

УДК 541.136.3 +544.6.018.47-036.5

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-98-104

К.Ш. Рабаданов¹, М.М. Гафуров¹, М.А. Ахмедов^{1, 2}, Н.С. Шабанов^{1, 2}, С.И. Сулейманов^{1, 2}, А.Б. Исаев²

Электропроводность полимерного электролита ПВС-ПТК-LiClO₄

¹ Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН; Россия, 367032, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45; rksh83@mail.ru

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; shabanov.nabi@yandex.ru

В последнее время увеличился объем научных исследований полимерных электролитов. Данный интерес обусловлен тем, что литий-ион-полимерные электролиты позволяют создавать безопасные твердотельные устройства любой формы и любого размера с высокими показателями удельной энергии. Основным недостатком полимерных электролитов является их низкая ионная проводимость при температуре 20 °С и ниже. Данное явление обусловлено увеличением кристалличности, поскольку локальная релаксация и сегментарное движение полимерной цепи, допускающее транспорт ионов Li⁺, возможно только в аморфном состоянии. На сегодняшний день уже применяют подходы, связанные с включением инертных наполнителей на основе оксидов TiO₂, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ и пластификаторов на основе апротонных, полярных, высококипящих растворителей в полимерную матрицу. Пластификация является одним из традиционных способов снижения кристалличности и увеличения содержания аморфной фазы в полимерных электролитах. Среди исследованных ранее наполнителей материалы на основе диоксида титана являются наиболее оптимальными в качестве добавки для увеличения ионной проводимости. В данной работе представлен новый метод получения полимерного электролита на основе поливинилового спирта (ПВС) с использованием пероксотитанового комплекса (ПТК) в качестве наполнителя и диметилсульфоксида (ДМСО) в качестве пластифицирующего агента. Электрометрические исследования с помощью импедансной спектроскопии позволили определить объемное удельное сопротивление электролита, которое составило 9,3 кОм/см при комнатной температуре. Увеличение температуры электролита приводит к снижению сопротивления до 0,7 кОм/см при 100 °С. Характер увеличения электропроводности полимерного электролита свидетельствует о наличии двух механизмов проводимости в объеме полимерной матрицы, подробное описание которых дается в работе.

Ключевые слова: *полимерный электролит, поливиниловый спирт, пероксотитановый комплекс, импеданс, электропроводность, энергия активации.*

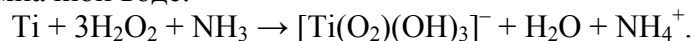
Введение

Растущий спрос на литий-ионные батареи, применяемые в различных приложениях, начиная с мобильных телефонов и электрооптических устройств и заканчивая гибридными электромобилями, порождает большой интерес исследователей к разработке ионопроводящих твердых электролитов [1–6]. Для повышения срока службы и термической стабильности литий-ионных батарей производители все чаще приходят к необходимости замены жидких полимерных электролитов на твердые, которые отличаются рядом преимуществ, такими как отсутствие утечки электролита, малый вес, гибкая геометрия, простота изготовления рулонов и повышенная безопасность [6]. Полимерные электролиты на основе высокомолекулярного полиэтиленоксида (ПЭО), содержащие

соли лития, представляют особый интерес благодаря образованию литийполимерных комплексов с высокой подвижностью ионов лития [7–13]. Так, для систем ПЭО–LiX (X = ClO₄⁻, CF₃SO₃⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ и т. д.) опубликовано большое количество работ, в которых подробно исследованы электрические, термические и оптические свойства электролитов [14–19]. Однако основным недостатком ПЭО является его тенденция к кристаллизации при температуре окружающей среды, что приводит к низкой ионной проводимости [20, 21], поскольку локальная релаксация и сегментарное движение полимерной цепи, допускающая транспорт ионов Li⁺, возможны только в аморфном состоянии. Для снижения кристалличности полимерно-солевых комплексов на основе ПВС применяют такие подходы, как включение инертных наполнителей на основе оксидов TiO₂, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ и пластификаторов в виде апротонных, полярных, высококипящих растворителей в полимерную матрицу. Пластификация является одним из традиционных способов снижения кристалличности и увеличения содержания аморфной фазы в полимерных электролитах. Среди исследованных ранее наполнителей материалы на основе диоксида титана являются наиболее оптимальными в качестве добавки для увеличения ионной проводимости [14, 19].

