

*А. Р. Ревенков, И. Д. Иванов, В. В. Климов, О. В. Коляганова
Е. В. Брюзгин, А. Н. Гайдадин, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КВАЗИ-ТВЕРДЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ
СШИТОГО ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: vicklimov@gmail.com

В работе показано получение квази-твердых полимерных электролитов на основе сшитого полиглицидилметакрилата. Выявлено необходимое количество сшивающего агента для формирования квази-твердотельного электролита (квази-ТПЭ) на основе полиглицидилметакрилата. Изучено влияние содержания остаточного растворителя и количества соли в композиции на ионную проводимость полученных полимерных пленок. Установлено, что при содержании соли лития 30 масс. % значение ионной проводимости достигает $1,3 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре.

Ключевые слова: полиглицидилметакрилат, твердые полимерные электролиты, ионная проводимость, литий-полимерные аккумуляторы.

© Ревенков А. Р., Иванов И. Д., Климов В. В., Коляганова О. В., Брюзгин Е. В., Гайдадин А. Н., Навроцкий А. В., Новаков И. А., 2024.

* Исследование выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUC-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).

В настоящее время потребность в химических источниках тока, в частности литий-ионных аккумуляторах, увеличивается с каждым годом. Они используются в большом количестве разнообразных устройств от смартфонов и ноутбуков до беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) и электромобилей [1]. Наиболее распространенным на рынке типом литий-ионных батарей являются аккумуляторы с жидким электролитом [2], то есть раствором соли в апротонном растворителе. И хотя данный тип аккумуляторов используется достаточно давно, он не лишен ряда недостатков, основным из которых является низкая безопасность. Жидкие электролиты являются легко воспламеняющимися и токсичными веществами, а при их использовании наблюдается рост дендритов – ветвеобразных комплексов лития, способных вызывать нарушения герметичности корпуса батареи, утечки электролита, а также приводить к короткому замыканию и пожарам [3]. Кроме того, наличие в системе жидкого электролита делает невозможным использование в качестве анода металлического лития, поскольку он обладает высокой реакционной способностью и низкой стабильностью при контакте с электролитом, что и вызывает рост дендритов. Это крайне негативно сказывается на емкости литий-ионных аккумуляторов, поскольку использование литиевого анода теоретически может повысить максимальную удельную емкость батареи в 10 раз с 372 мА/ч до 3862 мА/ч [4]. В связи с этим активно продолжается поиск альтернатив жидким электролитам, обсуждается переход на иные системы, способные обеспечить высокую безопасность, удельную емкость и высокий срок службы аккумулятора [5].

Одной из перспективных замен для жидких электролитов принято считать твердые полимерные электролиты (ТПЭ) [6]. Системы с использованием ТПЭ имеют ряд ключевых преимуществ: не имеют текучести и являются менее воспламеняемыми; обладают более высокой термической стабильностью; повышается безопасность литий-полимерных батарей за счет торможения процессов дендритообразования; появляется возможность использования литий-металлического анода [7, 8].

Основным недостатком ТПЭ является низкая ионная проводимость. Например, ТПЭ на основе полиэтиленоксида (ПЭО) характеризуются ионной проводимостью от 10^{-8} См/см [9, 10]. В связи с этим актуальным вопросом оста-

ется поиск и исследование таких систем полимерных электролитов, которые смогли бы обеспечить ионную проводимость близкую к жидким электролитам (10^{-2} См/см).

Полимеры, используемые в качестве матрицы для электролитов, должны обладать низкой температурой стеклования, низкой степенью кристалличности и иметь в составе полярные группы C-F, -O-, C=O и C≡N, способные сольватировать соли лития и образовывать полимерно-солевые комплексы. Например, в научной литературе описано использование в качестве матрицы для ТПЭ сополимера поливинилиденфторида и гексафторпропилена (ПВДФ-ГФП) [11, 12], обладающего сильными электроакцепторными свойствами, высокой термической стабильностью и низкой температурой стеклования. Ионная проводимость для сополимера ПВДФ-ГФП достигает до $8,2 \times 10^{-4}$ См/см при 60 °C для ТПЭ [13] и до $2,2 \times 10^{-3}$ См/см для гель-полимерных электролитов [14]. Также широко используются акриловые полимеры, в частности полиакрилонитрил (ПАН) с нитрильной группой, выступающей основанием Льюиса для сольватации солей и координации ионов лития [15]. Ионная проводимость ТПЭ на основе ПАН достигает $6,1 \times 10^{-4}$ См/см [16–18]. Другим акриловым полимером, используемым в качестве матрицы, является полиметилметакрилат (ПММА). ТПЭ на его основе характеризуются низкой ионной проводимостью 9×10^{-5} См/см при комнатной температуре [19], добавки ионных жидкостей позволяют заметно улучшить проводимость до $7,8 \times 10^{-4}$ См/см [20].

