

НАУЧНЫЙ ОБЗОР

УДК 538.93+544.62

ТВЕРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Евгений Александрович Карпушкин, Лариса Ивановна Лопатина,
Олег Андреевич Дрожжин, Владимир Глебович Сергеев**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра коллоидной химии

Автор, ответственный за переписку: Евгений Александрович Карпушкин, eukarr@gmail.com

Аннотация. В этом кратком обзоре мы попытались проанализировать и обобщить существующие тенденции, связанные с разработкой твердых электролитов на основе полимеров для литий-ионных аккумуляторов. Рассмотрены механизмы ионной проводимости, а также современные подходы к оптимизации твердых полимерных электролитов и созданию композитных полимерных электролитов. Оценены возможные перспективные пути развития высокоэффективных твердых полимерных электролитов.

Ключевые слова: твердые полимерные электролиты, композиционные полимерные электролиты, литий-ионные аккумуляторы

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-6-513-525

Финансирование. Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (номер ЦИТИС: 121031300084-1)

Для цитирования: Карпушкин Е.А., Лопатина Л.И., Дрожжин О.А., Сергеев В.Г. Твердые полимерные электролиты для литий-ионных аккумуляторов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 6. С. 513–525.

SCIENTIFIC REVIEW

SOLID-STATE POLYMER ELECTROLYTES FOR LITHIUM-ION BATTERIES

**Evgeny A. Karpushkin, Larisa I. Lopatina, Oleg A. Drozhzhin,
Vladimir G. Sergeev**

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Department of Colloidal Chemistry

Corresponding author: Evgeny A. Karpushkin, eukarr@gmail.com

Abstract. In this short review, we have made an attempt to analyze and summarize the existing trends related to the development of solid-state polymer-based electrolytes for lithium-ion batteries. Mechanisms of the ion conductivity and modern approaches to optimization of solid polymer electrolytes and creation of composite polymer electrolytes have been considered. The possible promising approaches to the development of efficient solid-state polymer electrolytes have been assessed.

Keywords: solid polymer electrolytes, composite polymer electrolytes, Li-ion batteries

Financial Support. This study was financially supported within the framework of the State Assignment for Scientific Research (CITIS No. 121031300084-1).

For citation: Karpushkin E.A., Lopatina L.I., Drozhzhin O.A., Sergeyev V.G. Solid-State Polymer Electrolytes For Lithium-Ion Batteries // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 6. S. 513–525.

Сокращения. DN – донорное число, LiBOB – бис(оксалато)борат лития, LiFSI – бис(фторсульфонил)имид лития, LiTf – трифторметансульфонат лития, LiTFSI – бис(трифторметилсульфонил)имид лития, VTF – уравнение Фогеля – Таммана – Фулчера, WLF – уравнение Вильямса – Ландела – Ферри, ГПЭ – гелеобразный полимерный электролит, ГФП – гексафторо-пропилен, КПЭ – композитный (композиционный) полимерный электролит, ПАН – поли(акрилонитрил), ПВДФ – поли(винилидендифторид), ПВХ – поли(винилхлорид), ПК – поликарбонат, ПММА – поли(метилметакрилат), ППК – поли(пропиленкарбонат), ПС – полистирол, ПЭО – поли(этиленоксид), ТНЭ – твердый неорганический электролит, ТПЭ – твердый полимерный электролит

С тех пор как в 1991 г. компанией «Sony» был впервые продемонстрирован коммерческий литий-ионный аккумулятор, эти устройства хранения энергии благодаря своим привлекательным характеристикам (малый вес, высокая плотность энергии, отсутствие эффекта памяти, быстрый заряд и низкая скорость саморазряда) нашли широкое применение в мобильных телефонах, ноутбуках, персональных компьютерах, цифровых фотоаппаратах и т.д. В связи с ростом популярности бытовой электроники и электромобилей за последние три десятилетия литий-ионные аккумуляторы стали самыми популярными аккумуляторными батареями. Тем не менее, существует очевидная потребность в дальнейшем увеличении удельной энергоемкости литий-ионных аккумуляторов для использования в электромобилях, аэрокосмической промышленности и других автономных источниках питания. При этом существующие технологии литий-ионных аккумуляторов не могут обеспечить энергоемкость батарей, значительно превышающую $200 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ [1, 2].

Типичный литий-ионный аккумулятор состоит из пары электродов (анода и катода) и микропористой мембраны, пропитанной жидким электролитом (органический растворитель, содержащий соли лития), которая предотвращает физический контакт между электродами, обеспечивая при этом ионную проводимость и блокируя электронную. Электролит действует не только как среда для перемещения ионов лития между электродами, но и осуществляет обмен ионами лития на границе раздела фаз электрод/электролит в ходе

электрохимических реакций. В большинстве современных литий-ионных аккумуляторов используются органические электролиты, поскольку они обладают высокой ионной проводимостью ($\sim 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) и хорошей электрохимической устойчивостью, что обеспечивает стабильность при циклировании и высокую производительность. Однако они содержат легковоспламеняющиеся летучие органические растворители, поэтому возникают проблемы с безопасностью, особенно при использовании в высокочастотных системах хранения энергии. Электролит является одним из ключевых компонентов аккумулятора и оказывает существенное влияние на емкость элемента, диапазон рабочих температур, безопасность и циклируемость литий-ионных аккумуляторов. По агрегатному состоянию электролиты можно разделить на жидкие и твердые.

Жидкие электролиты (пропитанные микропористые мембраны и гелеобразные полимерные электролиты, ГПЭ) нашли широкое применение в современных литий-ионных аккумуляторах благодаря высокой ионной проводимости, однако они имеют существенные недостатки: ограниченный температурный диапазон работы, коррозия электродов, проблема герметизации и рост металлических дендритов от анода к катоду во время многократных циклов заряда-разряда, что в конечном итоге приводит к внутреннему короткому замыканию аккумулятора и преждевременному выходу его из строя.

Группа твердых электролитов включает твердые полимерные электролиты (ТПЭ), твердые неорганические электролиты (ТНЭ) и их композиты

(КПЭ). К твердым полимерным электролитам предъявляются следующие требования:

высокая ионная проводимость (не менее 10^{-4} См·см⁻¹ при комнатной температуре);

высокое число переноса ионов лития ($>0,4$);

широкий интервал (окно) электрохимической стабильности – интервал напряжений, при которых электролит электрохимически устойчив (в идеальном случае это окно должно включать потенциалы от 0 до 5 В отн. Li/Li⁺).

В настоящее время создание твердых полимерных электролитов считается одним из перспективных решений, поэтому литиевые аккумуляторы на их основе привлекают все большее внимание исследователей, в том числе благодаря высокой безопасности по сравнению с литий-ионными аккумуляторами, содержащими жидкий электролит. ТПЭ рассматривают также как основу для создания твердотельных литий-ионных аккумуляторов с металлическим литиевым анодом, что позволит увеличить удельную энергоемкость батарей на 30–50%. Однако низкая ионная проводимость, плохие механические свойства и недостаточный срок службы современных поколений ТПЭ ограничивают их широкое практическое применение, в связи с чем ученые и разработчики во всем мире проводят интенсивные исследования по улучшению этих характеристик. В этом кратком обзоре мы рассмотрим механизм переноса ионов и требования к характеристикам полимерных электролитов для литиевых аккумуляторов нового поколения, обсудим текущее состояние и перспективы развития твердых электролитов.

