

Электрохимическая полимеризация электролита для литий-ионных батарей

Аннотация. В статье рассматриваются различные методы электрохимической полимеризации мономеров и сополимеризации с осаждением на металлические поверхности; полимерные электролиты для литиевых химических источников тока, их виды, свойства и требования к ним; причины применения полимерных электролитов в твердых источниках тока, влияние кристаллической и аморфной структуры полимера на свойства литий-ионных батарей; методы получения полимерных электролитов и характеристики данных методов; описан механизм реакции электрополимеризации и ее особенности; рассмотрены работы получения полимеров методом электрополимеризации из различных мономеров (акриловые, метакриловые и др.), растворителей, проводящих солей и условий процесса; электрохимические характеристики привитых полимерных пленок на металлическую поверхность; достоинства и недостатки метода электрополимеризации мономеров на металлическую поверхность.

Ключевые слова: электрополимеризация, электролит, полимерные пленки, метилметакрилат, акрилонитрил.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-132-3-34-42>

Введение. На сегодняшний день среди новых технологий наиболее прогрессивными и интенсивно развивающимися являются способы формирования полимерных пленок и покрытий методами электрополимеризации мономеров: электрохимическое инициирование полимеризации и электрохимическая поликонденсация. Основное преимущество электрохимических методов заключается в их одностадийности, особенно в возможности исключения из технологической схемы ступеней предварительного синтеза полимерного вещества, его последующем растворении или диспергировании и фиксации на подложке, в частности в объединении всех этих стадий в одном процессе. Также важным свойством является то, что процесс электрополимеризации позволяет наносить равномерные полимерные покрытия на изделия сложной конфигурации с высокой скоростью. Следующий положительный фактор - автоматизация процесса.

Основная часть. Современные реалии требуют новых подходов в источниках тока с высокими удельными характеристиками. Этим требованиям отвечают литиевые аккумуляторы, содержащие литиевый электрод в неводном электролите.

Литиевые батареи с растворами жидких электролитов обуславливаются высокой удельной энергией, однако имеют небольшой ресурс из-за пассивации лития и образования дендритов, кроме того, они пожаро- и взрывоопасны.

Литиевые аккумуляторы с твердыми электролитами производятся в меньшем объеме, чем аккумуляторы с жидкими электролитами.

Последним новшеством в разработках литиевых аккумуляторов является разработка литиевых источников тока с полимерным электролитом. Преимуществами данных литиевых

источников тока являются: придание источнику тока любой формы и размеров, безопасность и удобство в использовании, возможное применение в средствах связи, электромобилях, микроэлектронике, особенно в сочетании с солнечными батареями, в космической и военной технике [1].

К полимерам, используемым для получения полимерных электролитов, предъявляются особые требования:

- полимеры должны содержать гетероатомы с высокой электронной плотностью, обеспечивающие образование прочных комплексов с ионами соли;
- полимеры должны быть в аморфном состоянии для обеспечения свободного перемещения ионов;
- полимеры должны быть гибкоцепными для облегчения передвижения ионов.

Полимерные электролиты (ПЭ) для литиевых источников тока должны обладать следующими свойствами: механическая прочность, высокая проводимость, химическая и электрохимическая стабильность в широкой области рабочих потенциалов перезаряжаемых источников тока.

Твердые полимерные электролиты, с одной стороны, должны обеспечивать хорошую ионную проводимость, а с другой, - быть пространственно стабильными, т.е. сохранять форму твердого тела, полимерного электролита.

Твердые электролиты из полимеров на кристаллической основе имеют низкую проводимость, а на основе аморфных - более высокую. Таким образом, для увеличения проводимости твердых полимерных электролитов необходимо уменьшить кристалличность молекулы путем изменения его структуры.

Также установлено, что при переходе полимера в аморфное состояние при низких температурах увеличивается его удельная электропроводность, в связи с этим в настоящее время ведется целенаправленный поиск полимерных структур, менее кристаллических, чем полиэтиленоксид. К сожалению, исследование полиэтиленоксида, N-замещенного этиленимина, полиэтиленсульфида не дало обнадеживающих результатов: все они имеют низкую удельную электропроводность.

Уменьшить кристалличность, можно уменьшив молярную массу, но это сопровождается снижением механической прочности [2].