Одним из способов увеличения ионной проводимости является использование квази-ТПЭ, содержащих небольшое количество остаточного растворителя, обеспечивающего увеличение проводимости и безопасность относительно жидких аналогов [21, 22]. В данной работе в качестве полимерной матрицы для создания квази-ТПЭ авторами выбран полиглицидилметакрилат (ПГМА), имеющий в своей структуре электроотрицательные атомы кислорода, которые способны сольватировать соли лития, и реакционноспособные эпоксидные группы, обуславливающие возможность формирования сшитой структуры. Целью данной работы является получение квази-твердотельных электролитов на основе полиглицидилметакрилата и изучение влияния содержания соли лития и остаточного растворителя на ионную проводимость.

Экспериментальная часть

Материалы. В работе использовали следующие материалы и реактивы: глицидилметакрилат (ГМА, Sigma-Aldrich, чист. 97 %), гексафторофосфат лития (LiPF_6 , Sigma-Aldrich, чист. 99,9 %), бутанон-2 (МЭК, Вектон, чист. 99 %), диэтиловый эфир, ч.д.а (КУЗБАССОРГХИМ, чист. 99 %), диметилформамид (ДМФА, Вектон, ХЧ), азобисизобутиронитрил (ДАК, Sigma-Aldrich, чист. 98 %), 1,6-диамингексан (Sigma-Aldrich, чист. 99 %).

Синтез ПГМА проводили в МЭК при 70 °С в течение 24 часов, с концентрацией мономера 1 моль/л. В качестве инициатора использовали ДАК. ПГМА высаживали в холодный диэтиловый эфир, затем сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Методы изготовления сшитых полимерных пленок электролитов. Полимерные пленки готовили путем растворения ПГМА и соли LiPF_6 в массовом процентном соотношении 90/10, 80/20, 70/30 в ДМФА при температуре 80 °С при активном перемешивании. В качестве сшивающего агента использовали бифункциональный амин (1,6-диамингексан) при варьировании соотношения [аминогруппа]:[эпоксигруппа]=1:2÷20. Раствор сшивающего агента готовили в ДМФА отдельно, чтобы не допустить гелеобразования, после чего добавляли его в раствор полимера и соли. Полученную смесь наносили на фторопластовую подложку в атмосфере азота и сушили при температуре 25 °С.

Определение гель-фракции. В качестве объектов исследования использовали квази-ТПЭ на основе исходного ПГМА и с добавками сшивающего агента. Навески полимерных пленок 0,1 г помещали в виалы, добавляли 1 мл диметилформамида и оставляли на 2 часа при перемешивании. Затем в течение 30 минут отстаивали раствор и удаляли растворитель. Оставшийся гель сушили при пониженном давлении до постоянной массы и определяли содержание гель-фракции.

Методы исследования. Анализ содержания остаточного растворителя проводили гравиметрическим методом. После отлива на форму раствор взвешивали для определения точного процентного содержания сухого остатка в начальном растворе. Затем образцы взвешивали через определенное количество времени и определяли остаточное содержание растворителя по формуле (1):

$$Q_{\text{раств.}} = \frac{m_{\text{пл.}} - m_{\text{сух.}}}{m_{\text{пл.}}} \times 100 \quad (1)$$

где Q – остаточное содержание растворителя, масс. %; $m_{\text{пл.}}$ – масса пленки, г; $m_{\text{сух.}}$ – масса сухого остатка, г.

ИК-спектры с поверхности образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 фирмы SIMEX (Россия) в диапазоне от 450 до 4000 см^{-1} с использованием методов однократного нарушенного полного внутреннего отражения и зеркально-диффузного отражения на универсальной приставке НПВО-ЗДО с элементом из селенида цинка и вкладышем ЗДО.

Анализ ионной проводимости твердых полимерных электролитов проводили методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата/гальваностата PS-50 (Россия), оснащенного модулем измерения импеданса FRA2. Для определения проводимости образцы помещали в ячейку между двумя электродами из нержавеющей стали, затем проводили измерения при частотах сканирования от 10 кГц до 10 Гц в диапазоне температур от 25 до 70 °С. Ионную проводимость σ рассчитывали по формуле (2):

$$\sigma = \frac{l}{S \times R} \quad (2)$$

где l – толщина образца, см; S – площадь поперечного сечения ячейки, см^2 ; R – сопротивление, Ом.