В данной работе представлены результаты исследования влияния пероксотитанового комплекса (ПТК) в качестве наполнителя и диметилсульфоксида (ДМСО) в качестве пластификатора на электрические свойства полимерного электролита ПВС–LiClO₄.

Пероксотитановый комплекс представляет собой продукт реакции титана с перекисью водорода в аммиачной воде:



При высушивании происходят димеризация с образованием олигомеров и самоконденсация комплекса в виде желтой гелеобразной массы [22, 23]. Использование подобных соединений позволит добиться равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице ПВС путем получения гомогенного раствора с последующей конденсацией олигомеров пероксотитанового комплекса в матрице полиэтиленоксида.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов. Получение полимерного электролита проводилось в три этапа:

– в стакан объемом 100 мл к 1 г порошкообразного титана приливали 10 мл аммиака и 50 мл 30 % перекиси водорода. Состав выдерживали при 5 °С в течение 12 ч. В результате образовывался раствор пероксотитанового комплекса с ярко-желтым окрасом;

– в стакане объемом 50 мл готовили раствор полиэтиленоксида (6000) в диметилсульфоксиде путем растворения 5 г ПВС в 30 мл ДМСО. К полученному раствору прибавляли 0,01 г LiClO₄ и тщательно перемешивали раствор до образования гомогенной массы;

– полученные растворы приливали в общую емкость и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 2 часов, в результате чего образовывался густой композиционный раствор конденсированного ПТК в ПВС.

Далее раствор приливали в цилиндрическую форму диаметром 12 мм на высоту 7 мм и последовательно сушили при атмосферном давлении под вакуумом при температуре 90 °С. Полученные таким образом таблетки с предварительно нанесенной на параллельные плоскости серебряной пастой подвергались электрометрическому исследованию с помощью RLC-измерителя в частотном диапазоне от 25 Гц до 1 МГц при напряжении 1 В.

Методы исследования

Измерение электропроводности и импеданса были проведены с помощью RLC-измерителя Е7-20 (МНИПИ, Беларусь) при температуре 25 °С на серебряных электродах диаметром 0,6 см, расположенных на расстоянии друг от друга 0,11 см.

Значение удельной электрической проводимости (σ , См/см) определено по формуле [24]:

$$\sigma = \frac{k}{R} = \frac{l}{S \cdot R}, \quad (1)$$

где k – постоянная ячейки, см⁻¹; l – расстояние между электродами, см; R – сопротивление, Ом; S – площадь электрода, см².

В данной работе для описания температурной зависимости удельной электропроводности электролитов были рассчитаны энергии активации (E_{σ}).

Стоит отметить, что энергия активации удельной электропроводности для водных растворов в зависимости от температуры описывается уравнением Аррениуса [24]:

$$\sigma = A \cdot \exp(-E_{\sigma} / RT), \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

Значения энергии активации экспериментально определяют из графических данных, построенных в координатах $\lg \sigma - 1000/T$ по тангенсу угла наклона прямой.

Значение мнимого сопротивления (Z'') было рассчитано из активного сопротивления (Z') по уравнению [17]:

$$\operatorname{tg} \delta = Z' / Z'', \quad (3)$$

где δ – угол потерь, изменяющийся от + 90° до – 90°.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты импедансной спектроскопии при комнатной температуре. Как видно из рисунка, годограф представлен двумя минимумами при частотах 100 кГц (слева) и 700 Гц (справа), отражающими процесс переноса заряда на различных участках полимерного электролита.

