

УДК 541.136.3 +544.6.018.47-036.5

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-94-101

М.М. Гафуров¹, Н.С. Шабанов^{1,2}, М.А. Ахмедов¹, К.Ш. Рабаданов¹,
С.И. Сулейманов^{1,2}, А.Б. Исаев²

Полимерный электролит на основе сульфированного лигнина

¹ Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН; Россия, 367032, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45; malik52@mail.ru;

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367032, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; shabanov.nabi@yandex.ru

В настоящее время лигнин является одним из видов побочного продукта в процессах многотоннажного производства целлюлозной массы. Он состоит из 9-углеродных фенолпропановых звеньев, связанных между собой различными типами связей (алкил-арильные, алкил-алкильные и арил-ариловые эфирные связи). Как природный биополимер лигнин более предпочтителен в качестве материала, применяемого в химических источниках тока, благодаря доступности, дешевизне и технологической простоте в использовании. Однако ежегодно во всем мире производится около 50 млн тонн лигнина, но используется менее 10 %. Поэтому проведение обширных исследований для поиска устойчивого применения лигнина является актуальным научным направлением. Соответственно конечная задача, стоящая перед экологически чистой энергетикой, заключается в достижении баланса между снижением затрат, превосходными эксплуатационными характеристиками устройств и использованием экологически чистых материалов.

Настоящие исследования связаны с изучением природного биополимера лигнина в качестве твердого электролита для ЛИБ и расширением применения многотоннажного отхода в области накопителей энергии. В работе представлен новый метод получения полимерного электролита на основе лигнина. Электрометрические исследования с помощью импедансной спектроскопии позволили определить объемное удельное сопротивление электролита, которое составило 1,83 МОм·см при комнатной температуре. Увеличение температуры электролита приводит к снижению сопротивления до 12,34 кОм·см при 80 °С. Характер увеличения электропроводности полимерного электролита свидетельствует о наличии одного механизма проводимости в объеме полимерной матрицы, описание которой изложено в работе.

Ключевые слова: полимерный электролит, лигнин, импеданс, электропроводность, энергия активации.

Введение

В последние десятилетия наблюдается интерес к системам хранения "чистой" энергии для удовлетворения растущих потребностей в использовании прерывистых, возобновляемых источников энергии, таких, как ветер, солнечная энергия и морские волны [1–3]. Перезаряжаемая литий-ионная батарея (ЛИБ) считается одним из важных устройств накопления энергии за счет высокого выходного напряжения, большой удельной емкости и более длительного срока службы, чем в альтернативных устройствах [4–7]. Литий-ионные батареи состоят из четырех основных компонентов, таких, как положительный и отрицательный электрод, разделительная мембрана и жидкий

электролит. Использование жидкого электролита в устройствах хранения вызывает серьезные проблемы, включающие утечку растворителя, пожаро- и взрывоопасность.

Для решения этих проблем и повышения стабильности ЛИБ были созданы твердые и псевдожидкие электролиты, такие, как полимерный электролит (ПЭ) [8–10] и гель-полимерный электролит (ГПЭ) [11–13]. В частности, в настоящее время большинство устройств, представленных на рынке наряду с сепаратором и жидким электролитом, используют в качестве электролита системы на основе полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ), которые относятся к труднорастворяемым полимерам, что в итоге приводит к так называемому «белому загрязнению» окружающей среды.

Создание полимерного электролита на основе лигнина, являющегося вторым распространенным биополимером на Земле [14–16], позволило бы снять нагрузку на окружающую среду и обеспечить устройства хранения и преобразования энергии дешевым и легкодоступным сырьем. Лигнин является трехмерным полимером, состоящим из 9-углеродных фенолпропановых звеньев, связанных между собой различными типами связей (алкил-арильные, алкил-алкильные и арил-арильные эфирные связи). Как природный биополимер лигнин более предпочтителен, чем синтетические материалы для применения в различных областях благодаря его более высокой биосовместимости. Кроме того, полимер лигнина как один из видов побочного продукта в процессах многотоннажного производства целлюлозной массы в настоящее время является легкодоступным, дешевым и недостаточно используемым биополимером [17].

