, О. Н. Ефимов\*, Е. С. Оболонкова\*\*, А. Т. Пономаренко\*\*,  
А. В. Котова\*\*\*, И. А. Матвеева\*\*\*, Б. И. Западинский\*\*\*

\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Н.Н. Семенова, 1

\*\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 25.11.2003 г.  
Принята в печать 11.03.2004 г.

Синтезирован и исследован ряд новых полимерных электролитов на основе композиции из олигоуретандиметакрилата и монометакрилата полипропиленгликоля и таких жидких органических электролитов, как раствор LiClO<sub>4</sub> в γ-бутиrolактоне, раствор LiBF<sub>4</sub> в том же растворителе и раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат–диметилкарбонат (1 : 1 по объему). Пленки электролита получали методом фотоотверждения растворов указанных компонентов, предварительно нанесенных на волокнистый ПП-сепаратор. Структуру полученных электролитов и исходного сепаратора изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Установлена связь между электрохимическими свойствами электролитов с различными солями лития и устойчивостью этих солей в условиях синтеза полимерного электролита. Показано, что разложение LiPF<sub>6</sub> с образованием нерастворимого LiF и газообразного PF<sub>5</sub> является причиной высокого сопротивления переноса заряда на границе с литиевым электродом.

## ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных исследований в области электроники и ионики органических, неорганических и гибридных композиционных материалов и функциональных структур на их основе синтез полимерных электролитов занимает значительное место. При этом наряду с решением задач фундаментального характера в области твердых полимерных электролитов отчетливо видна ориентация на практические цели, в частности, связанные с разработкой высокоэффективных химических источников тока.

В настоящее время в литиевых и литий-ионных аккумуляторах с интеркалированным графи-

товым электродом используются жидкие электролиты, представляющие собой растворы солей лития в аprotонных органических растворителях. Электродные реакции в таких электролитах сопровождаются побочными процессами, которые приводят к расходованию компонентов электролита и, как следствие, к снижению ресурса химических источников тока, т.е. числа зарядно-разрядных циклов, ухудшению их электрических характеристик и т.д. Замена жидкого электролита твердым полимерным электролитом может оказаться эффективным методом повышения коэффициента полезного действия химических источников тока. По крайней мере, это может улучшить обратимость электродных реакций, устранить или снизить другие связанные с этим последствия.

Разработка твердых полимерных электролитов [1] для указанных целей представляет собой непростую задачу. Она включает синтез электро-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32398).

E-mail: efimov@icp.ac.ru (Ефимов Олег Николаевич), anaron@ispn.ru (Пономаренко Анатолий Тихонович).

литов на основе линейных и сетчатых полимерных матриц, обеспечивающих высокую удельную электропроводность в сочетании с необходимыми физико-механическими характеристиками, а также последовательные электрофизические и электрохимические исследования процессов на границе раздела электрод–электролит.

Существует два типа полимерных электролитов: твердые (системы полимер–соль) и пластифицированные, в состав которых входит аprotонный органический растворитель с высокой температурой кипения и большой диэлектрической константой. Для последних специалисты по аккумуляторам часто используют термин полимерные гель–электролиты (ПГЭ).

Пластифицированный полимерный электролит содержит органический электролит в набухшей полимерной матрице и имеет каучукоподобную консистенцию. По существу ионы лития движутся в жидком электролите, удерживаемом полимерной матрицей (рис. 1).

Ранее сообщалось о синтезе новых высокопроводящих пластифицированных электролитов на основе композиции из олигоуретандиметакрилата и монометакрилата полипропиленгликоля [2]. Для получения тонкопленочного электролита была применена оригинальная методика, а именно, введение в широко используемые жидкие органические электролиты небольшого количества олигомера и мономера, способных полимеризоваться и образовывать трехмерную сетку под действием УФ-облучения. Однако полученные таким способом образцы представляли собой скорее микрогель, чем монолитную пленку, поэтому было предложено вводить раствор