Основная часть

Полимерные электролиты, которые используются в литий-ионных аккумуляторах, можно разделить (в зависимости от наличия или отсутствия в их составе жидких компонентов) на два вида: гелеобразные полимерные электролиты (ГПЭ), представляющие собой полимер, набухший в растворе соли лития в органическом растворителе, и твердые полимерные электролиты (ТПЭ) – твердые растворы соли лития непосредственно в полимерной матрице [3–9]. ГПЭ получили широкое распространение благодаря высокой ионной проводимости (10^{-3} См·см⁻¹ при комнатной температуре), однако они содержат большое количество легковоспламеняющегося органического растворителя. В качестве дальнейшего развития технологии в первую очередь рассматривается замена ГПЭ твердыми

электролитами, что позволяет аккумулятору работать в полностью сухих условиях, исключая риск утечки и испарения электролита [10]. Кроме того, некоторые типы твердых электролитов менее реакционноспособны по отношению к металлическому литиевому аноду (Li⁰) по сравнению с жидкими электролитами, а значительно более высокая емкость литиевого анода по сравнению с графитовым обеспечивает повышение плотности энергии литий-ионных аккумуляторов, что требуется для применения в электромотоциклах, авиации и аэрокосмической отрасли [10, 11].

ТПЭ обладают лучшими по сравнению с ГПЭ механическими характеристиками (в частности, на их основе могут быть созданы гибкие аккумуляторные батареи) и довольно эффективно препятствуют росту литиевых дендритов, что значительно повышает безопасность аккумуляторов [12, 13]. Дополнительным преимуществом ТПЭ по сравнению с ГПЭ и органическими электролитами является отсутствие проблем, связанных с испарением и утечкой органических растворителей, и невоспламеняемость. В то же время большинство ТПЭ обладают низкой ионной проводимостью при комнатной температуре, что сильно ограничивает их практическое применение в литий-ионных аккумуляторах.

Соль лития – один из основных компонентов ТПЭ, поскольку именно она является источником носителей заряда. Для использования в ТПЭ соль должна легко диссоциировать на свободные ионы, быть электрохимически стабильной, нетоксичной, а также химически и термически стойкой. Обычно в ТПЭ используют соли с объемным анионом, которые благодаря сильной делокализации отрицательного заряда легко диссоциируют в полимерной матрице, например, гексафторфосфат LiPF₆, перхлорат LiClO₄, гексафторарсенат LiAsF₆, тетрафторборат LiBF₄, трифторметансульфонат LiCF₃SO₃ (LiTf), бис(трифторметилсульфонил)имид Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI), бис(оксалато)борат LiB(C₂O₄)₂ (LiBOB). В целом, диссоциация солей лития ослабевает в следующем ряду [14–16]:



Именно LiTFSI, обладающий низкой энергией кристаллической решетки ($T_{\text{пл}} = 233$ °C) и поэтому легко диссоциирующий на ионы в полимерных матрицах различной структуры, наиболее часто используется как источник носителей заряда в ТПЭ. В последние годы огромный интерес вызвала имеющая сходную структуру соль LiN(SO₂F)₂

(LiFSI), которая обладает еще более низкой энергией кристаллической решетки ($T_{пл} = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$) и, следовательно, еще большей степенью диссоциации, а также способна создавать устойчивый твердый слой на поверхности некоторых электродов, включая металлический литий [17]. Непременное условие для обеспечения растворимости этих солей в полимерной матрице – наличие в полимерной цепи электроотрицательных групп, способных координировать ионы лития, таких как $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $>\text{N}-$, $>\text{P}-$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ и др. [18]. Полимеры, наиболее изученные в качестве основы для изготовления твердых полимерных электролитов, включают полиэтиленоксид (ПЭО), полиакрилонитрил (ПАН), поливинилидендифторид (ПВДФ), сополимер последнего с гексафторпропиленом (ПВДФ-со-ГФП), полиметилметакрилат (ПММА) и поливинилхлорид (ПВХ). Для достижения хороших электрохимических характеристик литий-ионных аккумуляторов требуется достаточно высокая ионная проводимость по Li^+ в ТПЭ. Зависимость ионной проводимости (σ , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) от температуры обычно описывается уравнением Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где σ_0 – предэкспоненциальный коэффициент, связанный с концентрацией носителей заряда ($\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$); E_a – энергия активации переноса ионов ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$); T – температура (К); R – универсальная газовая постоянная ($8,314\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$).

В материалах, для которых наблюдается линейная зависимость $\lg(\sigma)$ от $1/T$, перенос ионов происходит по простому скачкообразному механизму (ion hopping), не связанному с движением сегментов полимерной цепи [19]. Линейные зависимости $\lg(\sigma)$ от $1/T$ наблюдаются для некоторых кристаллических полимерных электролитов, например ПЭО [20]. В то же время для частично кристаллических полимеров зависимости $\sigma(T)$ отклоняются от типичного аррениусовского поведения. В 1980-е годы авторы работ [21–24] предложили описывать температурную зависимость проводимости литий-ионных электропроводящих полимерных электролитов с помощью

эмпирического уравнения Фогеля – Таммана – Фулчера (VTF):

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right).$$

Предэкспоненциальный коэффициент A , как и в уравнении Аррениуса, связан с концентрацией носителей заряда. Физический смысл остальных параметров этого уравнения проясняет сопоставление уравнения VTF с уравнением Вильямса – Ландела – Ферри (WLF), описывающего температурно-временную суперпозицию релаксационных процессов в полимерах [25]¹. Сопоставление уравнений VTF и WLF показывает [26], что параметр B в уравнении VTF, кажущуюся энергию активации ионного транспорта ($B = E_a/R$), можно связать с энергетическим барьером конфигурационных перестроек полимера, а T_0 можно отождествить с температурой, ниже которой уже не происходит дополнительных потерь конфигурационной энтропии цепи. Обычно температуру T_0 выбирают равной либо температуре стеклования полимера (T_g), либо 50 К [27].

Применимость эмпирического уравнения VTF к описанию ионного транспорта в аморфных полимерных материалах обычно интерпретируют как следствие реализации механизма проводимости, связанного с сегментальной подвижностью цепей полимера (в отличие от механизма перескока ионов, которому соответствует аррениусовское поведение). Множитель $1/\sqrt{T}$ в уравнении VTF отражает облегчение сегментальной подвижности с ростом температуры из-за снижения вязкости полимерной матрицы [28]. Отклонение экспериментальных температурных зависимостей ионной проводимости как от уравнения Аррениуса, так и от уравнения Фогеля – Таммана – Фулчера можно рассматривать либо как свидетельство переноса ионов параллельно обоим механизмам, либо как вклад дополнительных факторов (например, изменение степени ассоциации ионных пар в зависимости от температуры) [26, 28]. Таким образом, ионная проводимость в ТПЭ представляет собой сложный процесс, реализующий перемещение ионов на большие расстояния путем локального

¹ Уравнение WLF: $\log a_T = \frac{-C_1(T-T_r)}{C_2-(T-T_r)}$, где a_T – горизонтальный (по оси температур) фактор сдвига для построения общей кривой при температуре T_r ; C_1 и C_2 – эмпирические подгоночные параметры.

изменения конфигурации (подвижности) полимерных сегментов и переноса ионов (внутри- и межцепного) между координирующими центрами. На основании анализа зависимостей σ от $1/T$ можно сделать вывод о механизме ионной проводимости.