Обсуждение результатов

В качестве основы для полимерной матрицы ТПЭ был выбран ПГМА, являющийся аморфным гибкоцепным полимером с большим количеством электроотрицательных атомов кислорода, способных сольватировать соли лития и образовывать полимерно-солевые комплексы. Ранее авторами показано [23], что ТПЭ на основе ПГМА, содержащие 33 масс. % соли LiPF_6 , получают хрупкими и характеризуются низкой ионной проводимостью от $1,5 \times 10^{-6}$ до $9,3 \times 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ в диапазоне температур от 25 до 80 °С. Одним из решений данной проблемы является формирование квази-твердых полимерных электролитов, содержащих небольшое количество остаточного растворителя. Необходимо отметить, что в работе использовали ПГМА с низкой молекулярной массой [24], что затрудняет образование плотной пленки в системе с высоким содержанием низкомолекулярных добавок (остаточный растворитель или соль лития). Это связано с тем, что полимеры с низкой молекулярной массой характеризуются большей подвижностью цепей, что в сочетании с остаточным растворителем и введением в состав повышенного содержания соли лития

(до 50 масс. %) затрудняет формирование полимерной пленки [25].

Для формирования устойчивых пленочных материалов в работе использовали метод химической сшивки с использованием диамина в качестве отверждающего агента при варьировании соотношения [аминогруппа]:[эпоксигруппа]=1:2÷20. На рис. 1 представлены данные ИК-Фурье-спектроскопии в области 600–4000 см⁻¹ для исходных полимерных пленок на основе ПГМА и с добавками сшивающего агента. В спектрах наблюдаются валентные колебания С-Н связей метиленовой и метильной групп в области 2920–2940 см⁻¹ и характерная полоса 1720–1740 см⁻¹ колебаний карбонильной группы. На спектре исходного ПГМА характерны

полосы ассиметричных колебаний эпоксидных циклов в области 902 см⁻¹ и с увеличением содержания диамина в составе композиции характерно уменьшение сигнала эпоксидных групп. В спектрах композиций с соотношением [аминогруппа]:[эпоксигруппа]=1:2 наблюдается отсутствие сигналов оксирановых циклов, свидетельствующих о формировании густосшитого материала. При введении сшивающего агента в состав композиции характерно появление сигналов 1664 см⁻¹, 1562 см⁻¹ и 3324 см⁻¹ первичных и вторичных аминогрупп. В области 3700 см⁻¹ наблюдается появление сигналов, соответствующих свободным гидроксильным группам, образующихся в результате раскрытия эпоксидных циклов.

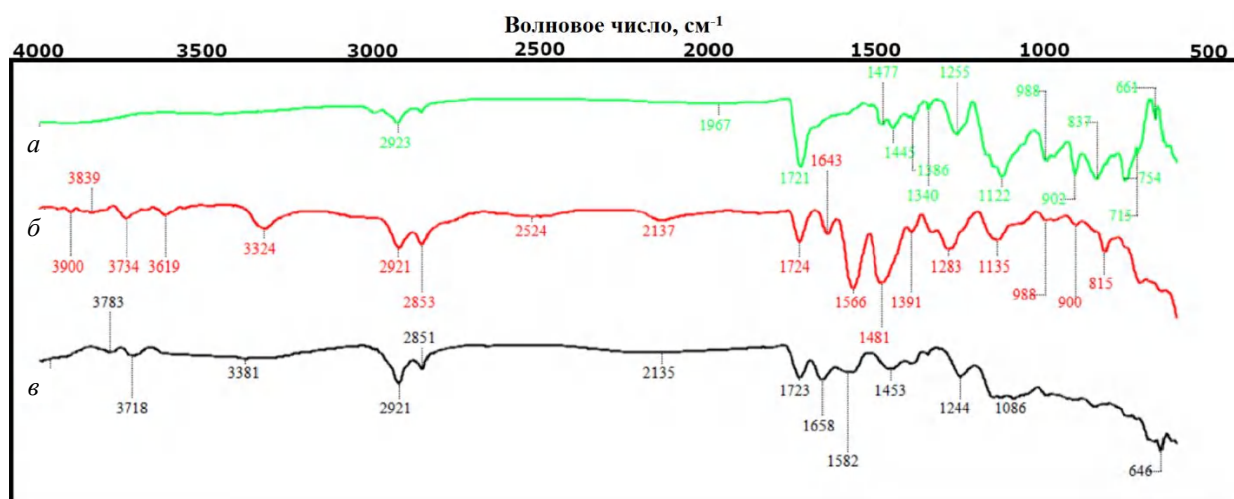


Рис. 1. ИК-спектры поверхности (а) исходной полимерной пленки на основе ПГМА и с добавками сшивающего агента с соотношением [аминогруппа]:[эпоксигруппа], равным: б – 1:10; в – 1:2

Из рис. 2 видно, что увеличение содержания аминогрупп отвердителя в составе композиции более 15 моль. % (соответствует соотношениям [аминогруппа]:[эпоксигруппа]=1:2÷5) приводит к формированию густо сшитых полимерных структур с содержанием гель-фракции более 80 масс. %. Необходимо отметить, что густо сшитые пленки на основе ПГМА являются хрупкими и не способны к удерживанию большого количества растворителя. Таким образом, для дальнейших исследований авторами выбрана композиция на основе ПГМА с добавкой диамина, соответствующей соотношению [аминогруппа]:[эпоксигруппа]=1:10, с содержанием гель-фракции 56 масс. %. По результатам ИК-Фурье-спектроскопии данная композиция характеризуется наличием в составе ком-

плекса электроотрицательных групп: непрореагировавшие эпоксидные циклы, карбонильные, эфирные, гидроксильные, аминогруппы.