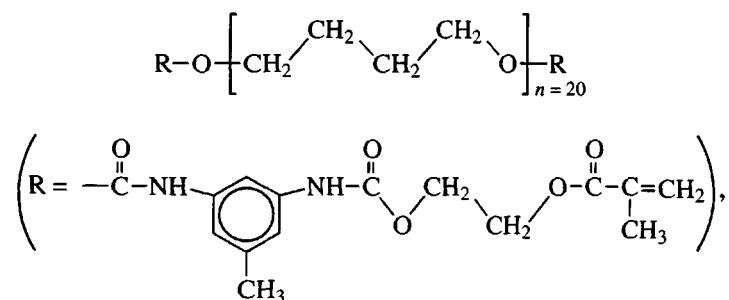
мономеров и электролита в волокнистый ПП-сепаратор. В работе [2] проведено детальное исследование электрохимических свойств ПГЭ на таком сепараторе, содержащих различные соли лития. Были измерены как объемные проводимости электролитов, так и сопротивления переноса заряда на границе электролит–литиевый электрод. Найдено, что электрохимические свойства пленок сильно зависят от состава электролитной соли.

Цель настоящей работы – синтез полимерных гель–электролитов с различными солями лития на ПП-сепараторе, измерение их электрохимических характеристик параллельно с исследованием структуры поверхности и сколов полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные электролиты получали, используя композицию из олигоуретандиметакрилата (**ОУМ**) и монометакрилата полипропиленгликоля (**МПГ**). Для приготовления ОУМ были выбраны широкодоступные исходные реагенты: монометакрилат этиленгликоля (**МЭГ**) и промышленный макродиизоцианат на основе  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполитетрагидрофурана (“Полифурит-1000”) и 2,4-толуилендиизоцианата с  $M = 1400$  и содержанием групп NCO 5.71% был произведен заводом Синтетического каучука, Казань. МЭГ (“International Speciality Chemicals”) имел следующие характеристики:  $M = 130$ ,  $\rho^{20} = 1079 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $T_{\text{кип}} = 198^\circ\text{C}$ ,  $\eta^{25} = 5.8 \text{ сП}$ , растворим в воде.

ОУМ, соответствующий формуле



синтезировали в лабораторных условиях метакрилированием макродиизоцианата в присутствии катализатора дигидрилдилаураата олова до полного исчерпания изоцианатных групп по ме-

тодике [3]. Контроль за ходом реакции осуществляли хроматографически по количеству вступившего в реакцию МЭГ и с помощью ИК-спектроскопии по расходованию изоцианатных групп.

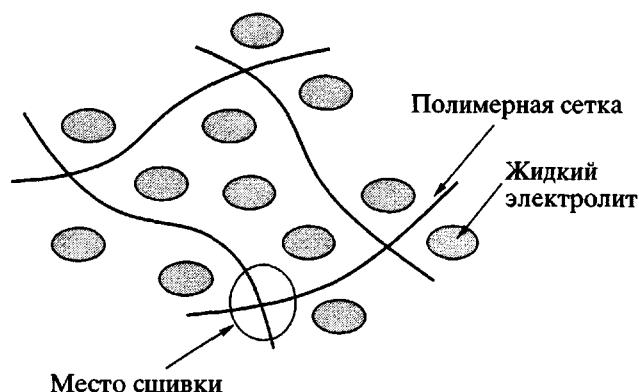
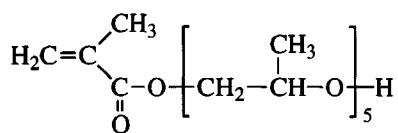


Рис. 1. Схематическое изображение гель-электролита.

По данным ГПХ, олигоуретанметакрилат представляет собой набор олигомер-гомологов. При нормальных условиях олигомер является частично кристаллическим. Согласно поляризационной микроскопии, кристаллические микрообласти организуются в надмолекулярные структуры типа сферолитов с температурой плавления  $T_{пл} = 29\text{--}34^{\circ}\text{C}$ . Аморфизованный ОУМ имел  $M_n \approx 1400$ ,  $M_w \approx 1600$ ,  $M_w/M_n \approx 1.2$ ,  $f_n = 2$ ,  $d_4^{20} = 1086 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $n_D^{20} = 1.5095$ .