На сегодняшний день ТПЭ, как правило, получают путем растворения соли лития в полимере с получением материала типа «соль в полимере», в котором подвижными частицами являются как катионы лития, так и анионы [28]. Однако ионы Li^+ обычно связаны с полимерной матрицей, что приводит к замедлению их перемещения по сравнению с анионами [29]. Поэтому помимо общей ионной проводимости важнейшей характеристикой электролитов в контексте их использования в литий-ионных аккумуляторах является коэффициент (число) переноса ионов лития (t_{Li^+}), который, в свою очередь, определяется коэффициентами диффузии вовлеченных в ионный транспорт частиц, в частности, для ТПЭ типа «соль в полимере» – ионов лития (D_+) и аниона (D_-) [30]:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{D_+}{D_+ + D_-}.$$

Величину t_{Li^+} можно рассматривать как долю проводимости Li^+ в общей катионной и анионной проводимости системы. Для ТПЭ, проводимость которых обеспечивается парой Li^+ – анион, она обычно равна 0,2–0,3 и указывает на то, что перенос катионов лития составляет лишь небольшую долю (20–30%) от общего ионного тока. Коэффициент переноса t_{Li^+} может быть определен методом потенциостатической поляризации [31] или с использованием ядерного магнитного резонанса [32–34]. Кроме того, следует отметить, что катионы Li^+ и анионы перемещаются в полимерной матрице в противоположных направлениях и накапливаются на границе раздела между электродом и электролитом, вызывая возрастающий градиент концентрации и, как следствие, сильную поляризацию в аккумуляторе, что сужает диапазон его рабочих напряжений [35].

Один из наиболее изученных и широко используемых полимеров для получения ТПЭ – полиэтиленоксид [36], возможность растворения солей лития в котором была впервые обнаружена в 1973 г. [37]. Повторяющиеся звенья ПЭО ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) представляют собой регулярно расположенные фрагменты простого эфира, которые обладают высокой способностью к сольватации (донорное число $\text{DN} = 22$), что приводит к образованию комплекса между солью лития и ПЭО. Высокое значение DN ПЭО обеспечивает

оптимальные условия для диссоциации солей лития, а гибкость цепей ПЭО приводит к быстрому переносу ионов по механизму сегментальной подвижности.

Общими существенными недостатками ТПЭ на основе ПЭО являются недостаточная анодная стабильность ($<4,0$ В относительно Li^0/Li^+) и низкая ионная проводимость при комнатной температуре ($<10^{-5}$ См·см $^{-1}$) [38]. В частности, это обусловлено частично кристаллической природой матрицы ПЭО (его температура плавления составляет 65 °С), за исключением особых случаев – ионная проводимость в полимерах реализуется по аморфным областям, в которых может реализоваться перенос ионов, связанный с сегментальной подвижностью цепей полимера [39, 40]. По этой причине литиевые аккумуляторы с ТПЭ на основе ПЭО обычно работают при температуре не ниже 60 °С. Возможность технологического применения ТПЭ на основе ПЭО наглядно продемонстрирована на электромобилях Bluescar® и электробусах Bluebus®, выпускаемых компанией Bolloré, которые оснащены аккумуляторами типа $\text{Li}^+|\text{ТПЭ}|\text{LiFePO}_4$. К числу основных недостатков предложенной технологии относятся:

- 1) необходимость использования трехкратного (по сравнению со стехиометрией) избытка металлического лития;
- 2) необходимость постоянного подключения аккумулятора для поддержания рабочей внутренней температуры на уровне 60–80 °С даже когда он не используется (из-за низкой ионной проводимости ПЭО при комнатной температуре;
- 3) ограниченный выбор материалов для изготовления положительных электродов (чаще всего это LiFePO_4 вследствие узкого электрохимического диапазона ПЭО) [41].

Универсальный подход к увеличению проводимости ТПЭ на основе ПЭО при низкой температуре заключается в подавлении кристаллизации полимера (т.е. увеличении доли аморфной фазы) и снижении температуры стеклования полимерной матрицы, что в соответствии с уравнением VTF увеличивает ионную проводимость материала [41]. Исходя из общих представлений о влиянии структуры полимера на его фазовое поведение, необходимые изменения в степени кристалличности и температуре фазовых переходов могут быть достигнуты путем введения достаточно объемных боковых заместителей (в том числе полимерных щеток с высокой плотностью замещения), переходом от линейной архитектуры

макромолекул к разветвленной или сшитой [42], а также модификация полимерных цепей блоками иной химической природы (синтез блочных сополимеров) [43].

В качестве примера последнего из перечисленных подходов рассмотрим блок-сополимер стирола и этиленоксида, который содержит сегменты полистирола (ПС), придающие механическую жесткость, и блоки ПЭО, обеспечивающие сольватирующие и транспортные свойства. Авторы [44] синтезировали такие сополимеры с различными длинами блока ПЭО. Оказалось, что по мере увеличения содержания блоков ПС возрастают как температура плавления, так и степень кристалличности полимера, независимо от длины сегмента ПЭО, а ионная проводимость материала, соответственно, снижается. В то же время авторы [45] исследовали электропроводность системы на основе ПС-блок-ПЭО с высоким содержанием LiTFSI и обнаружили, что максимальная ионная проводимость сополимера примерно в два раза выше, чем у ТПЭ на основе чистого ПЭО.

На сегодняшний день для применения в литий-ионных аккумуляторах исследовано довольно много ТПЭ на основе сшитых ПЭО, включая сетчатые сополимеры с простыми полиэфирами [46, 47], полиакрилатами [48, 49] и полиуретанами [50]. Хотя такие сетчатые полимеры являются механически жесткими, все они обладают низкой ионной проводимостью при комнатной температуре ($\sim 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), что ограничивает их применение. Чтобы повысить электропроводность ТПЭ на основе сетчатых полимеров, предложено вводить небольшое количество различных пластифицирующих материалов, таких как ионные жидкости [51] и низкомолекулярный ПЭО [52]. Ни один из таких сшитых ТПЭ на основе ПЭО не соответствует всем требованиям, предъявляемым к ТПЭ, а именно высокой ионной проводимости при комнатной температуре и длительной устойчивости к росту дендритов. Однако следует отметить работу [53], в которой показано, что сшивание полиэтилена и ПЭО приводит к получению ТПЭ с ионной проводимостью до $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при температуре 25 °С. Кроме того, полученные ТПЭ показали хорошую способность к блокированию роста дендритов лития.

Несмотря на значительный прогресс в улучшении характеристик ТПЭ на основе ПЭО, плохая совместимость ПЭО с высоковольтными электродами ($> 4 \text{ В}$ относительно Li^0/Li^+) из-за низкой анодной стабильности стимули-

рует исследования альтернативных полимерных матриц [7].

Среди матриц для изготовления ТПЭ на основе полимеров, отличных от ПЭО, высокие значения ионной проводимости при комнатной температуре зарегистрированы для поликарбонатов. Как правило, ТПЭ на основе поликарбоната обладают высокими значениями t_{Li^+} из-за сравнительно слабого взаимодействия карбонильной группы с ионами Li^+ . В отличие от ТПЭ на основе ПЭО, ТПЭ на основе ПК обладают низкой электропроводностью при низком содержании соли, в то время как высокая концентрация соли приводит к пластифицирующему эффекту и, следовательно, к высоким значениям ионной проводимости [54–56]. ТПЭ на основе поликарбонатов характеризуются электрохимической стабильностью при более высоком напряжении, что позволяет использовать их до 4,2–4,3 В (относительно Li^0/Li^+) [57].