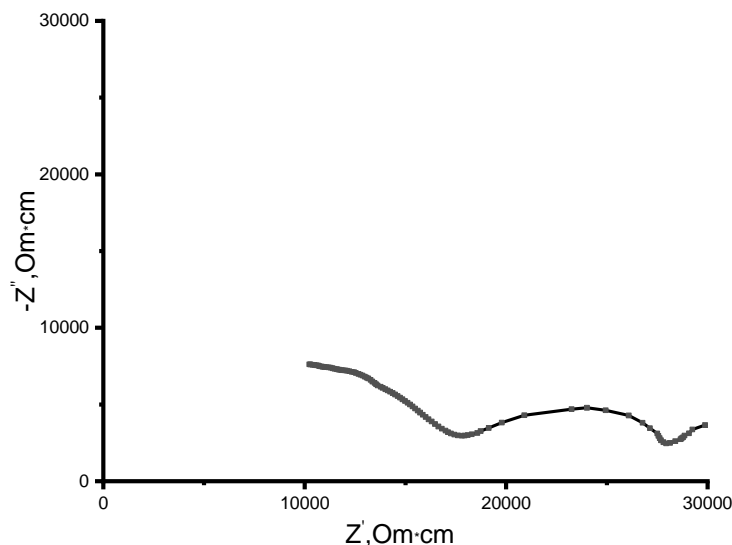


Рис. 1. Годограф импеданса системы ПВС-ПТК-LiClO₄ при температуре 20 °С

Если предположить, что неоднородная полимерная матрица состоит из областей с меньшей и большей ионной проводимостью, обусловленной структурными особенностями полимерных материалов, то можно описать следующие физические процессы, протекающие в электролитической ячейке. При сверхвысоких частотах (выше 1 МГц) ионы лития совершают лишь локальные колебания, не встречая на своем пути заметного сопротивления. Уменьшение частоты приводит к миграции носителей заряда, которые на границах с неоднородностью образуют двойной диэлектрический слой, проявляющийся максимумом полуокружности в высокочастотной области. Дальнейшее уменьшение частоты увеличивает длину миграции ионов, которая выходит за рамки локальной неоднородности и проявляется на импедансной зависимости как первый минимум при частоте 100 кГц, отражающий процессы переноса заряда сквозь неоднородную ион-проводящую систему. Поскольку в переносе заряда участвуют не только катионы лития, но и перхлорат-анионы, то полуокружность в диапазоне 100 кГц – 700 Гц может быть следствием поляризации анионов на электродах, сопровождающейся ионизацией атомов серебра и процессом миграции образовавшихся катионов в полимерный электролит, отраженный на рисунке минимумом при частоте 700 Гц. Таким образом, процессы в электролитической ячейке включают в себя перенос заряда в объеме электролита с конечным удельным сопротивлением 9,3 кОм·см и диффузией ионизированных перхлорат-анионом атомов серебра в объем электролита.

На рис. 2 приведены годографы импеданса системы ПВС-ПТК-LiClO₄ в зависимости от температуры в логарифмической шкале.