#### МПГ



с  $M = 376$ ,  $\rho^{20} = 1016 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $T_{пл} = -38.5^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta^{20} = 63.5 \text{ сП}$ , растворимый в воде, был произведен фирмой "International Speciality Chemicals".

Исходный форполимер ОУМ и МПГ предварительно сушили в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Содержание влаги по Фишеру в исходной композиции ОУМ-МПГ (1 : 1) составляло 0.271 мас. %. После сушки над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в течение 2 суток содержание влаги уменьшилось в 4 раза и составило 0.062 мас. %. Сушку продолжали еще неделю (до достижения содержания воды  $10^{-3}$  мас. %).

В качестве жидких электролитов использовали раствор  $\text{LiClO}_4$  в  $\gamma$ -бутиrolактоне с концентрацией 1 моль/л; раствор  $\text{LiBF}_4$  (1 моль/л) в том же растворителе и раствор  $\text{LiPF}_6$  (1 моль/л) в смеси

этиленкарбонат–диметилкарбонат (1 : 1 по объему). Все жидкие электролиты были произведены закрытым акционерным обществом "Экотех" (Черноголовка Московской обл.) и имели допустимое содержание  $\text{H}_2\text{O}$  порядка  $10^{-3}$  мас. %.

Для синтеза ПГЭ мономер и олигомер смешивали в соотношении 1 : 1 по массе при нагревании до  $60^{\circ}\text{C}$ . Затем смесь оставляли на 1–2 ч при той же температуре для удаления пузырьков воздуха. Выбранное соотношение концентраций ОУМ и МПГ является оптимальным с точки зрения обеспечения высоких значений прочности и проводимости образующегося после отверждения полимерного электролита. Его прочность увеличивается с ростом концентрации ОУМ в исходной композиции, но одновременно с этим падает его проводимость.

Гомогенную композицию ОУМ–МПГ (20 мас. %) смешивали с жидким электролитом (80 мас. %). Затем добавляли 1 мас. % фотоинициатора 2,2-диэтоксиацитофенона  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  ("Aldrich"). Полипропиленовый сепаратор, пропитанный полученным жидким раствором, облучали с обеих сторон УФ-светом ртутной лампы ДРШ-1000 в течение 2 мин. Образец помещали между кварцевыми стеклами во избежание попадания кислорода воздуха, который ингибирует реакцию фотоиндуцированной полимеризации олигоуретанметакрилатов. При этом на поверхности сепаратора образуется тонкий слой полимерного электролита.

Электронно-микроскопические исследования полимерных электролитов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300LV фирмы "Jeol" (Япония) по стандартной методике. На поверхность образцов методом катодного напыления предварительно напыляли проводящий слой золота толщиной 25–30 мкм. Исследовали как поверхности образцов пленок (с обеих сторон), так и сколы. Сколы готовили при температуре жидкого азота.

Электрохимический импеданс измеряли в диапазоне частот 1– $10^5$  Гц при амплитуде измерительного сигнала 0.005–0.01 В на частотном анализаторе типа 1255 фирмы "Solartron".