Сшитые полимерные цепи образуют жесткую трехмерную матрицу, способную удерживать внутри большое количество низкомолекулярных добавок. При этом сшивающий агент также содержит электроотрицательные атомы азота, способные выступать центрами сольватации ионов лития. Следует отметить, что в результате раскрытия эпоксидной группы при взаимодействии с первичной аминогруппой характерно образование внутримолекулярной системы (рис. 3) из трех атомов кислорода (гидроксильных, эфирных и карбонильных групп) и атома азота, аналогичной координационной системе полиэтиленоксида.

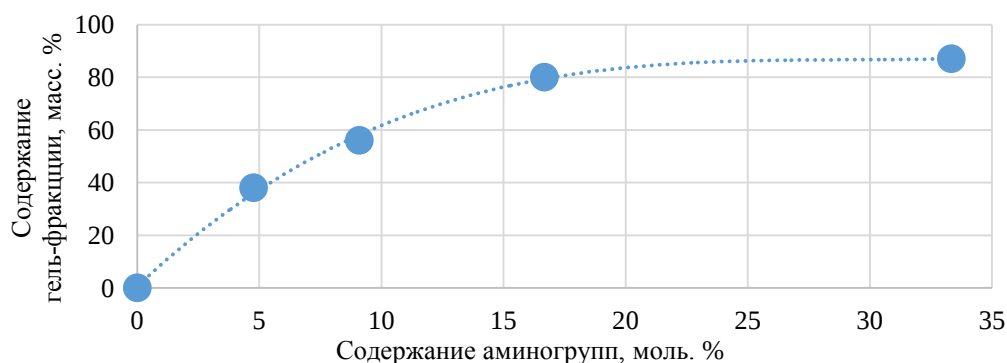


Рис. 2. Содержание гель-фракции в зависимости от мольного количества аминогрупп сшивающего агента по отношению к эпоксидным группам ПГМА в составе композиции

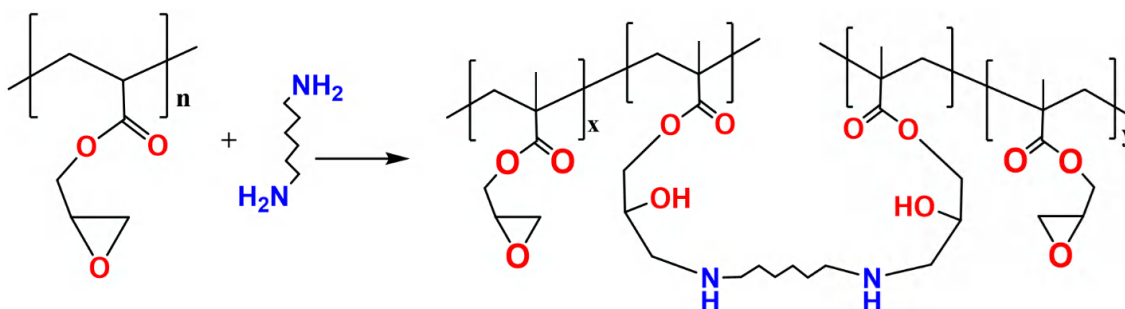


Рис. 3. Схема реакции взаимодействия первичной аминогруппы с эпоксидной группой ПГМА

Как видно из рис. 3, что в результате реакции образуется вторичная аминогруппа, способная к дальнейшему взаимодействию с эпоксидными группами (рис. 4, а) с образованием схожих структур. Необходимо отметить, что

в присутствии солей лития в системе может проходить раскрытие эпоксидного цикла [23] при взаимодействии с гидроксильными группами, образованными в результате реакции окисированных циклов с аминогруппами (рис. 4, б).