Литиевые источники тока с полимерным электролитом получают различными методами, такими как *drop-coating*, электроспиннинг, различные виды полимеризации. Самый оптимальный метод получения полимерного электролита – это метод электрополимеризации, так как данный метод сохраняет структуру металлической поверхности.

Электропроводящие полимерные пленки получают нанесением на поверхность электрода осажденного из раствора соответствующего мономера с последующей его полимеризацией под действием тлеющего разряда, радиации или света. Такого рода пленки можно получить также и при электрохимическом инициировании полимеризации. Например, при электрополимеризации пиррола в присутствии фталоцианинов, порфиринов и других реагентов образуются пленки, которые содержат эти модификаторы. Электрохимическая полимеризация в отличие от химической имеет ряд преимуществ. Основным продуктом электрополимеризации являются пленки, локализованные уже на поверхности электрода и имеющие хорошую электропроводность. Второе достоинство метода - высокая стехиометрия процесса, которая позволяет получать полимеры хорошей чистоты. Самое главное, свойства полимерного покрытия легко контролировать в процессе его получения. Электропроводящие свойства полимерных пленок и их проницаемость можно изменять в широких пределах по отношению к различным ионам в зависимости от условий осаждения мономера, состава раствора и способа инициирования.

Электрополимеризация – метод нанесения тонких органических пленок на металлические поверхности. На электроде процессы полимеризации и осаждения пленки происходят од-

новременно. В результате электрохимической реакции происходит инициирование реакции полимеризации, т.е. образование радикалов, которые в дальнейшем, реагируя с молекулами мономера, дают полимер.

Когда через систему пропускают электрический ток, то на электродах (катоде и аноде) он вызывает так называемые стартовые реакции, которые сопровождаются переходом электронов и образованием радикалов. Переход электронов от металла к молекуле мономера может осуществляться непосредственно или через специально добавленные переносчики: гидроксид-ион, тетраэтиламмоний-ион, ацетат-ион.

Механизм электрополимеризации базируется на начальном образовании свободных радикалов, которые в дальнейшем взаимодействуют с двойными связями мономеров и образуют цепь. Когда два радикала сталкиваются друг с другом рост цепи прекращается, это называется обрыв цепи, т.е. образуется димер. Основная сложность, возникающая при электрохимическом инициировании, как раз и связана с тем, что образующиеся в результате электродной реакции свободные радикалы склоны больше к димеризации или к взаимодействию с растворителем, чем к соединению с мономером [2]. Только в тех случаях, когда удастся создать условия, при которых свободный радикал встречается с мономером на поверхности электрода возможно образование полимерной пленки.

Работы в этом направлении классифицируются в зависимости от типа инициатора, в качестве которых представлены как органические, так и неорганические соединения. Для электрохимического косвенного инициирования чаще всего используются неорганические соединения. В качестве мономеров исследуются акриловые мономеры.

Авторами работ [3, 4] исследована электрохимическая полимеризация акрилонитрила, этилакрилата и метилметакрилата с помощью анализа микробаланса сопряженных кристаллов кварца и циклической вольтамперометрии в разных растворителях N, N-диметилформамид, ацетонитрил в присутствии перхлората тетраэтиламмония в качестве проводящей соли. Совмещение измерений микробаланса кварцевых кристаллов и циклической вольтамперометрии подтвердило существенные различия в электровосстановлении акриловых и метакриловых мономеров.

Авторы останавливаются на следующей проблеме: основное различие между акриловыми и метакриловыми заключается в образовании непривитых цепей в потенциальном диапазоне пика I при восстановлении метакриловых мономеров.

Авторы утверждают, что в случае изученных пар метакриловый мономер/растворитель требуются высокие концентрации мономера, подчеркивая, что адсорбция мономера по своей природе не является более сильной, чем у растворителя. Другими словами, среднее время жизни адсорбированного мономера и исходных растущих цепей было бы намного меньше в случае метакрилов, чем акрилов, по крайней мере, в растворителях, использовавшихся до сих пор. Таким образом, авторы полагают, что в зависимости от динамики хемосорбции цепи кажутся сильно связанными с катодом или вовлеченными в процесс прививки-распада.

Наибольшее число работ посвящено электрохимическому получению полимерных покрытий из эфиров метакриловой кислоты. Полиметилметакрилатные (ПММА) полимерные покрытия образуются на катодах из различных металлов, а на Pt и Al, полимерные покрытия образуются и на аноде.