Однако поликарбонатные ТПЭ обладают не очень хорошими механическими свойствами и поэтому нуждаются в усилении с помощью дополнительных компонентов ТПЭ, например целлюлозного или полиимидного пористого сепаратора [55, 57]. Кроме того, в контакте с металлическим литием поликарбонаты разлагаются с образованием жидких циклических карбонатов [58]. Вероятно, высокая проводимость ТПЭ на основе поликарбонатов частично связана с деградацией полимера при контакте с металлическим литием, причем образующиеся в результате карбонатные производные действуют как пластификаторы, снижающие температуру стеклования и, следовательно, повышающие ионную проводимость, которая для пластифицированных ТПЭ может превышать $10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [59].

Как уже упоминалось, классические ТПЭ, полученные растворением соли в полимерной матрице, являются проводниками как анионов, так и катионов, которые перемещаются в аморфной фазе полимерной матрицы [60]. Это вызывает дополнительную поляризацию при высокой плотности тока, что в конечном итоге инициирует рост литиевых дендритов.

Если анионы литиевой соли ковалентно присоединить к полимерным цепям, получается «униполярный полимерный электролит» (в зарубежной литературе – single-ion conducting polymer electrolyte), который позволяет осуществлять перенос только катионов, т.е. в ТПЭ, содержащих такие униполярные проводники, коэффициент

переноса ионов лития близок к единице [41, 61]. Эта концепция была предложена в начале 1980-х годов в работе [62].

Какими же преимуществами обладают ТПЭ с униполярной проводимостью и высоким коэффициентом переноса Li^+ ? В аккумуляторах анионы электролита перемещаются под действием электрического поля в направлении, противоположном направлению движения ионов Li^+ , и накапливаются вблизи положительного электрода, на поверхности которого не происходит обратимой электрохимической реакции с участием анионов, что приводит к накоплению анионов и появлению градиента концентрации ионов в аккумуляторе. Зависимость между градиентом концентрации ($\Delta c/L$) и t_{Li^+} может быть представлена уравнением

$$\frac{\Delta c}{L} = \frac{1 - t_{\text{Li}^+}}{FD_+},$$

где L – толщина слоя электролита (расстояние между электродами), F – постоянная Фарадея, D_+ – коэффициент диффузии Li^+ . Видно, что градиент концентрации зависит главным образом от степени переноса Li^+ в электролите. Аккумуляторы, использующие электролиты с низкими значениями t_{Li^+} ($<0,4$), демонстрируют более выраженный градиент концентрации между электродами, что вызывает поляризацию и нежелательные побочные реакции на границе раздела электрод/электролит, а также способствует росту дендритов лития на аноде, по сравнению с ТПЭ с высокими значениями t_{Li^+} ($\sim 0,7$). Это указывает на то, что еще более высокий коэффициент переноса Li^+ в униполярных полимерах должен резко снизить градиент концентрации, вызванный диффузией ионов, и тем самым подавить поляризацию в литий-ионных аккумуляторах.

В последние несколько десятилетий в качестве униполярных ТПЭ интенсивно исследовали несколько видов полианионов, включая карбоксилаты [63], сульфонаты [64], сульфонилимида [65] и тетраэдрические бораты [66]. Полимерные карбоксилаты и сульфонаты были первыми примененными в ТПЭ полиэлектролитами благодаря их широкой доступности. Однако из-за высокой электроотрицательности анионных групп ионы лития сильно связаны с ними электростатически, что приводит к невысокой ионной проводимости [67]. Действительно, катионы лития, как единственные носители заряда в униполярных ТПЭ, прочно связаны с полианионной матри-

цей и обладают низкой подвижностью, что приводит к низкой ионной проводимости (порядка 10^{-5} – 10^{-8} См·см $^{-1}$) при комнатной температуре [41]. Таким образом, основные подходы к достижению высокой ионной проводимости заключаются в снижении энергии диссоциации Li^+ в солях с полианионами и повышении подвижности полимерных цепей. Полианионы на основе сульфонилимида [68], а также содержащие перфторметильные [69] фенильные [70] и перфторфенильные группы [71], т.е. фрагменты с электроотрицательными атомами или π -сопряжением, были предложены как электроноакцепторные группы для делокализации отрицательного заряда, что понижает энергию диссоциации соответствующих солей лития. Более того, крупные анионы обеспечивают больший свободный объем в полимерной матрице [72] и проявляют пластифицирующий эффект, что увеличивает сегментальную подвижность полимерной цепи и повышает ионную проводимость.

Перечисленные модификации делают ТПЭ с униполярной проводимостью по ионам лития перспективными электролитами для использования в твердотельных литий-ионных аккумуляторах. Тем не менее все рассмотренные униполярные ТПЭ все еще далеки от практического применения из-за низкой проводимости по ионам лития и неустойчивости при высоком напряжении.

Еще одна многообещающая стратегия увеличения ионной проводимости ТПЭ состоит в получении композиционного материала с неорганическими частицами (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и др.) – композиционного полимерного электролита (КПЭ). Первоначальная идея создания таких композиций заключалась в повышении механической прочности твердых полимерных электролитов за счет добавления разных неорганических добавок [73]. Однако оказалось, что добавление перечисленных выше неорганических наполнителей не только улучшает механические свойства полимерного электролита на основе ПЭО, но и позволяет снизить кристалличность полимерной матрицы, улучшая тем самым ионную проводимость при температуре ниже температуры плавления. [74]. Дальнейшие исследования показали, что эффект от введения неорганических наполнителей зависит от нескольких факторов. Например, исследуя влияние размера частиц наполнителя Al_2O_3 на ионную проводимость КПЭ, состоящего из ПЭО и LiTf , авторы [75] обнаружили, что уменьшение размера частиц с 10 мкм

до 10–20 нм приводит к увеличению ионной проводимости при 70 °С приблизительно на порядок. Кроме того, было показано, что размер введенных в КПЭ наночастиц может определять их влияние на рост дендритов лития: крупные частицы наполнителя способны лишь замедлять образование дендритов, в то время как частицы меньшего размера предотвращают их образование [76].

Дальнейшие исследования показали, что эффект от введения неорганических наполнителей зависит и от химической природы наполнителя. Например, было обнаружено, что ТПЭ на основе ПЭО и LiClO_4 с наночастицами Al_2O_3 и TiO_2 (10 мас.% в расчете на ТПЭ) увеличивает ионную проводимость при комнатной температуре более чем на два порядка [77]. Эффект от введения TiO_2 оказался заметно сильнее: во всем изученном температурном интервале проводимость КПЭ TiO_2 /ПЭО/ LiClO_4 превышала таковую для КПЭ Al_2O_3 /ПЭО/ LiClO_4 в 3–5 раз. Кроме того, модификация ТПЭ наночастицами оксидов заметно влияла на число переноса по ионам Li^+ : 0,18–0,20 для ТПЭ ПЭО/ LiClO_4 ; 0,22–0,23 для КПЭ SiO_2 /ПЭО/ LiClO_4 ; 0,31–0,33 для КПЭ Al_2O_3 /ПЭО/ LiClO_4 и 0,50–0,60 для КПЭ TiO_2 /ПЭО/ LiClO_4 . Следует принять во внимание, что природа наполнителя существенно влияет на величину ионной проводимости ($\sigma_{\text{free}} < \sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} < \sigma_{\text{TiO}_2}$), что позволяет утверждать, что химическая природа неорганических частиц и их поверхностных групп играет важную роль в свойствах переноса ионов в КПЭ. Вероятно, межфазные взаимодействия между неорганическими частицами и атомами N, F и O в полимерных цепях дополнительно облегчают перенос ионов лития, что и приводит к улучшению их проводимости.