Ежегодно во всем мире производится около 50 млн тонн лигнина, но используется менее 10 % [18]. Поэтому проведение обширных исследований для поиска устойчивого применения лигнина является актуальным научным направлением. Соответственно конечная задача, стоящая перед экологически чистой энергетикой, заключается в достижении баланса между снижением затрат, превосходными эксплуатационными характеристиками устройств и использованием экологически чистых материалов. Таким образом, настоящее исследование направлено на:

- 1) изучение природного биополимера лигнина в качестве твердого электролита для ЛИБ;
- 2) расширение применения многотоннажного отхода в области накопителей энергии.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов. Для проведения работ предварительно был получен лигнин из древесных опилок лиственной породы путем добавления к 10 г опилок 50 мл 72%-ной H_2SO_4 с выдержкой в термостате при температуре 24–25 °C в течение 2,5 ч при периодическом осторожном помешивании. Затем смесь переносили в коническую колбу вместимостью 500 мл и добавляли 200 мл дистиллированной воды. Разбавленную смесь кипятили с обратным холодильником на электрической плитке в течение 1 ч, в процессе чего образовавшимся частицам лигнина дали укрупниться и осесть. Затем лигнин отфильтровывают, промывают деионизированной водой и сушат. Полученный таким образом лигнин подвергается дальнейшей модификации путем последовательного сульфирования и хлорирования биополимера согласно методикам, описанным в литературе [19, 20]. Далее полученную хлорлигносульфоновую кислоту (ХЛСК) нейтрализовали гидроксидом лития с образованием хлорлигносульфоната лития (ХЛС-Li). Соль ХЛС-Li в виде порошка прессовали под давлением 2 тонн/см² с выдержкой в течение пяти минут для получения таблетки диаметром 6 мм и толщиной 2 мм. На плоскость цилиндрической таблетки была нанесена серебряная паста для обеспечения омического контакта при измерении электрических характеристик.

Методы исследования

Измерения электропроводности 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) определялось по формуле:

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

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

Известно, что удельная электропроводность в растворах электролитов при повышении температуры на 1 К увеличивается на 2–2,5 раза за счет увеличения кинетической энергии ионов и уменьшения вязкости [21]. В связи с этим для описания температурной зависимости от удельной электропроводности растворов электролитов нами была рассчитана энергия активации (E_σ).

Энергия активации удельной электропроводности для водных растворов в зависимости от температуры описывается уравнением Аррениуса:

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

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

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

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

$$\tan \delta = Z' / Z'', \quad (3)$$

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

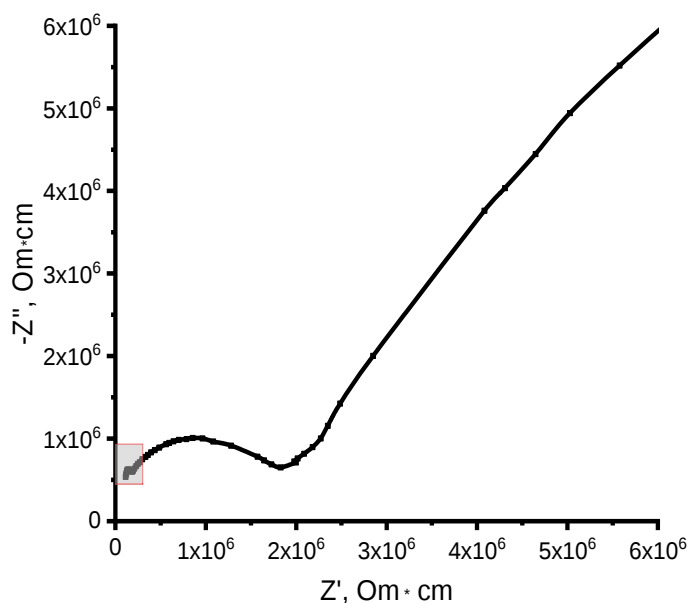


Рис. 1. Годограф импеданса системы ХЛС-Li при температуре 25 °С

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты импедансной спектроскопии ХЛС-Li, полученные при комнатной температуре в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц.

Как видно из рисунка 1, годограф представлен низкочастотным (справа) и высокочастотным (слева) участками, разделенными минимумом с координатами ($Z' : Z''$) – 1830 : 650 МОм·см, который соответствует частоте 2 кГц. В низкочастотной области с уменьшением частоты увеличивается емкостное сопротивление, представляя собой прямолинейный участок, который отражает процесс накопления заряда на границе электрод-электролит и увеличения емкости двойного электрического слоя.

С увеличением частоты в системе не успевают протекать процессы накопления заряда, а при достижении значений 2 кГц преобладают процессы массопереноса в объеме электролита, удельное сопротивление которого, как указывалось выше, составляет 1,83 МОм·см. Однако объем полимерной матрицы, как правило, не является однородной средой и представляет собой систему из макромолекул, объединенных в надмолекулярные структуры, так называемые сферолиты, которые в свою очередь объединяются в общую полимерную матрицу [22]. Поэтому при более детальном рассмотрении высокочастотной области, выделенной на рис. 1, можно обнаружить еще один минимум с координатами ($Z' : Z''$) – 1,87 : 5,98 МОм·см, представленный на рис. 2.

