

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КВАЗИ-ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ И ЛИНЕЙНОЙ ФРАКЦИЙ ПОЛИ-(1,3-ДИОКСОЛАНА)

Семерухин Д.Ю., Сыбачин А.В., Сергеев В.Г.

Московский государственный университет

119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1

Поли-(1,3-диоксолан) (ПДОЛ) является перспективным полимером в качестве основы для квази-твердых полимерных электролитов (КТПЭ) в литиевых аккумуляторах, т.к. его структура похожа на структуру полиэтиленоксида, а также он довольно легко полимеризуется «in situ» в аккумуляторной ячейке. Однако катионная полимеризация 1,3-диоксолана сопровождается реакцией циклизации, что приводит к образованию смеси линейных и циклических олигомеров. Циклические олигомеры обычно рассматриваются как нежелательный побочный продукт синтеза. В данной работе мы впервые провели прямое сравнительное исследование КТПЭ на основе различных фракций ПДОЛ.

Полимеризация ДОЛ инициировалась трифторметансульфоновой кислотой. Полученный продукт был разделен в диэтиловом эфире на две фракции: нерастворимую в эфире (обогащенную высокомолекулярными линейными цепями) и растворимую в эфире (обогащенную низкомолекулярными циклическими олигомерами). Состав фракций и молекулярные веса ПДОЛ определены методами МАЛДИ-спектроскопии и ГПХ. КТПЭ готовили растворением каждой фракции ПДОЛ и соли LiTFSI ([O]:[Li] = 28:1) в ацетонитриле с последующей пропиткой подложки из волокон полиакрилонитрила. Термические свойства исследовали методом ДСК, а ионную проводимость измеряли методом электрохимической импедансной спектроскопии в диапазоне 25- 80 °С. МАЛДИ-спектроскопия подтвердила наличие большого количества циклических олигомеров в растворимой в эфире фракции, тогда как нерастворимая фракция была их практически лишена. Фракция, обогащенная циклами, обладает более низкой температурой стеклования, а также температурой кристаллизации, чем фракция с линейными макромолекулами. Добавление соли LiTFSI приводит к полной аморфизации обеих фракций и увеличению температуры стеклования в обеих фракциях. При этом КТПЭ на основе циклических олигомеров характеризуется более низкой температурой стеклования (-27,7 °С) по сравнению с линейным аналогом (-23,6 °С). Установлено, что ионная проводимость КТПЭ на основе фракции с циклическими олигомерами, более чем в пять раз превышает проводимость электролита на основе линейных цепей при комнатной температуре ($0,98 \cdot 10^{-5}$ См/см и $0,17 \cdot 10^{-5}$ См/см соответственно), достигая $4,8 \cdot 10^{-4}$ См/см при 80 °С. Таким образом, вопреки устоявшемуся мнению о циклических олигомерах как о нежелательном побочном продукте, их использование позволяет получить КТПЭ с более высокой ионной проводимостью по сравнению с КТПЭ на основе линейных макромолекул ПДОЛ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-93-28002).