Для получения более подробной оценки роли химического состава поверхности авторы работы [78] изучили влияние природы поверхности наночастиц Al_2O_3 (кислотная, нейтральная или основная) на электрохимические свойства КПЭ ПЭО₂₀LiTf с добавлением 10 мас.% Al_2O_3 . Результаты позволили предположить, что определяющими являются кислотно-основные Льюисовские взаимодействия в КПЭ. В случае кислотной природы поверхности оксида алюминия –ОН-группы конкурируют за взаимодействие с основными атомами кислорода полимерной матрицы и анионами за счет водородных связей, обеспечивая диссоциацию солей лития и ускоряя перенос ионов. В случае нейтральных частиц оксида интенсивность таких взаимодействий уменьшается (из-за более низкой концентрации ОН-групп на

поверхности), что приводит к ослаблению эффекта от введения неорганических наночастиц. Наконец, в случае выраженного основного характера поверхности частицы оксида алюминия не взаимодействуют ни с полимером, ни с анионом соли лития, что отрицательно влияет на ионную проводимость КПЭ.

Кроме перечисленных выше параметров, важным фактором, определяющим свойства КПЭ, является концентрация неорганического наполнителя. В целом, высокое содержание неорганических наноразмерных наполнителей улучшает механические свойства (в том числе, препятствуя образованию дендритов лития), но снижает ионную проводимость электролита [79].

Отметим также интересный подход к созданию КПЭ путем синтеза наночастиц *in situ* (непосредственно в полимерной матрице), что позволяет получить материалы с особыми свойствами по сравнению с традиционными композитами, получаемыми простым физическим смешиванием. Например, было показано, что частицы SiO_2 , синтезированные *in situ* в матрице ПЭО, распределены в ней более равномерно, что привело к получению гораздо более прочного КПЭ с более высокой электропроводностью [80].

Таким образом, добавление неорганических наполнителей в полимерные электролиты повышает их механическую прочность (в том числе, подавляя рост дендритов лития), а также может непосредственно влиять на ионную проводимость КПЭ, причем далеко не всегда удается выбрать природу, размер частиц и концентрацию наполнителя таким образом, чтобы улучшались все необходимые рабочие параметры электролита. В развитие перечисленных выше идей создания КПЭ стоит упомянуть возникший в последние годы интерес к изучению сочетания различных полимерных матриц с литий-ионными проводящими неорганическими электролитами (например, фосфатами или оксидами со структурой NASICON или граната). Так, сообщается о получении электролита на основе полипропиленкарбоната (ППК) состава ППК/LiTFSI/ $\text{Li}_{6,75}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_{12}$ (LLZTO) с ионной проводимостью $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20 °С и числом переноса ионов лития 0,75 [81]. Высокое число переноса обусловлено взаимодействием наноразмерного LLZTO как с анионами соли лития (TFSI[–]), так и с ППК, что способствует диссоциации LiTFSI и замедляет диффузию анионов [82].

Необходимо заметить, что морфология наночастиц наполнителя также существенно влияет

на проводимость КПЭ. Так, замена наночастиц $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (LLTO) в матрице КПЭ ПАН/ LiClO_4 на нанопроволоки аналогичного состава привела к увеличению ионной проводимости с $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $5,4 \cdot 10^{-6}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре [83]. Было высказано предположение, что при концентрации выше порога перколяции нанопроволоки способны обеспечивать непрерывный путь переноса ионов Li^+ через КПЭ по керамической фазе [84]. Схожий эффект был обнаружен для КПЭ на основе ПВДФ и ориентированных нановолокон $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.2}\text{O}_{12}$ (LLZO). Реализация ориентации керамических нановолокон позволяет получить проводящие каналы для ионов Li^+ на поверхности неорганической фазы, избегая переноса ионов через менее проводящий полимер [85].

Таким образом, на сегодняшний день сочетание полимерных и неорганических ионных проводников представляет собой один из наиболее перспективных подходов к созданию ТПЭ для высоковольтных твердотельных аккумуляторов. Необходимо отметить, что хотя были предложены различные механизмы ионной проводимости в КПЭ, точная роль активного наполнителя остается до сих пор неясной. Имеющиеся скудные данные об ионном обмене Li^+ в КПЭ свидетельствуют о необходимости разработки новых стратегий, направленных на усиление необходимых взаимодействий между компонентами полимерного электролита. Более того, учитывая, что при уменьшении размера частиц до наноразмерного, отношение поверхности к объему резко возрастает, «настройка» поверхности наночастиц может иметь решающее значение для улучшения про-

водимости ионных соединений лития на границе раздела фаз.

Заключение

На основе анализа литературных данных можно заключить, что разработка надежного твердотельного электролита, сочетающего в себе механическую и химическую стабильность, высокую ионную проводимость по ионам лития и технологичность приготовления мембран, является нетривиальной задачей. Анализ опубликованных результатов показал, что на сегодняшний день невозможно выделить какой-то наиболее перспективный материал или даже семейство материалов, поскольку ТПЭ, выгодно отличающиеся высокой ионной проводимостью, обычно обладают низкой механической прочностью или нетехнологичны в производстве. ТПЭ на основе полимерной матрицы (наиболее распространенный вариант – ПЭО), в которой растворена литиевая соль, легко перерабатываемы, но обладают низкой ионной проводимостью и химической устойчивостью. Интересную альтернативу представляют собой композитные полимерные электролиты (КПЭ), образованные комбинацией неорганического ионного проводника и полимерной матрицы. Именно разработка таких композиционных твердотельных электролитов, которые могут сочетать преимущества высокой ионной проводимости неорганических компонентов с гибкостью полимерных матриц, может, вероятно, привести к созданию нового поколения твердых полимерных электролитов, обладающих подходящими для практического применения качествами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu W., Oh P., Liu X., Lee M.-J., Cho W., Chae S., Kim Y., Cho J. (2015). Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 54(15), 4440–4457 (<https://doi.org/10.1002/anie.201409262>).
2. Manthiram A., Knight J.C., Myung S.-T., Oh S.-M., Sun Y.-K. (2016). Nickel-rich and lithium-rich layered oxide cathodes: Progress and perspectives. *Adv. Energy Mater.*, 6(1), 1501010 (<https://doi.org/10.1002/aenm.201501010>).
3. Armand M. (1990). Polymers with ionic conductivity. *Adv. Mater.*, 2(6–7), 278–286 (<https://doi.org/10.1002/adma.19900020603>).
4. Nunes-Pereira J., Costa C.M., Lanceros-Méndez S. (2015). Polymer composites and blends for battery separators: State of the art, challenges and future trends. *J. Power Sources*, 281, 378–398 (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.010>).
5. Muldoon J., Bucur C.B., Boaretto N., Gregory T., di Noto V. (2015). Polymers: Opening doors to future batteries. *Polym. Rev. (Philadelphia, PA, U. S.)*, 55(2), 208–246 (<https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1011966>).
6. Wan J., Xie, J., Mackanic D.G., Burke W., Bao Z., Cui Y. (2018). Status, promises, and challenges of nanocomposite solid-state electrolytes for safe and high performance lithium batteries. *Mater. Today Nano*, 4, 1–16 (<https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.12.003>).
7. Mindemark J., Lacey M.J., Bowden T., Brandell D. (2018). Beyond PEO – Alternative host materials for Li^+ -conducting solid polymer electrolytes. *Prog. Polym. Sci.*, 81, 114–143 (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004>).
8. Deng K., Zeng Q., Wang D., Liu Z., Qiu Z., Zhang Y., Xiao M., Meng Y. (2020). Single-ion conducting gel polymer electrolytes: design, preparation and applica-