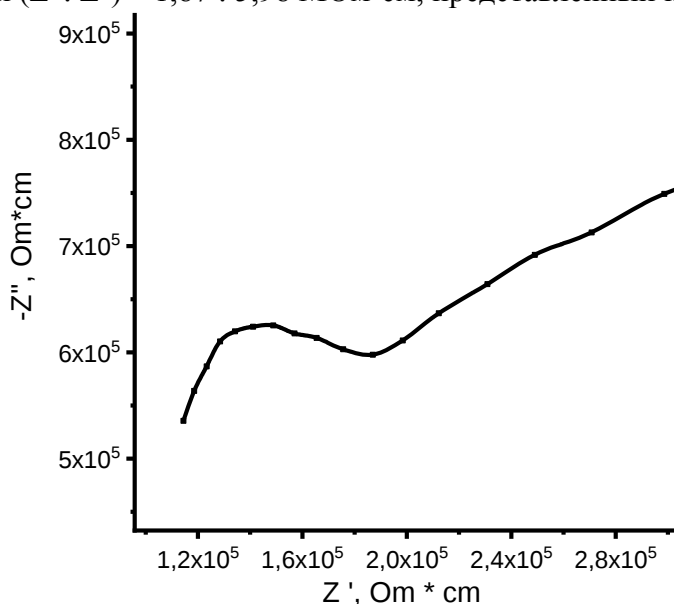


Рис. 2. Годограф импеданса системы ХЛС-Li при температуре 25 °C (высокочастотная область)

При этом емкостная составляющая минимума практически не изменилась, тогда как на порядок снижено значение активного сопротивления, отражающее массоперенос носителей заряда.

Таким образом, в частотной развертке от 1 МГц до 25 Гц для полимерных систем можно обнаружить три наиболее характерных процесса:

- 1) массоперенос заряда в межсферолитной области полимерной матрицы с сопутствующими поляризационными процессами;
- 2) массоперенос заряда внутри сферолитной области полимерной матрицы с сопутствующими поляризационными процессами;
- 3) процесс поляризации на электродах.

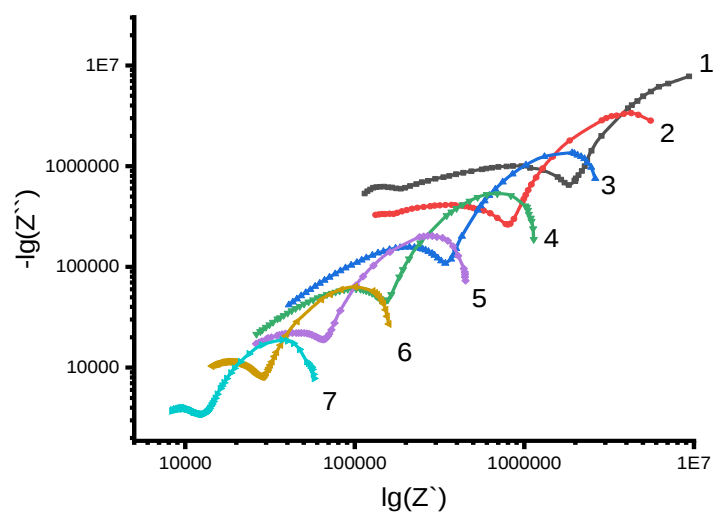


Рис. 3. Годографы импеданса системы ХЛС-Li в зависимости от температуры, °C: 25 (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5); 70 (6); 80 (7)

На рис. 3 приведены зависимости годографов импеданса системы в зависимости от температуры в логарифмической шкале.

Как видно из рисунка 3, увеличение температуры от 20 до 80 °C приводит к значительному снижению сопротивления образцов от 1,83 МОм·см до 12,34 кОм·см. Если представить полученную зависимость в координатах $\lg \sigma - 1000/T$ (рис. 4), то можно получить прямую, свидетельствующую о наличии одного механизма переноса заряда на всем диапазоне температур, исключая высокотемпературный механизм, обусловленный сегментарными колебаниями полимерной матрицы, что характерно для лигнинов, обладающих трехмерной жесткой структурой.

