

УДК 66.011:621.472:547.51

*М. Б. УМЕРЗАКОВА¹, Р. М. ИСКАКОВ², В. Д. КРАВЦОВА¹, М. Б. АБИЛОВА²,
С. КОЙЫСОВА², Е. С. СИВОХИНА³, А. П. КУРБАТОВ³, Т. З. АХМЕТОВ⁴*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЛХИТ

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,

²АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы, Казахстан,

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

⁴АО «Казатомпром», Астана, Казахстан, e-mail: umerzak@mail.ru

Аннотация. Разработан способ синтеза и получены новые кремнийсодержащие сополимеры на основе тетраэтоксисилана, 3-меркаптопропил триметоксисилана и Si-ПЭГ при различном соотношении исходных соединений. Методами физико-химического анализа проведено исследование синтезированных сополимеров.

Ключевые слова: кремнийсодержащие сополимеры, полиэтиленгликоль силосан, соли лития, полимерная пленка, полимерный электролит.

К настоящему времени разработаны и серийно изготавливаются литиевые источники тока с электролитами, которые могут быть подразделены на три группы: 1 – сухие полимерные электролиты (чаще всего на базе полиэтиленоксида, в который вводятся различные соли Li) [1]; 2 – гель-полимерные гомогенные электролиты, которые образуются при внедрении в полимер (или смесь полимеров) с солями Li пластификатора-растворителя [2]; 3 – неводные растворы солей Li, сорбированные в микропористой полимерной матрице [3].

По сравнению с жидкими электролитами в литий-ионных аккумуляторах, полимерные электролиты имеют меньшую ионную проводимость, которая к тому же понижается при температуре ниже нуля. Поэтому проблема разработок Li-полимерных (Li-pol) аккумуляторов состояла не только в поиске иммобилизованного электролита, совместимого с электродными материалами, с достаточно высокой проводимостью, но и в расширении температурного диапазона Li-pol аккумуляторов [4]. Основным материалом для сухих литиевых источников тока является ПЭГ, имеющий существенно

более низкий уровень электропроводности по сравнению с жидкими электролитами [5]. Поэтому в настоящее время проводятся работы по модификации ПЭГ различными добавками, в том числе соединениями кремния и бора, повышающими показатель электропроводности до 2 порядков [6, 7].

В связи с этим нами предлагается синтезировать новый полимерный материал с высоким содержанием кремния, обеспечивающий высокую разность потенциалов для диффузии катионов лития на основе сополимера различных кремнийсодержащих мономеров.

Ранее нами проведены работы по синтезу кремнийсодержащих сополимеров с целью получения термоустойчивых полимерных микрокапсул, а также получения литий-содержащих полимеров полимеризацией изопрена в присутствии литийорганического катализатора [8]. Этот опыт работы был учтен при проведении синтеза сополимеров на основе 3-меркаптопропил триметоксисилана, тетраэтоксисилана и полиэтиленгликоль силоксана молекулярной массы 1000 с содержанием кремния 20, 50 мас. %. Сополимеры получали гидролитической поликонденсацией в соответствии с нижеприведенной схемой реакции (рисунок 1). На первом этапе исследований коли-