- tion. *J. Mater. Chem. A*, 8(4), 1557–1577 (<https://doi.org/10.1039/c9ta11178f>).
9. Zhou D., Shanmukaraj D., Tkacheva A., Armand M., Wang G. (2019). Polymer electrolytes for lithium-based batteries: Advances and prospects. *Chem*, 5(9), 2326–2352 (<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.009>).
10. Janek J., Zeier W.G. (2016). A solid future for battery development. *Nat. Energy*, 1(9), 16141 (<https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>).
11. Chen R., Li Q., Yu X., Chen L., Li H. (2020). Approaching practically accessible solid-state batteries: Stability issues related to solid electrolytes and interfaces. *Chem. Rev.*, 120(14), 6820–6877 (<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00268>).
12. Yue L., Ma J., Zhang J., Zhao J., Dong S., Liu Z., Cui G., Chen L. (2016). All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 5, 139–164 (<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.07.003>).
13. Ji X., Zeng H., Gong X., Tsai F., Jiang T., Li R.K.Y., Shi H., Luan S., Shi D. (2017). A Si-doped flexible self-supporting comb-like polyethylene glycol copolymer (Si-PEG) film as a polymer electrolyte for an all solid-state lithium-ion battery. *J. Mater. Chem. A*, 5(46), 24444–24452 (<https://doi.org/10.1039/c7ta07741f>).
14. Schmidt M., Heider U., Kuehner A., Oesten R., Jungnitz M., Ignat'ev N., Sartori P. (2001). Lithium fluoroalkylphosphates: a new class of conducting salts for electrolytes for high energy lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 97–98, 557–560 ([https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(01\)00640-1](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(01)00640-1)).
15. Walker C.W., Cox J.D., Salomon M. (1996). Conductivity and electrochemical stability of electrolytes containing organic solvent mixtures with lithium tris(trifluoromethanesulfonyl)methide. *J. Electrochem. Soc.*, 143(4), L80–L82 (<https://doi.org/10.1149/1.1836607>).
16. Parimalam B.S., Lucht B.L. (2018). Reduction reactions of electrolyte salts for lithium ion batteries: LiPF_6 , LiBF_4 , LiDFOB , LiBOB , and LiTFSI . *J. Electrochem. Soc.*, 165(2), A251–A255 (<https://doi.org/10.1149/2.0901802jes>).
17. Han H.-B., Zhou S.-S., Zhang D.-J., Feng S.-W., Li L.-F., Liu K., Feng W.-F., Nie J., Li H., Huang X.-J. (2011). Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties. *J. Power Sources*, 196(7), 3623–3632 (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.040>).
18. Choi J.W., Aurbach D. (2016). Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat. Rev. Mater.*, 1(4), 16013 (<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>).
19. Ratner M.A., Johansson P., Shriver D.F. (2000). Polymer electrolytes: Ionic transport mechanisms and relaxation coupling. *MRS Bull.*, 25(3), 31–37 (<https://doi.org/10.1557/mrs2000.16>).
20. Stoeva Z., Martin-Litas I., Staunton E., Andreev Y.G., Bruce P.G. (2003). Ionic conductivity in the crystalline polymer electrolytes $\text{PEO}_6\text{:LiXF}_6$, $\text{X} = \text{P, As, Sb}$. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(15), 4619–4626 (<https://doi.org/10.1021/ja029326t>).
21. Berthier C., Gorecki W., Minier M., Armand M.B., Chabagno J.M., Rigaud P. (1983). Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts. *Solid State Ionics*, 11(1), 91–95 ([https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90068-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90068-1)).
22. Gorecki W., Andreani R., Berthier C., Armand M., Mali M., Roos J., Brinkmann D. (1986). NMR, DSC, and conductivity study of a poly(ethylene oxide) complex electrolyte: $\text{PEO}(\text{LiClO}_4)_x$. *Solid State Ionics*, 18–19, 295–299 ([https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90130-x](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90130-x)).
23. Armand M.B. (1986). Polymer electrolytes. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 16(1), 245–261 (<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.16.080186.001333>).
24. Sylla S., Sanchez J.-Y., Armand M. (1992). Electrochemical study of linear and crosslinked POE-based polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 37(9), 1699–1701 ([https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)80141-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)80141-8)).
25. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. (1955). The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 77(14), 3701–3707 (<https://doi.org/10.1021/ja01619a008>).
26. Armand M. (1994). The history of polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 69(3–4), 309–319 ([https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90419-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90419-7)).
27. Ding L., Shi J., Yang C., Dong S. (1997). Ionic conductivity of solid polymer electrolytes based on modified alternating maleic anhydride copolymer with oligo(oxyethylene) side chains. *Polymer Journal*, 29(5), 410–416 (<https://doi.org/10.1295/polymj.29.410>).
28. Li Z., Fu J., Zhou X., Gui S., Wei L., Yang H., Li H., Guo X. (2023). Ionic conduction in polymer-based solid electrolytes. *Adv. Sci. (Weinheim, Ger.)*, 10(10), 2201718 (<https://doi.org/10.1002/adv.202201718>).
29. Gao J., Wang C., Han D.-W., Shin D.-M. (2021). Single-ion conducting polymer electrolytes as a key jigsaw piece for next-generation battery applications. *Chem. Sci.*, 12(40), 13248–13272 (<https://doi.org/10.1039/d1sc04023e>).
30. Zugmann S., Fleischmann M., Amereller M., Gschwind R.M., Wiemhöfer H.D., Gores H.J. (2011). Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study. *Electrochim. Acta*, 56(11), 3926–3933 (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.025>).
31. Bruce P.G., Vincent C.A. (1987). Steady state current flow in solid binary electrolyte cells. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 225(1–2), 1–17 ([https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80001-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80001-3)).
32. Amereller M., Schedlbauer T., Moosbauer D., Schreiner C., Stock C., Wudy F., Zugmann S., Ham-

