

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ НОВЫХ СОСТАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ 1М LiTFSI В ГЛИМОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Слесаренко А.А.¹, Тулибаева Г.З.¹, Ярмоленко О.В.¹

¹) Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Московская область, Российская федерация
E-mail: ansles@yandex.ru

STUDY OF CONDUCTIVITY OF NEW ELECTROLYTE COMPOSITIONS BASED ON 1M LiTFSI IN GLYME SOLVENTS AT LOW TEMPERATURES

Slesarenko A.A.¹, Tulibaeva G.Z.¹, Yarmolenko O.V.¹

¹) Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

The temperature dependence of conductivity of 1 M LiTFSI in 1,3-dioxolane/diglyme (1:2) and 1 M LiTFSI in dimethoxyethane/tetraglyme (2:1) in the range -30...20°C was measured. The effective activation energy of conductivity and the quantum chemical modeling of solvate complexes were calculated.

Благодаря неоспоримому успеху литий-ионных технологий, исследователи разрабатывают способы повышения производительности аккумуляторов, в том числе при низких температурах, и состав электролита в этом играет большую роль. Однако используемые в настоящее время электролиты, обычно состоящие из смеси литиевой соли (например, LiPF₆) и органических сложных эфиров, летучи, легко воспламеняемы и плохо стабильны при контакте с металлическим литием, особенно при длительной эксплуатации [1]. Поэтому, начиная с девяностых годов, несколько научных исследований были сосредоточены на оптимизации альтернативных электролитов [2], таких, как растворы литиевой соли в малолетучем и умеренно воспламеняемом эфирном олигомере с этиленоксидными звеньями -(CH₂CH₂O)-, так называемые глимы [3]. Глимы, благодаря своей краун-подобной структуре, способны образовывать компактные сольватные комплексы с катионом лития, что обеспечивает лучший катионный транспорт и перенос заряда между электродами. Также они обладают низкой температурой плавления, что позволяет предположить возможность работы литиевого источника тока при температурах до -30...-60 °С.

В работе были использованы следующие растворители: 1,3-диоксолан (ДОЛ), диметоксиэтан (ДМЭ), диглим (G2) и тетраглим (G4). В качестве соли выбрали бис(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI) в концентрации 1 моль/л. Получены два состава: 1) 1 M LiTFSI в ДОЛ/G2 (1:2 об.) и 2) 1 M LiTFSI в ДМЭ/G4 (2:1 об.).

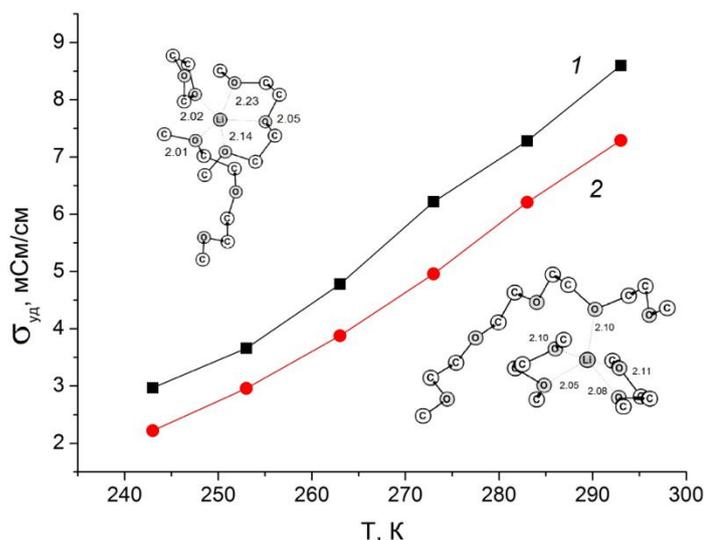


Рис. 1. Зависимость проводимости электролитов от температуры. 1 - 1 М LiTFSI в ДОЛ/G2 (1:2 об.), 2 - 1 М LiTFSI в ДМЭ/G4 (2:1 об.). У кривых - структуры комплексов Li⁺ в соответствующем растворе электролита (атомы Н не указаны)

Измерена проводимость этих электролитов в диапазоне температур от 20 до -30 °С с шагом в 10 градусов методом кондуктометрии в тefлоновой ячейке с электродами из осажденной платины. Низкие температуры достигались путем термостатирования ячейки в криотермостате. Результаты представлены на рис. 1.

Из рисунка видно, что более высокие показатели по проводимости достигаются у первого состава (1 М LiTFSI в ДОЛ/G2 (1:2)) 8.6 мСм/см при 20 °С и 3.0 мСм/см при -30 °С по сравнению со вторым (1 М LiTFSI в ДМЭ/G4 (2:1)) 7.3 и 2.2 мСм/см соответственно.

Зависимость проводимости от температуры носит линейный характер, и ее эффективная энергия активации была рассчитана по уравнению Аррениуса. Ее значение составило для первого состава 12.96 кДж/моль (3.1 ккал/моль) и 14.28 кДж/моль (3.4 ккал/моль) для второго состава.

Методом квантово-химического моделирования было найдено, что полная энергия сольватации иона лития двумя молекулами ДМЕ и одной молекулой тетраглима составляет 148.1 ккал/моль, а энергия взаимодействия иона лития с 1 молекулой диоксолана и двумя молекулами диглима — 125.7 ккал/моль. Это говорит о том, что первая реакция протекает с большим выигрышем энергии и значит она предпочтительнее.

В дальнейшем будут проведены низкотемпературные испытания в симметричных ячейках Li//Li методом спектроскопии электрохимического импеданса с целью изучения поведения электролита на границе с поверхностью литием.

Работа выполнена при поддержке Гос.задания №124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

1. Y. Zhang, T.-T.Zuo, J. Popovic, K. Lim, Y.-X.Yin, J. Maier and Y.-G.Guo, Towards better Li metal anodes: Challenges and strategies // *Mater. Today*, 2020, 33, 56–74.
2. M. Ue and K. Uosaki, *Curr. Opin. Electrochem.*, Recent progress in liquid electrolytes for lithium metal batteries // 2019, 17, 106–113.
3. D.D. Lecce, V. Marangon, H.-G. Jung, Y. Tominaga, S. Greenbaum, J. Hassoun, Glyme-based electrolytes: suitable solutions for next-generation lithium batteries // *Green Chem.*, 2022, 24, 1021–1048.