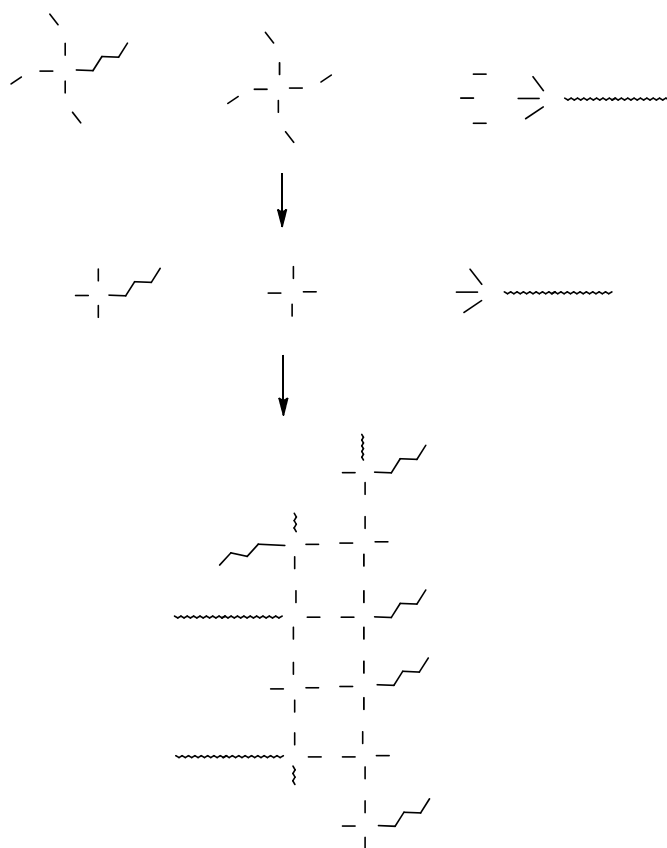


Рисунок 1 – Общая схема синтеза кремний-содержащего сополимера

чество вводимого в реакцию ПЭГС варировали в интервале 20–50 мас. %, МПТС – 37,5–75 мас. %, ТЭОС – 5–12,5 мас. %. Количество ПЭГС и ТЭОС меняли таким образом, чтобы их молярное соотношение всегда равнялось 1:1,2, поэтому изменение шло, в основном, в паре ПЭГС-МПТС. Идентификация полученных сополимеров проведена по данным ЯМР и ИК-фурье спектроскопии. На рисунке 2 приведены ИК-Фурье спектры для сополимера состава ПЭГС-6,0 (20 % кремния), а также составляющих сомономеров ТЭОС и Si-ПЭГ, которые подтверждают протекание реакции поликонденсации. Так, исчезновение полосы ТЭОС в области валентных колебаний гидроксидных групп 3400 см^{-1} в конечном сополимере говорит об их реакции с силоксаном ПЭГС в ходе поликонденсации (рисунок 2, а и б). Также наличие полос валентных колебаний карбоксильных групп при 1700 см^{-1} и валентных колебаний кремнийоксидных групп при 1150 см^{-1} в конечном сополимере подтверждает реакцию Si-ПЭГ с ТЭОС в конечном сополимере

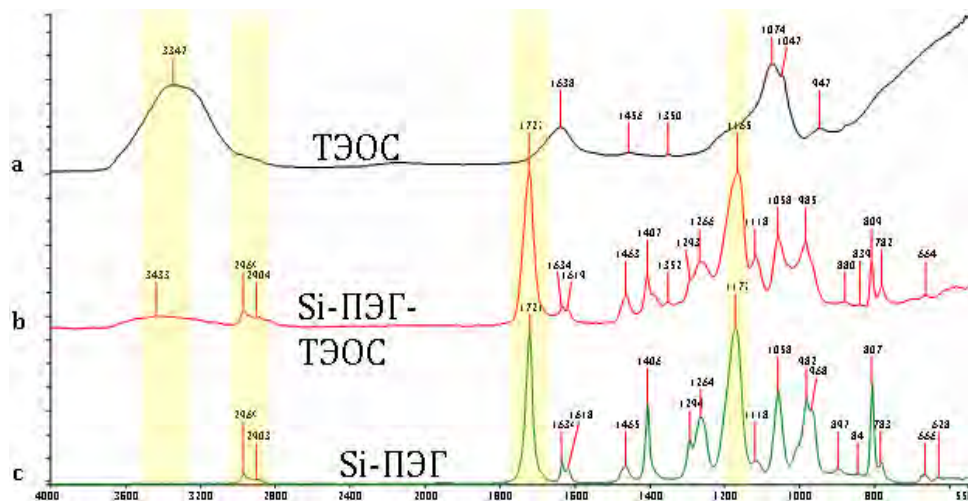


Рисунок 2 – ИК-Фурье спектры исходных соединений и сополимера состава ПЭГС-6,0 (50 % кремния)

(рисунок 2, б и с). Аналогичные спектры сняты для сополимеров с другими соотношениями исходных соединений, свидетельствующие о получении сополимеров разного состава. Для сравнения были получены сополимеры на основе ПЭГ молекулярной массы 1000 при тех же условиях, предполагаемая структура которых, исходя из спектроскопических данных, представлена на рисунке 3.

Состав и структура звеньев сополимеров также подтверждалась и рассчитывалась на основании спектров ЯМР²⁹Si (рисунок 4). Расчетная величина кремния в сополимере и состав сомономерных групп оценивались по интенсивности полосы кремния-29 и величине сдвига соответственно, как показано на данном рисунке. При этом установлено, что при вариациях в паре ПЭГС-МПТС, чем больше ПЭГС – меньше кремния на единицу полимера.