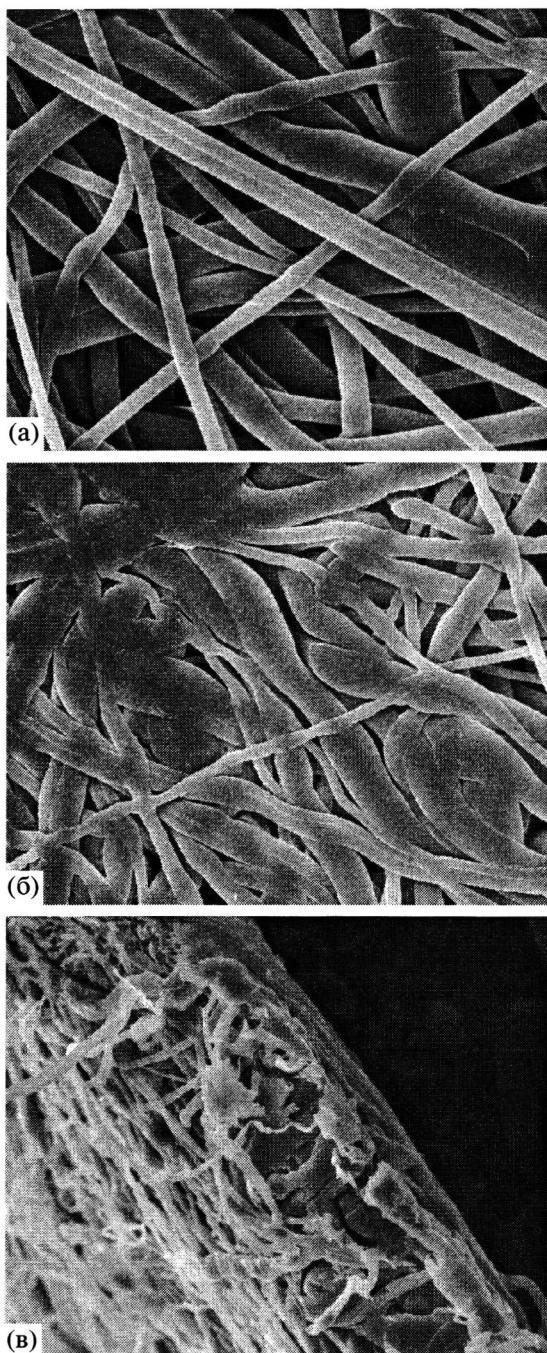
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были изучены пленки ПГЭ, введенного в нетканый ПП-сепаратор типа войлока с пористостью до 90%; толщина сепаратора составляла ~60 мкм. Этот сепаратор имеет неоднородную структуру. На рис. 2 показаны две разные области одного и того же образца чистого сепаратора. Сильно пористая часть сепаратора (рис. 2а) занимает около 70% всей его поверхности. Более плотные, как бы оплавленные участки сепаратора (рис. 2б), которые, по-видимому, придают ему жесткость, расположены по всему объему образца. На рис. 2в изображен скол сепаратора.

По описанной выше методике мы вводили в данный сепаратор жидкие растворы, содержащие композицию ОУМ–МПГ и указанные в экспериментальной части жидкие электролиты. Полученная пленка ПГЭ–сепаратор схематично представлена на рис. 3. Нами был выбран кратковременный режим облучения (2 мин), поскольку за такой период времени полимеризация мономера и олигомера происходит на небольшую глубину: фотоиндуцируемая радикальная полимеризация в первую очередь протекает в приповерхностном слое образца [4]. Толщина слоя ПГЭ на поверхности с каждой стороны составляла около 5 мкм для всех образцов и определялась по разности толщины полученного образца и исходного сепаратора.

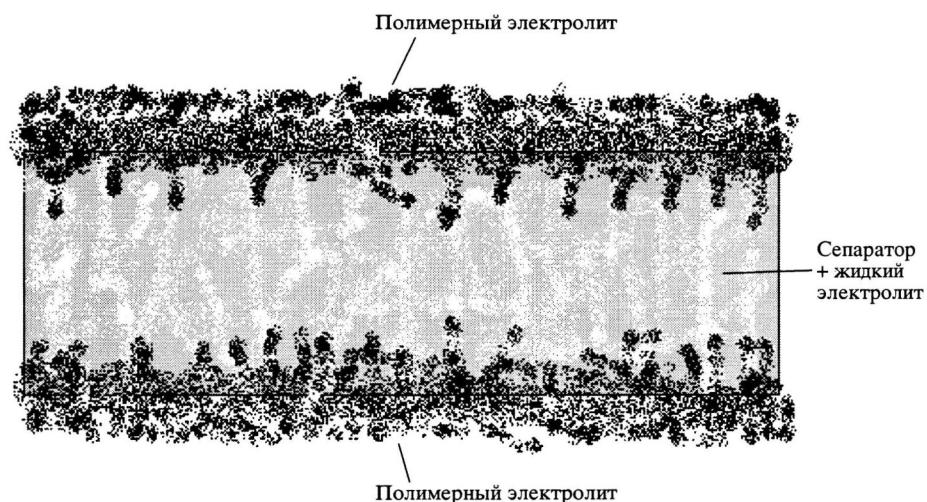
Методом электрохимического импеданса были измерены ионные проводимости полимерных гель-электролитов на основе  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiPF}_6$ , а также сопротивления переноса заряда на границе электролит–литиевый электрод. Результаты электрохимических исследований приведены в таблице. Видно, что лучшими электрохимическими свойствами обладает электролит с солью  $\text{LiClO}_4$ . Ионная проводимость образцов не сильно зависит от состава соли, в то время как сопротивление переноса заряда на границе с металлическим литием значительно различается для разных солей.