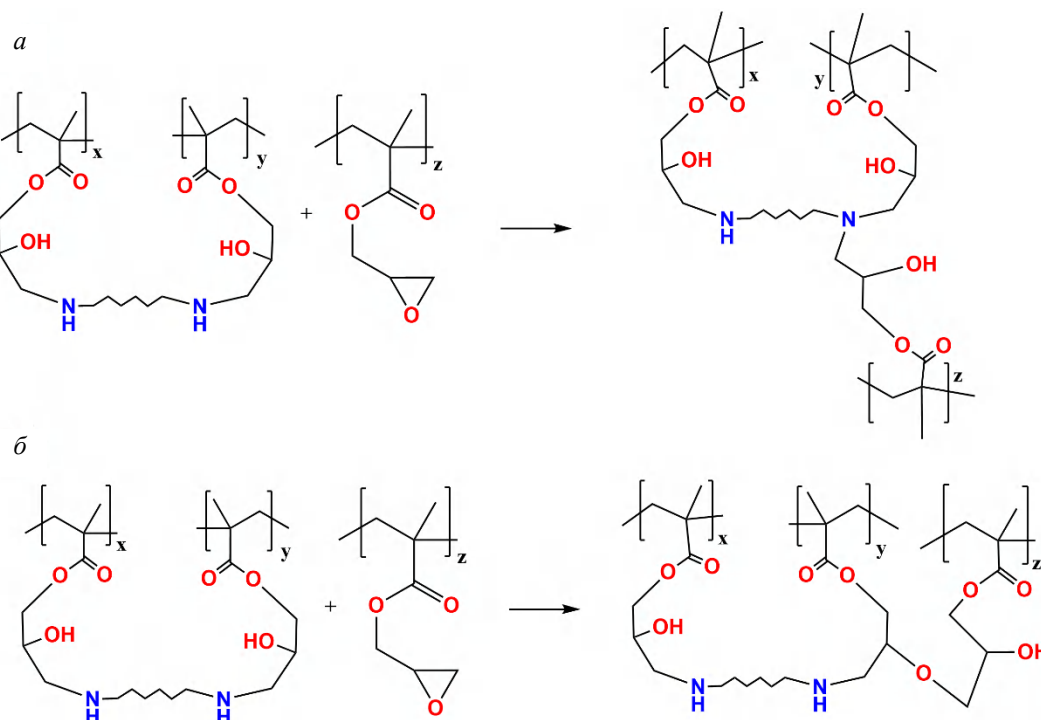


Рис. 4. Схема реакции взаимодействия:

а – вторичной аминогруппы с эпоксидной группой ПГМА; б – гидроксильной группы с эпоксидной группой ПГМА

В работе исследовали составы с содержанием соли от 10 масс. % до 30 масс. %. Использование добавок аминов позволяет сформировать сшитые пленочные материалы на основе ПГМА с добавками соли лития и остаточным раство-

рителем. Сохранение небольшого количества растворителя в составе композиции влияет на ионную проводимость, увеличивая за счет сольватации количество свободных ионов лития в системе [26].

Остаточное содержание растворителя в квази-ТПЭ в зависимости от времени сушки

Время сушки, ч	Содержание растворителя (для композиций с различным содержанием соли), масс. %		
	10 масс. % LiPF_6	20 масс. % LiPF_6	30 масс. % LiPF_6
0	70,0	70,0	70,0
24	47,9	57,2	54,5
48	38,9	47,5	45,4
96	38,8	46,9	45,1
120	35,2	43,7	41,9
168	19,6	30,4	22,5
192	12,5	24,8	17,4

Как видно из таблицы, введение сшивающего агента в состав композиции обеспечивает формирование устойчивых квази-ТПЭ, способных удерживать растворитель. Увеличение содержания соли LiPF_6 в составе композиции до 20 масс. % приводит к замедлению процесса сушки, вероятно, за счет формирования устойчивых сольватных оболочек растворителя. Дальнейшее увеличение количества соли лития

в составе композиции не приводит к заметному увеличению содержания остаточного растворителя. Необходимо отметить, что образцы удалось снять с подложки только после 120 часов сушки с остаточным содержанием растворителя от 35 до 43 масс. %. При большем содержании растворителя образцы представляют ломкие гелеобразные системы.

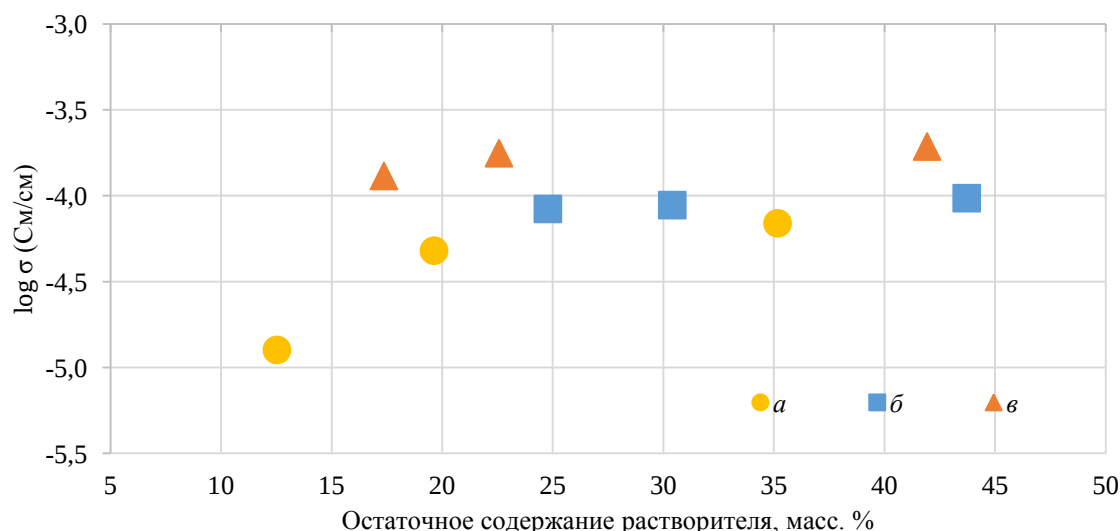


Рис. 5. Зависимость влияния остаточного растворителя на ионную проводимость (при 25 °С) квази-ТПЭ на основе ПГМА с различным содержанием соли лития:
а – 10 масс. %; б – 20 масс. %; в – 30 масс. %