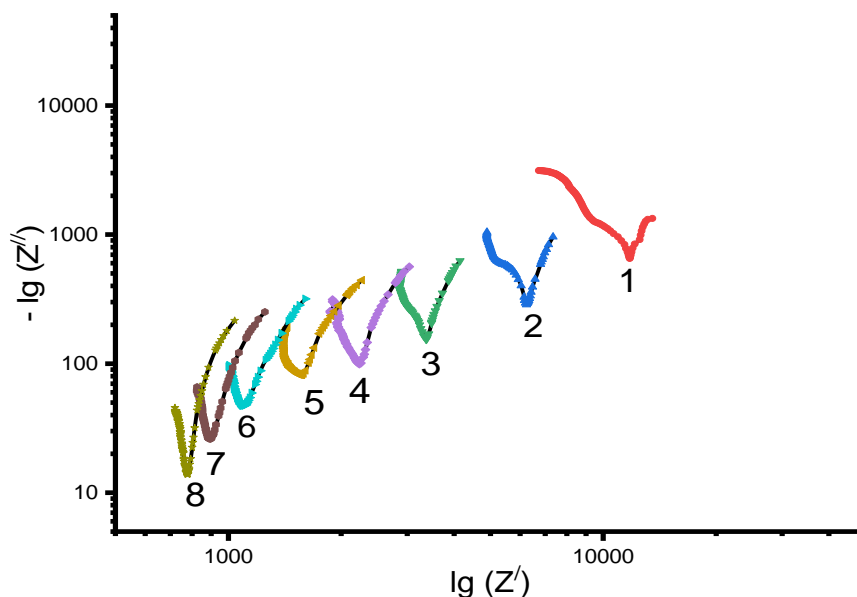


Рис. 2. Годографы импеданса системы ПВС-ПТК-LiClO₄ в зависимости от температуры, °С: 20 (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5); 70 (6); 80 (7); 90 (8)

Как видно из этого рисунка, увеличение температуры от 20 до 90 °С приводит к снижению сопротивления образцов от 9,3 до 0,7 кОм. Если представить полученную зависимость в координатах $\lg \sigma - 1000/T$, то можно получить ломаную кривую с двумя прямолинейными участками, представленными на рис. 3.

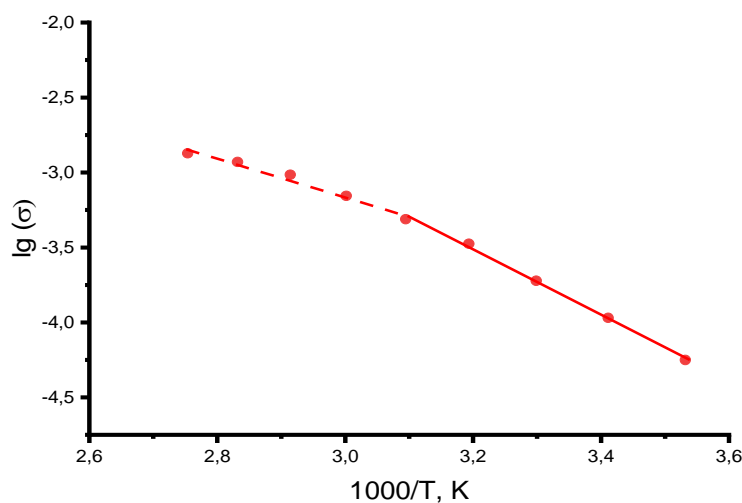


Рис. 3. Зависимость логарифма ионной проводимости от обратной температуры в системе ПВС-ПТК-LiClO₄

Наличие двух прямолинейных участков свидетельствует о реализации двух механизмов ионной проводимости в различных температурных интервалах. Участок низкотемпературной области отражает процессы перескока ионов лития от одного участка полимерной макромолекулы к другому с энергией активации 41 кДж/моль. Данный механизм возможен благодаря наличию в полимерной макромолекуле ПВС-кислородных мостиков, которые, выступая в качестве потенциальной ямы при наличии соответствующей энергии, обеспечивают передвижение ионов лития вдоль полимерной цепи. С увеличением температуры макромолекулы полимерной матрицы приобретают все большую подвижность, в результате чего наряду с первым механизмом проводимости возникает возможность транспорта ионов за счет амплитудных колебаний макромолекулы ПВС, который характеризуется передачей ионов от одного участка полимерной матрицы к другому. При данном механизме энергия активации ионного тока снижается до 24 кДж/моль, что ожидаемо, поскольку основной энергетический вклад в процесс миграции ионов вносят тепловые колебания ионопроводящей среды.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