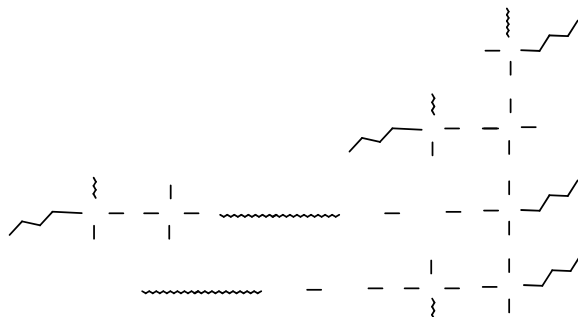


Рисунок 3 – Структура сополимера на основе ПЭГ, ТЭОС и МПТС

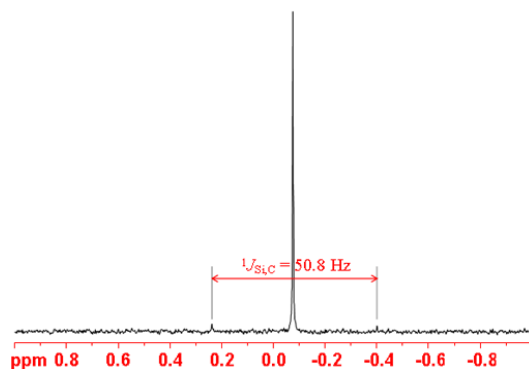


Рисунок 4 – ЯМР²⁹Si спектры сополимера состава ПЭГС-3,0 (20 % кремния)

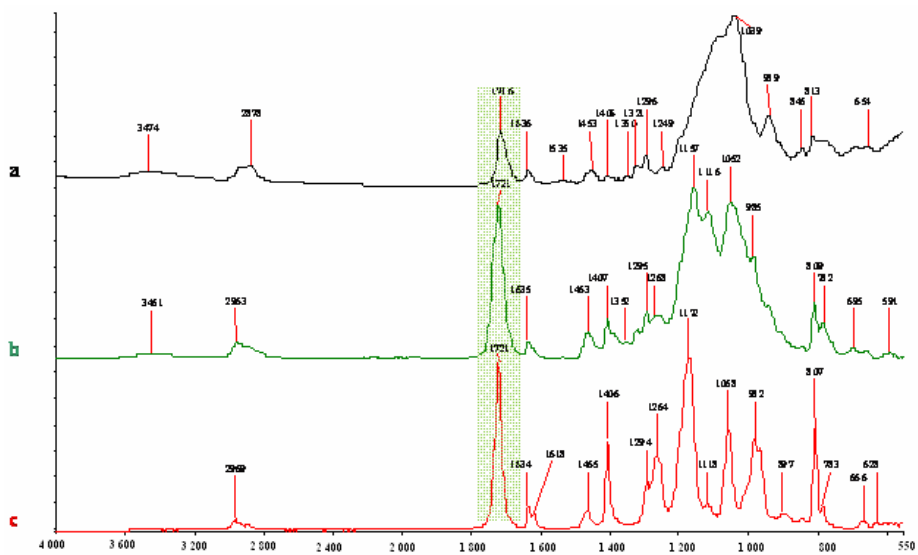


Рисунок 5 – ИК-спектры кремний-содержащего сополимера в присутствии (b,c) и в отсутствие (a) ТЭОС: b – содержание ТЭОС 6,25, c – 9,25 мас. %.

В результате ИК-спектроскопического исследования образцов сополимера в отсутствие и присутствии ТЭОС получены данные по влиянию этого мономера на молекулярную массу синтезированных сополимеров. Так, из рисунка 5 следует, что с увеличением количества ТЭОС растет интенсивность полосы, ответственной за колебания карбонильных групп. Это указывает на увеличение их числа за счет роста молекулярной массы полимера.

Таким образом, был синтезирован ряд сополимеров с различным соотношением указанных исходных соединений. Наиболее приемлемые данные по выходу сополимеров сведены в таблице.

Выход полученных сополимеров на основе ПЭГС и ПЭГ

Количество вводимого полимера, г	Теоретический выход сополимера, г			Практический выход сополимера, %		
	ПЭГС, 20 мас.% Si	ПЭГС, 50 мас.% Si	ПЭГ	ПЭГС, 20 мас.% Si	ПЭГС, 50 мас.% Si	ПЭГ
0,5	1,8	1,8	1,8	52	54	53
1,0	3,4	3,4	3,5	52	53	52
1,5	4,8	4,8	5,0	50	51	52
3,0	8,5	8,5	8,8	50	50	50
4,5	11,5	11,5	12,0	49	50	49
6,0	13,9	13,9	14,5	48	49	48
9,0	17,6	17,6	18,5	47	47	46
15,0	22,1	22,1	23,6	45	46	45

Для получения твердых пленок с необходимыми физико-механическими характеристиками на основе полученных сополимеров проведен подбор оптимального режима их формирования. В результате получены пленки с прочностью на разрыв 57 – 73 МПа и удлинением 35–55 % в зависимости от состава сополимера.