- mer H., Maurer A., Gschwind R.M., Wiemhöfer H.-D., Winter M., Gores H.J. (2014). Electrolytes for lithium and lithium ion batteries: From synthesis of novel lithium borates and ionic liquids to development of novel measurement methods. *Prog. Solid State Chem.*, 42(4), 39–56 (<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.04.001>).
33. Zhou P., Zhang X., Xiang Y., Liu K. (2023). Strategies to enhance Li⁺ transference number in liquid electrolytes for better lithium batteries. *Nano Res.*, 16(6), 8055–8071 (<https://doi.org/10.1007/s12274-022-4833-1>).
34. Jia M., Khurram Tufail M., Guo X. (2023). Insight into the key factors in high Li⁺ transference number composite electrolytes for solid lithium batteries. *ChemSusChem*, 16(2) (<https://doi.org/10.1002/cssc.202201801>).
35. Zhu J., Zhang Z., Zhao S., Westover A.S., Belharouak I., Cao P.-F. (2021). Single-ion conducting polymer electrolytes for solid-state lithium–metal batteries: Design, performance, and challenges. *Adv. Energy Mater.*, 11(14), 2003836 (<https://doi.org/10.1002/aenm.202003836>).
36. Xue Z., He D., Xie X. (2015). Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 3(38), 19218–19253 (<https://doi.org/10.1039/c5ta03471j>).
37. Wright, P.V. (1975). Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). *Br. Polym. J.*, 7(5), 319–327 (<https://doi.org/10.1002/pi.4980070505>).
38. Zhang H., Liu C., Zheng L., Xu F., Feng W., Li H., Huang X., Armand M., Nie J., Zhou Z. (2014). Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte. *Electrochim. Acta*, 133, 529–538 (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.099>).
39. Gadjourva Z., Andreev Y.G., Tunstall D.P., Bruce P.G. (2001). Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes. *Nature*, 412(6846), 520–523 (<https://doi.org/10.1038/35087538>).
40. Christie A.M., Lilley S.J., Staunton E., Andreev Y. G., Bruce P.G. (2005). Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes. *Nature*, 433(7021), 50–53 (<https://doi.org/10.1038/nature03186>).
41. Zhang H., Li C., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L. M., Armand M., Zhou Z. (2017). Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 46(3), 797–815 (<https://doi.org/10.1039/c6cs00491a>).
42. Hawker C.J., Chu F., Pomery P.J., Hill D.J.T. (1996). Hyperbranched poly(ethylene glycol)s: A new class of ion-conducting materials. *Macromolecules*, 29(11), 3831–3838 (<https://doi.org/10.1021/ma951909i>).
43. Bates C.M., Chang A.B., Momčilović N., Jones S.C., Grubbs R.H. (2015). ABA triblock brush polymers: Synthesis, self-assembly, conductivity, and rheological properties. *Macromolecules*, 48(14), 4967–4973 (<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00880>).
44. Devaux D., Glé D., Phan T.N.T., Gimes D., Giroud E., Deschamps M., Denoyel R., Bouchet R. (2015). Optimization of block copolymer electrolytes for lithium metal batteries. *Chem. Mater.*, 27(13), 4682–4692 (<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01273>).
45. Chintapalli M., Le T.N.P., Venkatesan N.R., Mackay N.G., Rojas A.A., Thelen J.L., Chen X.C., Devaux D., Balsara N.P. (2016). Structure and ionic conductivity of polystyrene-block-poly(ethylene oxide) electrolytes in the high salt concentration limit. *Macromolecules*, 49(5), 1770–1780 (<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02620>).
46. Kono M., Hayashi E., Watanabe M. (1998). Network polymer electrolytes with free chain ends as internal plasticizer. *J. Electrochem. Soc.*, 145(5), 1521–1527 (<https://doi.org/10.1149/1.1838514>).
47. Nishimoto A., Agehara K., Furuya N., Watanabe T., Watanabe M. (1999). High ionic conductivity of polyether-based network polymer electrolytes with hyperbranched side chains. *Macromolecules*, 32(5), 1541–1548 (<https://doi.org/10.1021/ma981436q>).
48. Snyder J.F., Carter R.H., Wetzel E.D. (2007). Electrochemical and mechanical behavior in mechanically robust solid polymer electrolytes for use in multifunctional structural batteries. *Chem. Mater.*, 19(15), 3793–3801 (<https://doi.org/10.1021/cm070213o>).
49. Borodin O., Smith G.D., Geiculescu O., Creager S.E., Hallac B., DesMarteau D. (2006). Li⁺ Transport in Lithium Sulfonilimide–Oligo(ethylene oxide) Ionic Liquids and Oligo(ethylene oxide) Doped with LiTFSI. *J. Phys. Chem. B*, 110(47), 24266–24274 (<https://doi.org/10.1021/jp0653104>).
50. Laik B., Legrand L., Chausse A., Messina R. (1998). Ion–ion interactions and lithium stability in a cross-linked PEO containing lithium salts. *Electrochim. Acta*, 44(5), 773–780 ([https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(98\)00247-3](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(98)00247-3)).
51. Schulze M.W., McIntosh L.D., Hillmyer M.A., Lodge T.P. (2014). High-modulus, high-conductivity nanostructured polymer electrolyte membranes via polymerization-induced phase separation. *Nano Lett.*, 14(1), 122–126 (<https://doi.org/10.1021/nl4034818>).
52. Wang L., Li N., He X., Wan C., Jiang C. (2012). Macromolecule plasticized interpenetrating structure solid state polymer electrolyte for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 68, 214–219 (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.067>).
53. Khurana R., Schaefer J.L., Archer L.A., Coates G.W. (2014). Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly(ethylene oxide) electrolytes: A new approach for practical lithium-metal polymer batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(20), 7395–7402 (<https://doi.org/10.1021/ja502133j>).
54. Tominaga Y., Yamazaki K. (2014). Fast Li-ion conduction in poly(ethylene carbonate)-based electrolytes and composites filled with TiO₂ nanoparticles. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 50(34), 4448–4450 (<https://doi.org/10.1039/c3cc49588d>).
55. Kimura K., Yajima M., Tominaga Y. (2016). A highly-concentrated poly(ethylene carbonate)-based electrolyte for all-solid-state Li battery working at room tem-