Образцы для электронно-микроскопического изучения предварительно сушили в вакууме ( $10^{-4}$  мм рт. ст.) в течение 1 ч. Затем на них напыляли проводящий слой золота. Микрофотографии снимали в камере с еще более глубоким вакуумом ( $10^{-6}$  мм рт. ст.). Однако, несмотря на такую глубокую сушку образцов, растворитель оставал-



**Рис. 2.** Микрофотографии ПП-сепаратора: а – пористая часть ( $\times 1000$ ), б – плотная часть ( $\times 500$ ), в – скол ( $\times 500$ ).

ся в полимерной матрице. Это следует из рис. 4. Действительно, если бы растворитель полностью улетучился, то вместо однородной “зернистой” поверхности были бы видны крупные волокна ПП. Таким образом, органический растворитель удерживается в полимерной матрице, образованной олигоуретанметакрилатом и монометакрила-

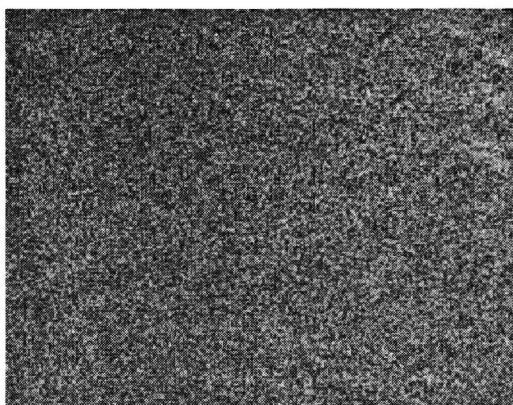


**Рис. 3.** Схематическое изображение гель-электролита, нанесенного на волокнистый ПП-сепаратор.

том полипропиленглиоля. При увеличении в 5000 раз поверхность исследованных пленок электролита в случае всех трех разных солей лития имеет однородную структуру, типичный пример которой показан на рис. 4 для образца с  $\text{LiClO}_4$ . В то же время пленки ПГЭ различного состава имели свои особенности.

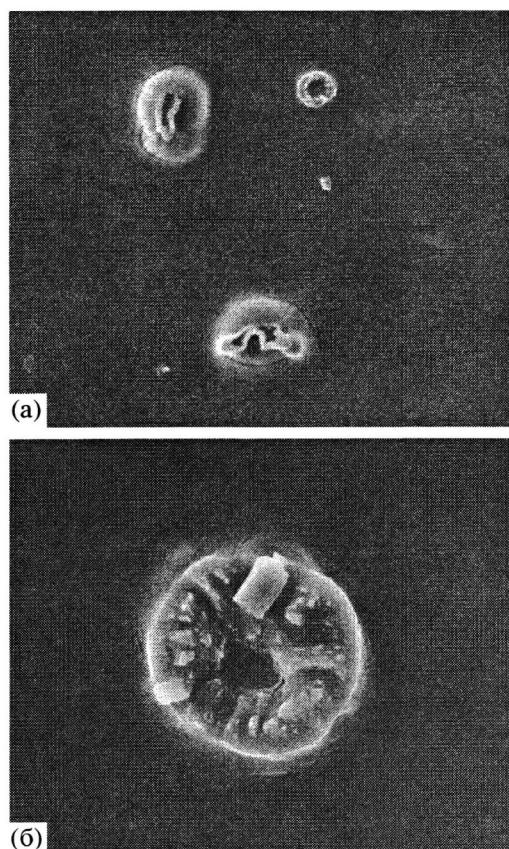
При исследовании поверхности ПГЭ на основе  $\text{LiClO}_4$  получены снимки одинакового характера. Везде наблюдается однородная поверхность геля (рис. 4).