Изучен процесс радикальной электроиницированной полимеризации метилметакрилата (ММА) [5]. Авторы данной работы полимеризацию проводили в растворах солей тетрабутиламмония (ТБА). ТБАНО₃ являются наиболее эффективными из-за относительно низкого анодного потенциала, необходимого для окисления радикала. Авторами было исследовано влияние таких факторов, как температура, плотность тока и концентрация соли, на выход и молекулярные массы. Полиметилметакрилат (ПММА) получили из ММА в ацетонитриле или метиловом спирте в качестве растворителя с различными солями тетрабутиламмония. Полимерную структуру пленки изучили посредством ЯМР-анализа, который показал, что полимерные цепи являются линейными (вследствие очень малой степени переноса на полимер).

Авторами установлена возможность полимеризации растворов TbANO_3 – ММА для получения полиметилметакрилата.

Авторами работ [6] исследованы получение полимерных пленок катодной поляризацией никелевого электрода в присутствии акрилонитрила, 2-бутеннитрила, 3-бутеннитрила и 2-метил-2-пропеннитрила. Характеристики полимерной поверхности изучены посредством ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией и IRRAS (infrared reflection-adsorption spectroscopy - инфракрасная отражательно-абсорбционная спектроскопия). Изучены структуры молекул мономеров, поляризация молекул мономеров, их дипольный момент и сделан вывод о влиянии дипольного момента данных молекул на их реакционную способность. Для электрополимеризации данные мономеров при высоких концентрациях (от 2,5 до 5,0 моль.дм⁻³) растворяли в ацетонитриле с тетраэтиламмоний перхлоратом ($5 \cdot 10^{-2}$ моль.дм⁻³), характеризующимся низкой степенью сольватации остаточной воды. Электрополимеризация проводилась на электродах - пластинах Пирекса 7.5x1,0 см², покрытых 1 мк никелем с использованием потенциостата Tacussel Type PRT 30.01, управляемого импульсным блоком Type UAP4.

Как указывают авторы, акрилонитрил и 2-метил-2-пропеннитрил приводят к адгезионным и однородно покрывающим пленкам, в то время как 2-бутеннитрила, 3-бутеннитрила не приводят к приемлемым модификациям поверхности. Представлена корреляция наблюдаемых различий с ab initio расчетами электронных свойств (равновесная геометрия, заряды, дипольный момент, поляризуемость, энергии НОМО и LUMO) изолированных молекул.

В работах [7] разработана катодная технология на водной основе для получения однородных, тонких, пассивных пленок полиметилметакрилата и полиглицидилакрилата на электродах из нержавеющей стали. Рабочим электродом служит нержавеющая сталь марки 316, изготовленная из листа толщиной 0,7 мм. В качестве анода использовался сетчатый стекловидный углерод.

Электрополимеризацию проводили при комнатной температуре, электролит - разбавленная серная кислота (0,025 М H_2SO_4), концентрации мономеров - 0,1 М метилметакрилат или глицидилакрилат и 0,01 М персульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Прибор - потенциостат CV-27 (Bioanalytical Systems, Inc., West Lafayette, IN), потенциал при 2 мВ/с от 0 В до желаемого потенциала. Выдерживали в течение требуемого времени.

Структуры полученных полимерных пленок были химически охарактеризованы с помощью следующих методов: инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, ЯМР-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Толщина (количественно определенная с помощью эллипсометрии) и морфология пленок зависели от времени и потенциала электролиза, а также от свойств отдельных мономеров.

Исследована электрополимеризация метакрилонитрила [8], которая была выполнена в вольтамперометрических условиях на вращающемся дисковом электроде (из нержавеющей стали 316 L) со скоростью в диапазоне от $\omega = 0$ до 10000 об / мин. Даже при $\omega = 10000$ об / мин в безводном ацетонитриле. Поверхность электрода с привитой пленкой полиметакрилонитрила, полученной в конце синтеза, изучена с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и эллипсометрии. Рассмотрены и изучены идентификация привитой части, вольтамперометрический отклик, влияние скорости вращения на вращающемся дисковом электроде на толщину, анализ поверхности полимерной пленки. Авторы отмечают, что $\approx 10\ 000$ об/мин является однородным по всей поверхности вращающегося дискового электрода для всех концентраций, тестируемых в данной работе (20, 40 и 80%).