В результате изучения ионной проводимости квази-ТПЭ на основе ПГМА показано (рис. 5), что для образцов с минимальным содержанием соли увеличение содержания остаточного растворителя с 15 до 20 масс. % приво-

дит к росту ионной проводимости в два раза (до $8,4 \times 10^{-5}$ См/см при 25 °С) и выходит на плато. Увеличение содержания соли в составе композиции до 30 масс. % обеспечивает достижение оптимальной комбинации свойств: мак-

симальной проводимости ($1,3 \times 10^{-4}$ См/см при 25 °С) при минимальном содержании остаточного растворителя (17 масс. %).

Применение сшитого ПГМА в качестве полимерной матрицы для квази-ТПЭ позволяет достигнуть ионной проводимости до $1,3 \times 10^{-4}$ См/см при 25 °С, что сравнимо с электролитами на основе таких полимеров, как ПВДФ-ГФП ($8,2 \times 10^{-4}$ См/см) [13], ПАН ($6,1 \times 10^{-4}$ См/см) [18], ПММА (9×10^{-5} См/см) [19] и др.

Выводы

Таким образом, на основе сшитого полиглицидилметакрилата получены квази-твердые полимерные электролиты с высокой ионной проводимостью до $1,3 \times 10^{-4}$ См/см при 25 °С. Использование добавок 1,6-диаминогексана в качестве сшивающего агента обеспечивает формирование устойчивых полимерных композиций, содержащих соль лития и апротонный растворитель. Показано влияние содержания соли лития и остаточного растворителя на ионную проводимость. Введение в состав композиции 30 масс. % соли позволяет достигнуть максимальной ионной проводимости при минимальном содержании остаточного растворителя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Wei, G. et al. Direct recycling of spent Li-ion batteries: Challenges and opportunities toward practical applications // *iScience*. 2023. – Vol. 26, № 9. – P. 107676.
2. Mohammadi, F., Saif M. A comprehensive overview of electric vehicle batteries market // *e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy*, 2023. – Vol. 3. – P. 100127.
3. Mindemark, J. et al. Beyond PEO–Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes // *Prog Polym Sci.* – 2018. – Vol. 81. – P. 114–143.
4. Schmuck, R. et al. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries // *Nat Energy*. – 2018. – Vol. 3, № 4. – P. 267–278.
5. Mu, J. et al. Solid-state polymer electrolytes in lithium batteries: latest progress and perspective // *Polym Chem.* – 2024. – Vol. 15, № 6. – P. 473–499.
6. Wang, H. et al. Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries // *Energy Storage Mater.* – 2020. – Vol. 33. – P. 188–215.
7. Li, G., Monroe C.W. Dendrite nucleation in lithium-conductive ceramics // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21, № 36. – P. 20354–20359.
8. Liu, H. et al. Controlling Dendrite Growth in Solid-State Electrolytes // *ACS Energy Lett.* – 2020. – Vol. 5, № 3. – P. 833–843.
9. Xiong, Z. et al. 4.2V polymer all-solid-state lithium batteries enabled by high-concentration PEO solid electrolytes // *Energy Storage Mater.* – 2023. – Vol. 57. – P. 171–179.
10. Yang, L. et al. PEO/Li₂ZrO₃ composite electrolyte for solid-state rechargeable lithium battery // *J Energy Storage*. – 2023. – Vol. 65. – P. 107283.
11. Halder, B. et al. Review on composite polymer electrolyte using PVDF-HFP for solid-state lithium-ion battery // *Mater Today Chem.* – 2024. – Vol. 36. – P. 101926.