На рис. 5 видно, что поверхность ПГЭ на основе  $\text{LiPF}_6$  покрыта пузырьками. По-видимому, это обусловлено разложением  $\text{LiPF}_6$ . Данный гель-электролит имеет очень высокое сопротивление

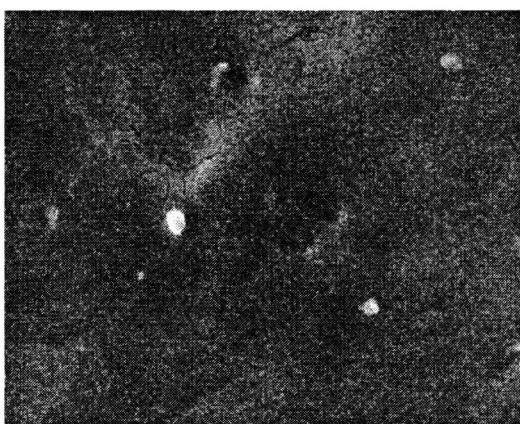


**Рис. 4.** Микрофотография поверхности полимерного гель-электролита на основе  $\text{LiClO}_4$  ( $\times 5000$ ).

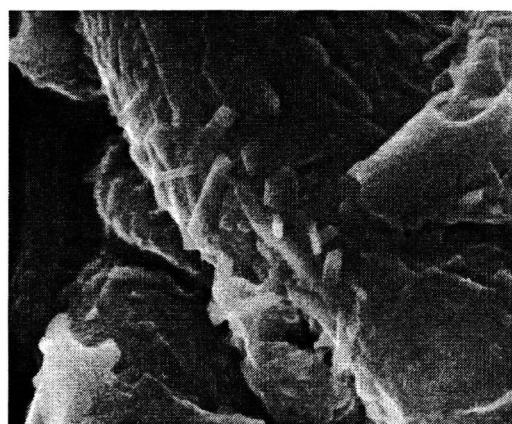
переноса заряда на границе с литиевым электродом (таблица). При облучении УФ-светом  $\text{LiPF}_6$  разлагается в органических растворителях с выделением газообразного  $\text{PF}_5$ , который и вызыва-



**Рис. 5.** Микрофотография поверхности полимерного гель-электролита на основе  $\text{LiPF}_6$ .  $\times 350$  (а) и  $2000$  (б).

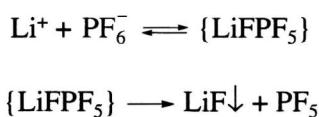


**Рис. 6.** Микрофотография поверхности полимерного гель-электролита на основе  $\text{LiBF}_4$  ( $\times 2000$ ).



**Рис. 7.** Микрофотография скола полимерного гель-электролита на основе  $\text{LiBF}_4$ , введенного в ПП-сепаратор ( $\times 5000$ ).

ет сильную коррозию поверхности лития. Гидролизом  $\text{LiPF}_6$  можно пренебречь, так как содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в растворе ПГЭ порядка  $10^{-3}$  мас. %. Ассоциация ионов в органических растворах  $\text{LiPF}_6$  происходит следующим образом [5]:



О разложении  $\text{LiPF}_6$  свидетельствует и тот факт, что внутри наблюдаемых пузырей хорошо просматриваются кубические кристаллы  $\text{LiF}$  (рис. 5б).

Совсем другой является картина поверхности ПГЭ на основе  $\text{LiBF}_4$  (рис. 6). Здесь явных пузырей не видно, но есть некоторые неровности и вздутия, что тоже указывает на частичное разложение соли электролита.