Для получения полимерного электролита пленку на основе кремнийсодержащего сополимера пропитывали раствором, состоящим из 10,6 мас.ч. LiClO₄ и 141 мас.ч. пропиленкарбоната (ПК), в закрытом бюксе в атмосфере азота в течение суток. Электропроводность (χ) полученных таким образом полимерных электролитов составляет $0,75-2,75 \cdot 10^{-5}$ см/см в зависимости от состава исходных пленок.

Литература

- [1] Sheng S. Zhang, Kang Xu, Jeffrey Read. A non-aqueous electrolyte for the operation of Li/air battery in ambient environment // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196, Issue 8. – P. 3906–3910.
- [2] Rao Mumin, Geng Xiuyu, Liao Youhao, Hu Shejun, Li Weishan. Preparation and performance of gel polymer electrolyte based on electrospun polymer membrane and ionic liquid for lithium ion battery // Journal of Membrane Science. – 2012. – Vol. 399–400. – P. 37–42.

[3] Peng Zh., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Chen Yuhui, Giordani V., Bardé F., Novák P., Graham D., Tarascon J.-M., Bruce P.G. Oxygen Reactions in a Non-Aqueous Li⁺ Electrolyte // *Angewandte Chemie*. – 2011. – Vol. 123, Issue 28. – P. 6475–6479.

[4] Jingshuai Yang, Qingfeng Li, Lars N. Cleemann, Chenxi Xu, Jens Oluf Jensen, Chao Pan, Niels J. Bjerrum, Ronghuan He. Synthesis and properties of poly(aryl sulfone benzimidazole) and its copolymers for high temperature membrane electrolytes for fuel cells // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 11185-11195.

[5] Diganta Saikia, Hao-Yiang Wu, Yu-Chi Pan, Chi-Pin Lin, Kai-Pin Huang, Kan-Nan Chen, George T.K. Fey, Hsien-Ming Kao. Highly conductive and electrochemically stable plasticized blend polymer electrolytes based on PVdF-HFP and triblock copolymer PPG-PEG-PPG diamine for Li-ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196, Issue 5. – P. 2826–2834.

[6] Aydın H., Şenel M., Erdemi H., Baykal A., Tülü M., Ata A., Bozkurt A. Inorganic-organic polymer electrolytes based on poly(vinyl alcohol) and borane/poly(ethylene glycol) monomethyl ether for Li-ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196, Issue 3. – P. 1425–1432.

[7] Aydın H., Bozkurt A. Characterization and ionic conductivity of novel crosslinked polymer electrolytes for Li-ion batteries // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – Vol. 124, Issue 2. – P. 1193–1199.

[8] Искаков Р., Ахметов Т. Литий-содержащие новые полимерные материалы в качестве ион-проводящих мембран для батарей // *Матер. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы и перспективы развития литиевых ХИТ»*. – Алматы, 2012. – С. 77–86.

Резюме

*М. Б. Әмірзақова, Р. М. Ысқақов, В. Д. Қравцова, М. Б. Абилова,
С. Қойысова, Е. С. Сивохина, А. П. Курбатов, Т. З. Ахметов*

ЛХТК ҮШІН КРЕМНИЙЛІ ПОЛИМЕРЛЕРДІ АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Тетраэтоксилан, 3-меркаптопропил триметоксисилан және Si-ПЭГ негізінде әртүрлі қатынастағы жаңа кремнийлі сополимерлер алынды және олардың синтездеу әдістері өңделді. Синтезделген сополимерлерге физика-химиялық талдау әдісімен зертеулер жүргізілді.

Тірек сөздер: кремнийлі сополимерлер, полиэтиленгликоль силлоксан, литий тұздары, полимерлі қабықша, полимерлі электролит.

Summary

*M. B. Umerzakova, R. M. Iskakov, V. D. Kravtsova, M. B. Abilova,
S. Koiysova, E. S. Sivokhina, A. P. Kurbatov, T. Z. Akhmetov*

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF Si-CONTAINING POLYMERS FOR LITHIUM ELECTROLYTE

A synthesis method and new Si-containing copolymers based on tetraetoxysilane, 3-mercaptopropyl trimetoxysilane and Si-Poly(ethylene Glycol) with various comonomer ratio were elaborated. The synthesized copolymers were studied by means of physic-chemical methods.

Key words: Si-containing copolymers, poly(ethylene glycol) silane, lithium salts, polymeric film, polymeric electrolyte.