12. Zhu, L. et al. Multi-component solid PVDF-HFP/PPC/LLTO-nanorods composite electrolyte enabling advanced solid-state lithium metal batteries // *Electrochim Acta.* – 2022. – Vol. 435. – P. 141384.
13. Yadav, P. et al. Development of composite solid polymer electrolyte for solid-state lithium battery: Incorporating LLZTO in PVDF-HFP/LiTFSI // *Solid State Ion.* – 2023. – Vol. 399. – P. 116308.
14. Wang, H. et al. Multistage channel PVDF-HFP pregnant ZIF-8@SiO₂ quasi-solid electrolyte for lithium-metal batteries // *J Power Sources*. – 2024. – Vol. 599. – P. 234167.
15. Liu, C. et al. Polyacrylonitrile-based electrolytes: How processing and residual solvent affect ion transport and stability // *J Power Sources*. – 2022. – Vol. 527. – P. 231165.
16. Yoon, H.-K., Chung W.-S., Jo N.-J. Study on ionic transport mechanism and interactions between salt and polymer chain in PAN based solid polymer electrolytes containing LiCF₃SO₃ // *Electrochim Acta.* – 2004. – Vol. 50, № 2–3. – P. 289–293.
17. Gurunathan, K., Amalnerkar D.P., Trivedi D.C. Synthesis and characterization of conducting polymer composite (PAN/TiO₂) for cathode material in rechargeable battery // *Mater Lett.* – 2003. – Vol. 57, № 9–10. – P. 1642–1648.
18. Huang, Z.-H. et al. A lithium solid electrolyte of acrylonitrile copolymer with thiocarbonate moiety and its potential battery application // *Electrochim Acta.* – 2021. – Vol. 365. – P. 137357.
19. Shukla, N., Thakur A.K. Role of salt concentration on conductivity optimization and structural phase separation in a solid polymer electrolyte based on PMMA-LiClO₄ // *Ionics (Kiel)*. – 2009. – Vol. 15, № 3. – P. 357–367.
20. Tamilarasan, P., Ramaprabhu S. Stretchable supercapacitors based on highly stretchable ionic liquid incorporated polymer electrolyte // *Mater Chem Phys.* – 2014. – Vol. 148, № 1. – P. 48–56.
21. Gao, S. et al. Fiber-reinforced quasi-solid polymer electrolytes enabling stable Li-metal batteries // *Mater Adv.* – 2023. – Vol. 4, № 16. – P. 3452–3460.
22. Liu, X., Jia H., Li H. Flame-retarding quasi-solid polymer electrolytes for high-safety lithium metal batteries // *Energy Storage Mater.* – 2024. – Vol. 67. – P. 103263.
23. Твёрдые полимерные электролиты на основе реакционноспособных сополимеров глицидилметакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата / Климов В. В., Кубарьков А. В., Коляганова О. В., Брюзгин Е. В., Бабкин А. В., Навроцкий А. В., Сергеев В. Г., Новаков И. А., Антипов Е. В. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 2023. – Т. 65, № 2. – С. 95–103.
24. Bryuzgin, E. et al. The Superhydrophobic State Stability of Coatings Based on Copolymers of Glycidyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates on Cotton Fabric Surface // *Fibers and Polymers*. – 2020. – Vol. 21, № 5. – P. 1032–1038.
25. Soleimani, M. et al. Effect of molecular weight distribution on polymer diffusion during film formation of two-component high-/low-molecular weight latex particles // *Polymer (Guildf)*. – 2012. – Vol. 53, № 13. – P. 2652–2663.
26. Ponnuchamy, V., Mossa S., Skarmoutsos I. Solvent and Salt Effect on Lithium Ion Solvation and Contact Ion Pair Formation in Organic Carbonates: A Quantum Chemical Perspective // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2018. – Vol. 122, № 45. – P. 25930–25939.