Литература

1. Elamin K., Shojaatalthosseini M., Danyliv O., Martinelli A., Swenson J. Conduction mechanism in polymeric membranes based on PEO or PVdF-HFP and containing a piperidinium ionic liquid // *Electrochim. Acta.* – 2019. – V. 299. – P. 979–986.
2. Thanh D.V., Nguyen H.N., Nguyen T.T., and etc. Le Sodium ion conducting gel polymer electrolyte using poly(vinylidene fluoride hexafluoropropylene) // *Materials Science and Engineering: B.* – 2019. – V. 241. – P. 27–35.
3. Arya A., Sharma A.L. Tailoring of the structural, morphological, electrochemical, and dielectric properties of solid polymer electrolyte // *Ionics.* – 2019. – V. 25. – P. 1617–1632.
4. Ibanez J.G., Rincón M.E., Gutierrez-Granados S., Chahma M., and etc. Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical–Chiral Sensors // *Chem. Rev.* – 2018. – V. 118. – P. 4731–4816.

5. Taylor K., Bahar M.G., Sean B. and Haleh A. In situ study of strain-dependent ion conductivity of stretchable polyethylene oxide electrolyte // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6, № 20128. – P. 1–9.
6. Croce F., Sacchetti S., Scrosati B. Advanced, lithium batteries based on high-performance composite polymer electrolytes // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 162. – P. 685–689.
7. Pritam A., Arya, A., Sharma, A.L. Dielectric relaxations and transport properties parameter analysis of novel blended solid polymer electrolyte for sodium-ion rechargeable batteries // *Journal of Materials Science*. – 2019. – V. 54. – P. 7131–7155.
8. Mindemark J., Lacey M.J., Bowden T., Brandell D. Beyond PEO-Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes // *Progress in Polymer Science*. – 2018. – V. 81. – P. 114–143.
9. Wang S.-H., Lin Y.-Y., Teng C.-Y., Chen Y.-M., and etc. Immobilization of Anions on Polymer Matrices for Gel Electrolytes with High Conductivity and Stability in Lithium Ion Batteries // *ACS Applied Materials Interfaces*. – 2016. – V. 23. – P. 14776–14787.
10. Rathika R., Padmaraj O., Suthanthiraraj S.A. Electrical conductivity and dielectric relaxation behaviour of PEO/PVdF-based solid polymer blend electrolytes for zinc battery applications // *Ionics*. – 2017. – V. 24. – P. 243–255.
11. Stephan M.A., Nahm K.S. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries // *Polymer (Guildf)*. – 2006. – V. 47. – P. 5952–5964.
12. Ahmad Sh. Saxena T.K., Ahmad Sharif, Agnihotry S.A. The effect of nanosized TiO₂ addition on poly(methylmethacrylate) based polymer electrolytes // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 159. – P. 205–209.
13. Lin C.W. Hung C.L., Venkateswarlu M., Hwang B.J. Influence of TiO₂ nanoparticles on the transport properties of composite polymer electrolyte for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. – 2005. – V. 146. – P. 397–401.
14. Croce F., Appetecchi G.B., Persi L., Scrosati B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries // *Nature*. – 1998. – V. 394. – P. 456–458.
15. Liu Y., Lee J.Y., Hong L. Morphology, Crystallinity, and etc. Electrochemical Properties of In Situ Formed Poly(ethylene oxide)/TiO₂ Nanocomposite Polymer Electrolytes // *J. Appl. Polym. Sci*. – 2003. – V. 89. – P. 2815–2822.
16. Suthanthiraraj A.S., Johnsi, M. Nanocomposite polymer electrolytes // *Ionics*. – 2016. – V. 23. – P. 2531–2542.
17. Pitawala H.M.J.C., Dissanayake M.A.K.L., Seneviratne V.A., and etc. Effect of plasticizers (EC or PC) on the ionic conductivity and thermal properties of the (PEO) 9LiTf: Al₂O₃ nanocomposite polymer electrolyte system // *J. Solid State Electrochem*. – 2008. – V. 12. – P. 783–789.
18. Kim Y.W., Lee W., Choi B.K. Relation between glass transition and melting of PEO-salt complexes // *Electrochim. Acta*. – 2000. – V. 45. – P. 1473–1477.
19. Chung S.H., Wang Y., Persi L., Croce F., Greenbaum S.G., Scrosa B., Plichta E. Enhancement of ion transport in polymer electrolytes by addition of nanoscale inorganic oxides // *J. Power Sources*. – 2002. – V. 97–98. – P. 644–648.
20. Pitawala H.M.J.C., Dissanayake M.A.K.L., Seneviratne V.A. Combined effect of Al₂O₃ nano-fillers and EC plasticizer on ionic conductivity enhancement in the solid polymer electrolyte (PEO)9LiTf // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – P. 885–888.
21. Syzdek J., Armand M., Marcinek M., Zalewska A., Zukowska G., Wieczorek W. Detailed studies on the fillers modification and their influence on composite, poly(oxyethylene)-based polymeric electrolytes // *Electrochim. Acta*. – 2010. – V. 55. – P. 1314–1322.

