

УДК 544.623

ТВЁРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ НАФИОНА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.М. Скундин*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

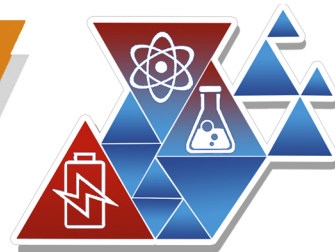
*e-mail: askundin@mail.ru

Литий-ионные аккумуляторы занимают ведущее (а иногда, исключительное) место в энергообеспечении портативных электронных устройств. Кроме того, расширяется их использование в электротранспорте, возобновляемой энергетике и других сферах. Литий-ионные аккумуляторы характеризуются высокой удельной энергией, хорошей циклируемостью, способностью работать в широких диапазонах нагрузок и температур. В последнее время много внимания уделяется развитию пост-литий-ионной энергетике, в частности, натрий-ионных аккумуляторов. Ахиллесовой пятой литий-ионных аккумуляторов является их пожароопасность, связанная с использованием легко воспламеняющихся жидких электролитов. Известно, что эффективным решением проблемы безопасности литий-ионных аккумуляторов может быть использование твёрдых, в частности, твёрдых полимерных электролитов. Кроме того, твёрдые полимерные электролиты могут работать в контакте с металлическим литиевым электродом, что способствует повышению удельной энергии аккумулятора.

Традиционные полимерные электролиты с литиевой проводимостью основаны на использовании таких матриц, как полиэтиленоксид, а также другие полиолефиноксиды, поливинилхлорид, полиакрилонитрил и т.п. Проводимость собственно полимерных электролитов недостаточна для практического применения в литий-ионных аккумуляторах, поэтому большое распространение получили так называемые гель-полимерные электролиты, пропитанные пластификатором – жидким электролитом с литиевой проводимостью или просто растворителем такого электролита на основе органических карбонатов, эфиров или сульфоксидов.

Важнейший недостаток жидких и традиционных полимерных электролитов это то, что число переноса катиона лития в них заметно меньше единицы. Это обстоятельство приводит к возникновению градиента состава по толщине электролита и, соответственно, к росту концентрационной поляризации.

В последнее время проявился интерес к твёрдым полимерным электролитам с литиевой и натриевой проводимостью на основе мембран нафийон. Такие электролиты содержат функциональные группы $-\text{SO}_3\text{Li}$ или $-\text{SO}_3\text{Na}$ в боковой цепи. (Как известно, нафийон, содержащий группы $-\text{SO}_3\text{H}$ и имеющий протонную проводимость, был создан для мембран хлорных электролизёров, а впоследствии широко использовался в качестве электролита в топливных элементах).



Мембраны нафион в литиевой и натриевой форме получают ионным обменом вымачиванием протонпроводящих мембран в растворах LiOH или NaOH. Такие мембраны чувствительны к следам влаги и все манипуляции с ними проводят в перчаточных боксах. Подобно традиционным полимерным электролитам мембраны на основе нафион часто используют в варианте гель-полимерных, пропитывая их такими пластификаторами, как смесь пропиленкарбоната с этиленкарбонатом.

Мембраны на основе нафион обладают рядом преимуществ перед обычными твёрдыми полимерными электролитами. Перфторированный каркас обеспечивает повышенную механическую и химическую стойкость. Число переноса ионов Li^+ и Na^+ в таких электролитах очень близко к единице. В пластификатор нет нужды вводить соли лития или натрия, так как собственных ионов хватает для достаточной проводимости.

Ионная проводимость полимерных электролитов значительно зависит как от эквивалентного веса полимера, так и от природы пластификатора. Температурная зависимость ионной проводимости обычно хорошо подчиняется уравнению Аррениуса.

Возможность применения твёрдых полимерных электролитов на основе нафiona была впервые продемонстрирована в 2012 г. на примере дисковых аккумуляторов с положительным электродом из LiFePO_4 и отрицательным электродом из металлического лития. Элементы выдержали 100 циклов в режиме C/2 с ничтожным снижением ёмкости и без дендритообразования на отрицательном электроде. Макеты аккумуляторов с отрицательным электродом из металлического лития и положительным электродом на основе $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ выдержали 400 циклов без заметной деградации.

Описаны макеты аккумуляторов с отрицательным электродом из металлического натрия и положительными электродами на основе $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ и $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$. (Мембраны нафион с проводимостью по ионам натрия впервые были описаны в 2014 году).

Описаны также литий-ионные аккумуляторы электрохимической системы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ с мембраной нафион в литиевой форме, пластифицированной пропиленкарбонатом.

При использовании обычного жидкого электролита он впитывается в поры активных масс электродов, что обеспечивает работу электродов на всю глубину. Если в качестве электролита используется мембрана на основе нафiona (с литиевой или натриевой проводимостью) то в состав активных масс положительного электрода, наряду с электропроводной добавкой вводят порошок материала мембраны, который, к тому же, выполняет роль связующего.



Следует отметить, что мембраны нафион в литиевой форме могут быть с успехом применены в качестве электролита в литий-серных, натрий-серных и литий-кислородных аккумуляторах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00160).