REFERENCES

1. Wei G. et al. Direct recycling of spent Li-ion batteries: Challenges and opportunities toward practical applications // *iScience*. 2023. Vol. 26, № 9. P. 107676.
2. Mohammadi F., Saif M. A comprehensive overview of electric vehicle batteries market // *e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy*. 2023. Vol. 3. P. 100127.
3. Mindemark J. et al. Beyond PEO—Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes // *Prog Polym Sci*. 2018. Vol. 81. P. 114–143.
4. Schmuch R. et al. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries // *Nat Energy*. 2018. Vol. 3, № 4. P. 267–278.
5. Mu J. et al. Solid-state polymer electrolytes in lithium batteries: latest progress and perspective // *Polym Chem*. 2024. Vol. 15, № 6. P. 473–499.
6. Wang H. et al. Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries // *Energy Storage Mater*. 2020. Vol. 33. P. 188–215.
7. Li G., Monroe C.W. Dendrite nucleation in lithium-conductive ceramics // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21, № 36. P. 20354–20359.
8. Liu H. et al. Controlling Dendrite Growth in Solid-State Electrolytes // *ACS Energy Lett*. 2020. Vol. 5, № 3. P. 833–843.
9. Xiong Z. et al. 4.2V polymer all-solid-state lithium batteries enabled by high-concentration PEO solid electrolytes // *Energy Storage Mater*. 2023. Vol. 57. P. 171–179.
10. Yang L. et al. PEO/Li₂ZrO₃ composite electrolyte for solid-state rechargeable lithium battery // *J Energy Storage*. 2023. Vol. 65. P. 107283.
11. Halder B. et al. Review on composite polymer electrolyte using PVDF-HFP for solid-state lithium-ion battery // *Mater Today Chem*. 2024. Vol. 36. P. 101926.
12. Zhu L. et al. Multi-component solid PVDF-HFP/PPC/LLTO-nanorods composite electrolyte enabling advanced solid-state lithium metal batteries // *Electrochim Acta*. 2022. Vol. 435. P. 141384.
13. Yadav P. et al. Development of composite solid polymer electrolyte for solid-state lithium battery: Incorporating LLZTO in PVDF-HFP/LiTFSI // *Solid State Ion*. 2023. Vol. 399. P. 116308.
14. Wang H. et al. Multistage channel PVDF-HFP pregnant ZIF-8@SiO₂ quasi-solid electrolyte for lithium-metal batteries // *J Power Sources*. 2024. Vol. 599. P. 234167.
15. Liu C. et al. Polyacrylonitrile-based electrolytes: How processing and residual solvent affect ion transport and stability // *J Power Sources*. 2022. Vol. 527. P. 231165.
16. Yoon H.-K., Chung W.-S., Jo N.-J. Study on ionic transport mechanism and interactions between salt and polymer chain in PAN based solid polymer electrolytes containing LiCF₃SO₃ // *Electrochim Acta*. 2004. Vol. 50, № 2–3. P. 289–293.
17. Gurunathan K., Amalnerkar D.P., Trivedi D.C. Synthesis and characterization of conducting polymer composite (PAN/TiO₂) for cathode material in rechargeable battery // *Mater Lett*. 2003. Vol. 57, № 9–10. P. 1642–1648.
18. Huang Z.-H. et al. A lithium solid electrolyte of acrylonitrile copolymer with thiocarbonate moiety and its potential battery application // *Electrochim Acta*. 2021. Vol. 365. P. 137357.
19. Shukla N., Thakur A.K. Role of salt concentration on conductivity optimization and structural phase separation in a solid polymer electrolyte based on PMMA-LiClO₄ // *Ionics (Kiel)*. 2009. Vol. 15, № 3. P. 357–367.
20. Tamilarasan P., Ramaprabhu S. Stretchable supercapacitors based on highly stretchable ionic liquid incorporated polymer electrolyte // *Mater Chem Phys*. 2014. Vol. 148, № 1. P. 48–56.
21. Gao S. et al. Fiber-reinforced quasi-solid polymer electrolytes enabling stable Li-metal batteries // *Mater Adv*. 2023. Vol. 4, № 16. P. 3452–3460.
22. Liu X., Jia H., Li H. Flame-retarding quasi-solid polymer electrolytes for high-safety lithium metal batteries // *Energy Storage Mater*. 2024. Vol. 67. P. 103263.
23. Klimov V. V. et al. Solid Polymer Electrolytes Based on Reactive Copolymers of Glycidyl Methacrylate with 2-Hydroxyethyl Methacrylate // *Polymer Science, Series A*. 2023. Vol. 65, № 2. P. 128–136.
24. Bryuzgin E. et al. The Superhydrophobic State Stability of Coatings Based on Copolymers of Glycidyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates on Cotton Fabric Surface // *Fibers and Polymers*. 2020. Vol. 21, № 5. P. 1032–1038.
25. Soleimani M. et al. Effect of molecular weight distribution on polymer diffusion during film formation of two-component high-/low-molecular weight latex particles // *Polymer (Guildf)*. 2012. Vol. 53, № 13. P. 2652–2663.
26. Ponnuchamy V., Mossa S., Skarmoutsos I. Solvent and Salt Effect on Lithium Ion Solvation and Contact Ion Pair Formation in Organic Carbonates: A Quantum Chemical Perspective // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018. Vol. 122, № 45. P. 25930–25939.

**A. R. Revenkov, I. D. Ivanov, V. V. Klimov, O. V. Kolyaganova
E. V. Bryuzgin, A. N. Gaidadin, A. V. Navrotskiy, I. A. Novakov**

STUDY OF IONIC CONDUCTIVITY OF QUASI-SOLID POLYMER ELECTROLYTES BASED ON CROSS-LINKED POLYGLYCIDYL METHACRYLATE

Volgograd State Technical University

Abstract. The work demonstrates the preparation of quasi-solid polymer electrolytes based on cross-linked polyglycidyl methacrylate. The required amount of cross-linking agent for the formation of a quasi-solid-state electrolyte (quasi-SPE) based on polyglycidyl methacrylate has been identified. The influence of the residual solvent content and the amount of salt in the composition on the ionic conductivity of the obtained polymer films has been studied. It was found that at the lithium salt content of 30 wt.% the ionic conductivity value reaches 1.3×10^{-4} Cm/cm at room temperature.

Keywords: polyglycidyl methacrylate, solid polymer electrolytes, ionic conductivity, lithium-polymer batteries.