Также рассмотрен механизм формирования композиционных полимерных покрытий на металле [9], включающий ионизацию полиэлектролита в растворе, адсорбцию поликатионов на дисперсных частицах, электрохимические реакции в приэлектродном слое, межмолекулярные взаимодействия в приэлектродном слое, удаление растворителя и отверждение покрытия. В данной работе авторы представили результаты работ по электроосаждению из неводных

растворов полиэлектролитов и дисперсий политрифторхлорэтилена (ФП-3). Для получения катодных электролитических покрытий используются протофильные полиэлектролиты, которые диссоциируют в протогенных растворителях с образованием поликатионов. Таким соединениями являются полимеры, содержащие в цепи атом азота, при этом протофильная способность их определяется положением азота в главной цепи, боковой группировке или в кольце. Закономерности формирования катодных электроосажденных покрытий рассматриваются на примере полиэлектролитных растворов сополимера 2-метил-5-винилпиридин-метилметакрилат в смешанном растворителе ацетон-уксусная кислота, раствора полимерной соли поли-N-этил-2-метил-5-винилпиридиний бромид в диметилформамиде, а также катодфорезной композиции на основе политрифторхлорэтилена и указанной полимерной соли в диметилформамиде. Описано, что исследуемые полимеры являются полиэлектролитами, способными диссоциировать в данных растворителях с образованием поликатионов. Макромолекула таких соединений дифильна, она содержит гидрофобную часть для придания защитных свойств покрытиям и ионогенную функциональную группу. Содержание таких групп в макромолекуле не должно превышать 15%, так как с их ростом снижается «выход полимера по току», ухудшается влагостойкость пленки. Анализ показал, что по данным ИК-спектроскопии электроосажденные на катоде полимерные соединения отличаются по химическому составу и свойствам от исходного. Данный полимер имеет шивки, в нем отсутствуют полосы поглощения, характерные для ароматических фрагментов и атомов брома. Авторы считают, что разряд макроиона приводит к образованию на электроде определенно ориентированной упаковке полимерных молекул.

В работе [10] методом электрополимеризации синтезированы полиметилоакриламидные гидрогелевые пленки, в которые введено металлическое серебро методом химического осаждения. Полиметилоакриламидный гель синтезировали методом электрополимеризации акриламида (3 М), N,N'-метиленбисакриламида (0,05 М), формальдегида (3 М) и хлорида цинка (0,1 М) в водной среде в потенциостатическом режиме электролиза при $E_{кат} = -1160$ мВ относительно хлорид серебряного электрода. Время электролиза - 5 мин. Титановый анод служил противоэлектродом. По завершении электрополимеризации стальной катод с выращенной на нем пленкой помещали в 0,5 М соляную кислоту, где происходило отслаивание полимерной пленки, представляющей собой гидрогель, от подложки. Авторы установили, что полимерные слои одновременно с электрополимеризацией или на последующих стадиях могут быть электрохимически либо химически модифицированы различными методами: путем формирования поверхностных комплексов, допирования полимеров либо иммобилизацией в полимерную матрицу различных соединений или металлических порошков с целью создания полимерных пленок со специальными свойствами. В настоящей работе использован один из вариантов придания электропроводности полиметилоакриламидному гелю – внедрение серебра в структуру геля путем пропитки пленки раствором азотнокислого серебра с последующим химическим восстановлением ионов металла в нейтральные кластеры. Автор утверждает, что если при серебрении изначально образовались устойчивые тесные механические контакты между отдельными кластерами осажденного серебра, то впоследствии эти контакты могут разрываться, в результате чего будет нарушаться контакт между отдельными областями посеребренных участков пленки.