22. Schwarzenbach G., Muehlebach J., Mueller K. Peroxo complexes of titanium // Inorg. Chem. – 1970. – V. 9. – P. 2381–2390.

23. Shabanov N.S., Asvarov A.Sh., Chiolerio A., Rabadanov K.Sh., Isaev A.B., Orudzhev F.F., Makhmudov S.Sh. Peroxy-Titanium Complex-based inks for low temperature compliant anatase thin films // J. Colloid Interface Sci. – 2017. – V. 498. – P. 306–312.

24. Буянова Е.С., Емельянова Ю.В. Импедансная спектроскопия электролитических материалов: учебное пособие для вузов. – Екатеринбург: УрГУ, 2008. – 70 с.

Поступила в редакцию 30 апреля 2019 г.

UDC 541.136.3 +544.6.018.47-036.5

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-98-104

Conductivity of the PVA-PTC-LiClO₄ polymer electrolyte

*K.Sh. Rabadanov¹, M.M. Gafurov¹, M.A. Akhmedov^{1,2}, N.S. Shabanov^{1,2},
S.I. Suleimanov^{1,2}, A.B. Isaev²*

¹ Analytical Center for Collective Use of the Dagestan Scientific Center RAS; Russia, 367032, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45; rksh83@mail.ru

² Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; shabanov.nabi@yandex.ru

The number of scientific studies of polymer electrolytes has increased which is due to the fact that lithium-ion polymer electrolytes allow creating safe solid-state devices of any shape and size with high specific energy values during the production of lithium batteries. The main disadvantage of polymer electrolytes is their low ionic conductivity at temperatures below 20 °C. This phenomenon is due to an increase in crystallinity, since local relaxation and segmental movement of the polymer chain, allowing transport of Li⁺ ions, is possible only in amorphous state. To date, approaches involving inclusion of inert fillers based on TiO₂, SiO₂, ZrO₂ and Al₂O₃ and plasticizers in the form of aprotic, polar, high-boiling solvents into a polymeric matrix have been used. Plasticization is one of the traditional methods of reducing crystallinity and increasing the amorphous phase content in polymer electrolytes. Among previously studied fillers, the materials based on titanium dioxide are the most optimal additives to increase ionic conductivity. This paper presents a new method for producing a polymer electrolyte based on polyvinyl alcohol (PVA) using peroxotitanium complex (PTC) as a filler and dimethyl sulfoxide (DMSO) as a plasticizing agent. Electrometric studies by impedance spectroscopy made it possible to determine the electrolyte volume resistivity, which was 9.3 kΩ/cm at room temperature. An increase in the electrolyte temperature led to a decrease in resistance to 0.7 kΩ/cm at 100 °C. The nature of the increase in electrical conductivity of the polymer electrolyte indicates the presence in the volume of the polymer matrix of two conduction mechanisms, which are described in detail in the paper.

Keywords: *polymer electrolyte, polyvinyl alcohol, peroxotitanium complex, impedance, electrical conductivity, activation energy.*

Received 30 April, 2019