Удельная проводимость  $\sigma_{\text{уд}}$  и сопротивление переноса заряда на границе электролит–литиевый электрод для системы ПГЭ–сепаратор с разными солями электролита при  $20^\circ\text{C}$

Соль электролита	$\sigma_{\text{уд}} \times 10^{-5}$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	Сопротивление переноса заряда, $\text{Ом см}^2$
$\text{LiClO}_4$	14	2300
$\text{LiBF}_4$	6.8	3200
$\text{LiPF}_6$	7.9	20000

Для данного ПГЭ была сделана микрофотография скола, полученного при обработке пленки жидким азотом. Выше предполагалось, что полимеризация мономеров при приготовлении ПГЭ происходит только на поверхности сепаратора, а внутри остается жидкий раствор электролита. Если учесть методику получения микрофотографии скола, то полученный результат (рис. 7) свидетельствует о правильности нашего предположения. По-видимому, при разломе сепаратора с ПГЭ при температуре жидкого азота образовался скол с незаполимеризованным раствором электролита. При последующем вакуумировании растворитель испарился, и на волокнах сепаратора выкристаллизовалась соль  $\text{LiBF}_4$ , что хорошо видно на фотографии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом фотополимеризации получены полимерные гель-электролиты на основе олигоуретанметакрилата и монометакрилата полипропиленгликоля, содержащие 80 мас. % широко используемых жидких органических электролитов (с тремя различными солями лития) и волокнистый ПП-сепаратор. Эти электролиты, а также исходный сепаратор изучены методом сканирующей электронной микроскопии. Установлена связь между электрохимическими свойствами электролитов с различными солями лития и устойчивостью этих солей в условиях синтеза полимерного электролита. Так,  $\text{LiPF}_6$  разлагается с образованием нерастворимого  $\text{LiF}$  и газообразного  $\text{PF}_5$ , что является причиной высокого сопро-

тивления переноса заряда на границе с литиевым электродом. Наилучшим из исследованных электролитов был ПГЭ на основе соли  $\text{LiClO}_4$ , который имел проводимость  $1.4 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 378.
2. Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н., Котова А.В., Матвеева И.А. // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 5. С. 571.
3. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфирыакрилаты. М: Наука, 1967.
4. Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Киев: Нauкова думка, 1989. С. 70.
5. Плахотник В.Н., Сухая Е.М., Мишустин А.И. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 10. С. 1742.

### Polymeric Gel Electrolyte Based on Oligo(urethane dimethacrylate) and Poly(propylene glycol monomethacrylate): A Study by Scanning Electron Microscopy

O. V. Yarmolenko\*, O. N. Efimov\*, E. S. Obolonkova\*\*, A. T. Ponomarenko\*\*,  
A. V. Kotova\*\*\*, I. A. Matveeva\*\*\*, and B. I. Zapadinskii\*\*\*

\*Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka Branch, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

\*\*Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

\*\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—A number of new polymeric electrolytes based on an oligo(urethane dimethacrylate)–poly(propylene glycol monomethacrylate) composition and liquid organic electrolytes, such as a solution of  $\text{LiClO}_4$  in  $\gamma$ -butyrolactone, a solution of  $\text{LiBF}_4$  in the same solvent, and a solution of  $\text{LiPF}_6$  in a mixture of ethylene carbonate–dimethyl carbonate (1 : 1, vol/vol), were synthesized and studied. Electrolyte films were prepared by the photocure of solutions of the above components that were preliminarily applied onto a fibrous PP separator. The structures of the electrolytes thus prepared and of the original separator were examined by scanning electron microscopy. The relationship between the electrochemical properties of electrolytes with various lithium salts and the stability of these salts under the conditions of synthesis of polymeric electrolytes was established. It was shown that the decomposition of  $\text{LiPF}_6$  affording an insoluble  $\text{LiF}$  and a gaseous  $\text{PF}_5$  is responsible for a high charge-transfer resistance at the lithium electrode interface.