Гелевые электролиты на основе полиметилметакрилата (ПММА) - и полиакрилонитрила (PAN) наносили на Li/полипропилол (PPy) аккумулятор и исследовали его характеристики. Эти аккумуляторы показали отличную производительность при 3 В выходном напряжении и 90-100% [11]. Автор считает, что в результате как необработанные, так и плоские пленки с катодом PPy показали удовлетворяющие высокую окислительно-восстановительной активность в гелевых электролитах на основе ПММА- и PAN. Было обнаружено, что при измерении импеданса α жидкие компоненты пропиленкарбонат и этиленкарбонат пропитываются пленкой PPy, что улучшает процесс ионной диффузии легирующих анионов в пленке. Автор утверждает

ет, что батарея Li/PPy, использующая эти гелевые электролиты, работала с высоким выходным напряжением около 3 В и примерно 100% КПД. Гелевый электролит ПММА имеет более высокую химическую стабильность по сравнению с литиевым анодом, чем у гелевого электролита PAN, и стабильность обеспечивает длительный срок службы гелевой батареи Li/ПММА/PPy более 8000 циклов. Механизм боковой реакции и ее контроль, показали, что необходимы дальнейшие исследования.

Изучив данные методики, можно сделать вывод, что наиболее часто используемыми методами синтеза электропроводящих полимеров является электрохимическая полимеризация. Это связано с возможностью получения более чистого полимера без примесей окислителя, контроля толщины пленки и наблюдения процесса ее образования различными физико-химическими методами (оптические, электрохимические и другие). При этом молекулярные массы полимера, синтезируемого электрополимеризацией, обычно ниже, чем при химическом синтезе. Выход, морфология, адгезия к электроду, электрохимическое поведение, оптические свойства и другие характеристики полимерной пленки, полученной электросинтезом, определяются условиями проведения полимеризации, такими как природа электрода, тип и концентрация электролита, режимы синтеза. Это усложняет обобщение и требуется специальное указание экспериментальных условий, для которых найденные закономерности действительны. Основными методами проведения электрохимического синтеза являются потенциостатический режимы (постоянство электрохимического потенциала), гальваностатический (постоянство тока) и режим циклирования потенциала. При проведении гальваностатического синтеза в режиме перемешивания образующееся покрытие практически не содержит дефектов. Отмечается, что адгезия к электроду хуже в случае синтеза потенциостатическим способом, а в случае циклирования потенциала полимерное покрытие наиболее прочно держится на электроде. При циклировании потенциала наблюдается образование более однородного продукта, что подтверждается результатами растровой электронной микроскопии. Потенциостатический синтез обычно проводят при определенном диапазоне потенциалов (относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.)). На скорость электрополимеризации мономера могут влиять температура окружающей среды и тип аниона электролита, в котором проводят процесс. При увеличении температуры синтез пропорционально ускоряется, возрастает молекулярная масса образующегося продукта, при этом однако также происходит сшивка полимерных цепей.

Полагают, что циклирование потенциала приводит к получению более однородного продукта, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии. Положение пиков на оси потенциалов, характер и форма определяются типом электродных процессов. По циклическим вольтамперограммам оценивают потенциалы восстановления и окисления данного органического соединения. На форме циклических вольтамперограмм процессы с электрохимическим индуцированием химических реакций отражаются по-разному, должна предпочтительно находиться в интервале от 0,5 до 5,0 мА/см² [12].

Импедансная спектроскопия – это метод исследования частотной зависимости электросопротивления объекта. Наибольшие преимущества этот метод дает при исследовании электродов - контактов проводников первого рода (электронных) с проводниками второго рода (ион-проводящими) или смешанными - преимущественно второго рода. Именно эта часть импеданс-спектроскопии называется электрохимической импеданс-спектроскопией.

В результате получают полное сопротивление объекта и доли этого сопротивления (парциальные сопротивления), обусловленные некоторыми физическими причинами (процессами) и выделяющиеся по изменению характера частотной зависимости импеданса. Эти причины не могут быть вскрыты внутри метода. Однако можно определить величины зарядов, вовлеченных в тот или иной релаксационный процесс.

Выводы. Электрохимический синтез имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с химическим синтезом. Это прежде всего возможность получения более чистого продукта,

свободного от содержания примесей окислителя, во-вторых, в случае электрохимического осаждения - возможность контроля толщины наносимого слоя, при оптимальном подборе условий с использованием различных физических методов анализа (например, спектроскопию, хронокулометрию и т.д.) непосредственно в ходе процесса осаждения слоя.

Перевод из проводящего (окисленного) в непроводящее (восстановленное) состояние производится путем изменения потенциала электрода. Переход полимера из окисленного в нейтральное восстановленное состояние сопровождается выходом заряд компенсирующих противоионов из полимера в раствор электролита, в котором проводится процесс, и наоборот.