- perature. *Electrochem. Commun.*, 66, 46–48 (<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.02.022>).
56. Mindemark J., Sun B., Törmä E., Brandell D. (2015). High-performance solid polymer electrolytes for lithium batteries operational at ambient temperature. *J. Power Sources*, 298, 166–170 (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.035>).
 57. Zhang J., Zhao J., Yue L., Wang Q., Chai J., Liu Z., Zhou X., Li H., Guo Y., Cui G., Chen L. (2015). Safety-reinforced poly(propylene carbonate)-based all-solid-state polymer electrolyte for ambient-temperature solid polymer lithium batteries. *Adv. Energy Mater.*, 5(24), 1501082 (<https://doi.org/10.1002/aenm.201501082>).
 58. Commarieu B., Paoletta A., Collin-Martin S., Gagnon C., Vijn A., Guerfi A., Zaghib K. (2019). Solid-to-liquid transition of polycarbonate solid electrolytes in Li-metal batteries. *J. Power Sources*, 436(226852), 226852 (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226852>).
 59. Chen F., Zha W., Yang D., Cao S., Shen Q., Zhang L., Sadoway D. R. (2018). All-solid-state lithium battery fitted with polymer electrolyte enhanced by solid plasticizer and conductive ceramic filler. *J. Electrochem. Soc.*, 165(14), A3558–A3565 (<https://doi.org/10.1149/2.1371814jes>).
 60. Lv F., Wang Z., Shi L., Zhu J., Edström K., Mindemark J., Yuan S. (2019). Challenges and development of composite solid-state electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 441(227175), 227175 (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227175>).
 61. Xu K. (2014). Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chem. Rev.*, 114(23), 11503–11618 (<https://doi.org/10.1021/cr500003w>).
 62. Bannister D.J., Davies G.R., Ward I.M., McIntyre J.E. (1984). Ionic conductivities for poly(ethylene oxide) complexes with lithium salts of monobasic and dibasic acids and blends of poly(ethylene oxide) with lithium salts of anionic polymers. *Polymer*, 25(9), 1291–1296 ([https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90378-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90378-1)).
 63. Tsuchida E., Shigehara K. (1984). Lithium ion conducting polymeric hybrids. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 106(3–4), 361–369 (<https://doi.org/10.1080/00268948408071453>).
 64. Zhang S., Deng Z., Wan G. (1991). Cationic conductivity of blend complexes composed of poly[oligo(oxyethylene) methacrylate] and the alkali metal salts of poly(sulfoalkyl methacrylate). *Polym. J.*, 23(2), 73–78 (<https://doi.org/10.1295/polymj.23.73>).
 65. Porcarelli L., Shaplov A.S., Salsamendi M., Nair J. R., Vygodskii Y.S., Mecerreyes D., Gerbaldi C. (2016). Single-ion block copoly(ionic liquid)s as electrolytes for all-solid state lithium batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(16), 10350–10359 (<https://doi.org/10.1021/acsami.6b01973>).
 66. Zhu Y.S., Gao X.W., Wang X.J., Hou Y.Y., Liu L.L., Wu Y.P. (2012). A single-ion polymer electrolyte based on boronate for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 22, 29–32 (<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.05.022>).
 67. Dou S., Zhang S., Klein R.J., Runt J., Colby R.H. (2006). Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol)-based single-ion conductors. *Chem. Mater.*, 18(18), 4288–4295 (<https://doi.org/10.1021/cm0603699>).
 68. Porcarelli L., Aboudzadeh M.A., Rubatat L., Nair J.R., Shaplov A.S., Gerbaldi C., Mecerreyes D. (2017). Single-ion triblock copolymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and methacrylic sulfonamide blocks for lithium metal batteries. *J. Power Sources*, 364, 191–199 (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.023>).
 69. Watanabe M., Suzuki Y., Nishimoto A. (2000). Single ion conduction in polyether electrolytes alloyed with lithium salt of a perfluorinated polyimide. *Electrochim. Acta*, 45(8–9), 1187–1192 ([https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(99\)00380-1](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(99)00380-1)).
 70. Shao Z., Nederstedt H., Jannasch P. (2021). Styrenic BAB triblock copolymers functionalized with lithium (N-tetrafluorophenyl)trifluoromethanesulfonamide as solid single-ion conducting electrolytes. *ACS Appl. Energy Mater.*, 4(3), 2570–2577 (<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c03141>).
 71. Huang M., Feng S., Zhang W., Giordano L., Chen M., Amanchukwu C.V., Anandakathir R., Shao-Horn Y., Johnson J.A. (2018). Fluorinated Aryl Sulfonimide Tagged (FAST) salts: modular synthesis and structure–property relationships for battery applications. *Energy Environ. Sci.*, 11(5), 1326–1334 (<https://doi.org/10.1039/c7ee03509h>).
 72. Geiculescu O.E., Yang J., Zhou S., Shafer G., Xie Y., Albright J., Creager S.E., Pennington W.T., DesMartre D.D. (2004). Solid polymer electrolytes from polyanionic lithium salts based on the LiTFSI anion structure. *J. Electrochem. Soc.*, 151(9), A1363 (<https://doi.org/10.1149/1.1773581>).
 73. Wiczeorek W. (1989). Modifications of crystalline structure of peo polymer electrolytes with ceramic additives. *Solid State Ionics*, 36(3–4), 255–257 ([https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90185-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90185-9)).
 74. Croce F., Settini L., Scrosati B. (2006). Superacid ZrO₂-added, composite polymer electrolytes with improved transport properties. *Electrochem. Commun.*, 8(2), 364–368 (<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.12.002>).
 75. Dissanayake M.A.K.L., Jayathilaka P.A.R.D., Boklawala R.S.P., Albinsson I., Mellander B.-E. (2003). Effect of concentration and grain size of alumina filler on the ionic conductivity enhancement of the (PEO)9LiCF3SO3:Al2O3 composite polymer electrolyte. *J. Power Sources*, 119–121, 409–414 ([https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(03\)00262-3](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(03)00262-3)).
 76. Kim S.-H., Choi K.-H., Cho S.-J., Kil E.-H., Lee S.-Y. (2013). Mechanically compliant and lithium dendrite growth-suppressing composite polymer electrolytes for flexible lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 1(16), 4949 (<https://doi.org/10.1039/c3ta10612h>).
 77. Chung S.H., Wang Y., Persi L., Croce F., Greenbaum S.G., Scrosati B., Plichta E. (2001). Enhancement of ion trans-

- port in polymer electrolytes by addition of nanoscale inorganic oxides. *J. Power Sources*, 97–98, 644–648 ([https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(01\)00748-0](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(01)00748-0)).
78. Croce F., Persi L., Scrosati B., Serraino-Fiory F., Plichta E., Hendrickson M.A. (2001). Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 46(16), 2457–2461 ([https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(01\)00458-3](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(01)00458-3)).
79. Ahmad S., Bohidar H.B., Ahmad S., Agnihotry S.A. (2006). Role of fumed silica on ion conduction and rheology in nanocomposite polymeric electrolytes. *Polymer*, 47(10), 3583–3590 (<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.059>).
80. Lin D., Liu W., Liu Y., Lee H.R., Hsu P.-C., Liu K., Cui Y. (2016). High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte via in situ synthesis of mono-dispersed SiO₂ nanospheres in poly(ethylene oxide). *Nano Lett.*, 16(1), 459–465 (<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04117>).
81. Zhang J., Zang X., Wen H., Dong T., Chai J., Li Y., Chen B., Zhao J., Dong S., Ma J., Yue L., Liu Z., Guo X., Cui G., Chen L. (2017). High-voltage and free-standing poly(propylene carbonate)/Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Ta_{0.25}O₁₂ composite solid electrolyte for wide temperature range and flexible solid lithium ion battery. *J. Mater. Chem. A*, 5(10), 4940–4948 (<https://doi.org/10.1039/c6ta10066j>).
82. He Z., Chen L., Zhang B., Liu Y., Fan L.-Z. (2018). Flexible poly(ethylene carbonate)/garnet composite solid electrolyte reinforced by poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) for lithium metal batteries. *J. Power Sources*, 392, 232–238 (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.006>).
83. Liu W., Lee S.W., Lin D., Shi F., Wang S., Sendek A.D., Cui Y. (2017). Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires. *Nat. Energy*, 2(5), 17035 (<https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.35>).
84. Zhai H., Xu P., Ning M., Cheng Q., Mandal J., Yang Y. (2017). A flexible solid composite electrolyte with vertically aligned and connected ion-conducting nanoparticles for lithium batteries. *Nano Lett.*, 17(5), 3182–3187 (<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00715>).
85. Zhao Y., Yan J., Cai W., Lai Y., Song J., Yu J., Ding B. (2019). Elastic and well-aligned ceramic LLZO nanofiber based electrolytes for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Mater.*, 23, 306–313 (<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.043>).

Информация об авторах

Евгений Александрович Карпушкин – доцент кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, канд. физ.-матем. наук (eukarr@gmail.com);

Лариса Ивановна Лопатина – доцент кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (larisa_iv@mail.ru);

Олег Андреевич Дрожжин – вед. науч. сотр. кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (garuque@gmail.com);

Владимир Глебович Сергеев – зав. кафедрой коллоидной химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (sergeyevvg@gmail.com).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 01.07.2024;

одобрена после рецензирования 07.07.2024;

принята к публикации 25.07.2024.