Недостатками электрохимического синтеза являются: возможность осуществления полимеризации мономера только на поверхности электрода; ограничения по выбору материала подложки для конкретного синтеза, а также ограничения по площади рабочего электрода.

Список литературы

1. Попова С.С., Денисов А.В., Денисова Г.П. Химические источники тока. Литий-ионные аккумуляторы пленочной конструкции: учеб пособие. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т. – 2009. – 53 с.
2. Deniau G., Charlier J., Alvado B., Palacin S., Aplincourt P., Bauvais C. Study of the simultaneous electro-initiated anionic polymerization of vinylic molecules // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2006. – Vol. 586. – P. 62–71.
3. Baute N., Martinot L., Je'ro'me R. Investigation of the cathodic electropolymerization of acrylonitrile, ethylacrylate and methylmethacrylate by coupled quartz crystal microbalance analysis and cyclic voltammetry // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1999. – Vol. 472. – P. 83–90.
4. Tanguy J., Deniau G., AugC C., Zalczer G., Ucayon G. Study of the polymerization mechanisms of methacrylonitrile under cathodic polarization on a nickel electrode // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1994. – Vol. 377. – P. 115-123.
5. Gianfrancopistoia and Gabriel Maria Ingo. Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate Electroinitiated by Tetrabutylammonium Salts // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1978. – Vol. 16. – P. 1659-1667.
6. Deniau G., Lécayon G., Viel P. Comparative Study of Acrylonitrile, 2-Butenenitrile, 3-Butenenitrile, and 2-Methyl-2-propenenitrile Electropolymerization on a Nickel Cathode // Langmuir. – 1992. – Vol. 8. – P. 267-276.
7. Cram S.L., Spinks G.M., Wallace G.G., Brown H.R. Electrochemical Polymerization of Acrylics on Stainless Steel Cathodes // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – Vol. 87. – P. 765–773.
8. Viel P., Bureau Ch., Deniau G., Zalczer G., Lecayon G. Electropolymerization of methacrylonitrile on a rotating disk electrode at high spinning rate // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1999. – Vol. 470. – P. 14–22.
9. Торсуев Д.М., Коноплева А.А., Барабанов В.П., Вяселева Г.Я. Основные стадии формирования полимерных покрытий на электроде // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – С. 144-147.
10. Карпенко М.А., Колзунова Л.Г. Электродный материал для электрохимических конденсаторов на основе композита полиметилоакриламид/серебро // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2015. – С. 79-83.
11. Osaka T., Momma T., Ito H., Scrosati B. Performances of lithium/gel electrolyte/polypyrrole secondary batteries // Journal of Power Sources. – 1997. – Vol. 68. – I.2. – P. 392-396.

К.А. Бейсембаева¹, Ж.Д. Нурымов²

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразиялық ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Литий-ионды аккумуляторлар үшін электрохимиялық полимеризация арқылы алынатын полимерлі электролиттер

Аннотация. Мақалада мономерлерді электрохимиялық полимерлеудің және сополимеризацияның металл беттерге тұндыру арқылы әртүрлі әдістері қарастырылған және салыстыру келтірілген; литийлі

химиялық ток көздеріне арналған полимерлі электролиттер, олардың түрлері, қасиеттері және оларға қойылатын талаптар; қатты ток көздерінде полимерлі электролиттердің қолданылуының себептері, литий-ионды батареялардың қасиеттеріне полимердің кристалды және аморфты құрылымының әсері; полимерлі электролиттердің алынуы әдістері және осы әдістердің сипаттамалары қарастырылған; электрополимерлену реакциясының механизмі және оның ерекшеліктері сипатталған; әр түрлі мономерлерден (акрил, метакрил және т.б.), еріткіштерден, өткізгіш тұздардан және процестің шарттарынан электрополимеризациялау арқылы полимерлер алу жұмыстары қарастырылады; металдан жасалған полимерлі қабықтардың электрохимиялық сипаттамалары; металл беттерге мономерлердің электрополимерлену әдісінің артықшылықтары мен кемшіліктері қарастырылған.

Түйін сөздер: электролимеризация, электролит, полимерлі қабықшалар, метил метакрилат, акрилонитрил.

К.А. Beysembaeva¹, Zh.D. Nurymov²

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

Polymer electrolytes produced by electrochemical polymerization for lithium-ion batteries

Abstract. The article discusses and provides a comparison of various methods of electrochemical polymerization of monomers and copolymerization with deposition on metal surfaces; polymer electrolytes for lithium chemical current sources, their types, properties and requirements for them. The authors consider the reasons for the use of polymer electrolytes in solid current sources, the effect of the crystalline and amorphous structure of the polymer on the properties of lithium-ion batteries; The article analyzes methods of obtaining polymer electrolytes and characteristics of these methods; the mechanism of the electropolymerization reaction and its features are described; the work of obtaining polymers by electropolymerization from various monomers (acrylic, methacrylic, etc.), solvents, conducting salts and process conditions are considered; electrochemical characteristics of grafted polymer films on a metal surface. Also, it describes advantages and disadvantages of the method of electropolymerization of monomers on a metal surface are considered.

Keywords: electropolymerization, electrolyte, polymer films, methyl methacrylate, acrylonitrile

References

1. Popova S.S., Denisov A.V., Denisova G.P. Himicheskie istochniki toka. Litij-ionnye akkumuljatory plenochnoj konstrukcii: ucheb posobie [Chemical power sources. Lithium - ion batteries of film construction: a tutorial] (Saratov State Technical University, Saratov, 2009, 53 p.).
2. Deniau G., Charlier J., Alvado B., Palacin S., Aplincourt P., Bauvais C. Study of the simultaneous electro-initiated anionic polymerization of vinylic molecules, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2006. Vol. 586. P. 62-71.
3. Baute N., Martinot L., Je'ro'me R. Investigation of the cathodic electropolymerization of acrylonitrile, ethylacrylate and methylmethacrylate by coupled quartz crystal microbalance analysis and cyclic voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999. Vol. 472. P. 83-90.
4. Tanguy J., Deniau G., AugC C., Zalczer G., Ucyon G. Study of the polymerization mechanisms of methacrylonitrile under cathodic polarization on a nickel electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1994. Vol. 377. P. 115-123.
5. Gianfrancopistoia and Gabriel Maria Ingo. Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate Electroinitiated by Tetrabutylammonium Salts, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1978. Vol. 16. P. 1659-1667.
6. Deniau G., Lécyon G., Viel P. Comparative Study of Acrylonitrile, 2-Butenenitrile, 3-Butenenitrile, and 2-Methyl-2-propenenitrile Electropolymerization on a Nickel Cathode, *Langmuir*. 1992. Vol. 8. P. 267-276.
7. Cram S.L., Spinks G.M., Wallace G.G., Brown H.R. Electrochemical Polymerization of Acrylics on Stainless Steel Cathodes, *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. Vol. 87. P. 765-773.
8. Viel P., Bureau Ch., Deniau G., Zalczer G., Lecayon G. Electropolymerization of methacrylonitrile on a rotating disk electrode at high spinning rate, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999. Vol. 470. P. 14-22.
9. Torsuev D.M., Konopleva A.A., Barabanov V.P., Vyaseleva G.Ya. Osnovnye stadii formirovaniya polimernyh

pokrytij na jelektrode [The main stages of the formation of polymer coatings on the electrode], Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University]. 2014. P. 144-147.

10. Karpenko MA, Kolzunova LG. Jelektroodnyj material dlja jelektrohimicheskikh kondensatorov na osnove kompozita polimetilolakrilamid/srebro [Electrode material for electrochemical capacitors based on polymethylolacrylamide / silver composite], Vestnik Dal'nevostochnogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk [Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences]. 2015. P. 79-83.

11. Osaka T., Momma T., Ito H., Scrosati B. Performances of lithium/gel electrolyte/polypyrrole secondary batteries [Performances of lithium/gel electrolyte/polypyrrole secondary batteries], Journal of Power Sources [Journal of Power Sources]. 1997. Vol. 68. I.2. P. 392-396.

Сведения об авторах:

Бейсембаева К.А. – автор для корреспонденции, кандидат химических наук, доцент кафедры химии ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, Казахстан.

Нурымов Ж.Д. – докторант 2 курса факультета естественных наук ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, Казахстан.

Beisembayeva K.A. – corresponding author, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Str. Satpayev 2, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Nurymov Zh.D. – The 2nd year Ph.D. student of the specialty Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Str. Satpayev 2, Nur-Sultan, Kazakhstan.