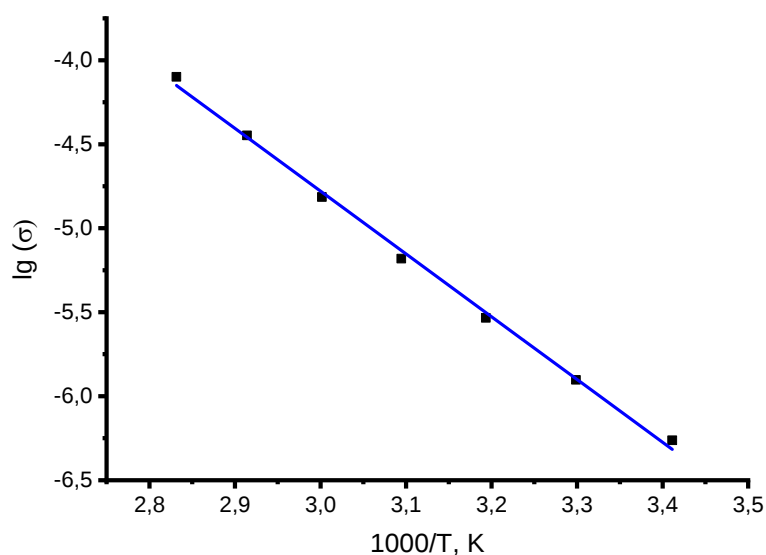


Рис. 4. Зависимость ионной проводимости от температуры в системе ХЛС-Li

Значения энергии активации 71,49 кДж/моль, рассчитанные по данной зависимости, свидетельствуют о высоких энергетических затратах, необходимых для стимуляции ионного тока, что обусловлено, на наш взгляд, низкой концентрацией потенциальных ям, посредством которых возможна миграция ионов лития вдоль полимерной матрицы.

Исходя из вышеприведенного, можно заключить, что объем полимерной матрицы ХЛС-Li состоит преимущественно из сферолитных надмолекулярных структур и в меньшей степени из межсферолитной области, однако последняя отличается большей ионной проводимостью, что можно объяснить менее плотноупакованной структурой, чем в объеме сферолитов.

Во всем диапазоне температур в полимерном электролите преобладает прыжковый механизм переноса заряда за счет тепловых колебаний ионов лития. Высокие значения энергии, требуемые для реализации данного механизма, обусловлены низкой концентрацией потенциальных ям, по которым протекает ионный ток.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

Литература

1. Ma F., Zhang Z.-Q., Yan W., Ma X., Sun D., Jin Y. et al. Solid polymer electrolyte based on polymerized ionic liquid for high performance all-solid-state lithium ion batteries // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2019. – V. 7. – P. 4675–4683.
2. Aziz S.B., Woo T.J., Kadir M.F.Z., Ahmed H.M. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2018. – V. 3. – P. 1–17.
3. Chen L., Li Y., Li S.-P., Fan L.-Z., Nan C.-W., Goodenough J.B. PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic” // Nano Energy. – 2018. – V. 46. – P. 176–184.
4. Li Y., Ding F., Xu Z., Sang L., Ren L., Ni W., & Liu X. Ambient temperature solid-state Li-battery based on high-salt-concentrated solid polymeric electrolyte // Journal of Power Sources. – 2018. – V. 397. – P. 95–101.
5. Zuo X., Liu X. M., Cai F., Yang H., Shen X. D., Liu G. A novel all-solid electrolyte based on a co-polymer of poly-(methoxy/hexadecyl-poly(ethylene glycol) methacrylate) for lithium-ion cell // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – P. 22265.
6. Zuo X., Liu X. M., Cai F., Yang H., Shen X. D., Liu G. Enhanced performance of a novel gel polymer electrolyte by dual plasticizers // J. Power Sources. – 2013. – V. 239. – P. 111–121.
7. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries // Nature. – 2008. – V. 451. – P. 652–657.
8. Abraham K.M., Jiang Z. Electrochemical science and technology A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143. – P. 1–5.
9. Thurston C.G., Owen J.R., Hargreaves N. Diffusional limitations at the lithium polymer electrolyte interface // J. Power Sources. – 1992. – V. 39. – P. 215–224.
10. Pantaloni S., Passerini S., Croce F., Scrosati B., Roggero A., Andrei M. Electrochemical characterization of a class of low temperature conducting polymer electrolytes // Electrochim. Acta. – 1989. – V. 34. – P. 635–640.

11. Kim D.W. Electrochemical characteristics of a carbon electrode with gel polymer electrolyte for lithium-ion polymer batteries // J. Power Sources. – 1998. – V. 76. – P. 175–179.
12. Appetecchi G.B., Croce F., Paolis a De, Scrosati B. Short Communication a poly (vinylidene fluoride)-based gel electrolyte membrane for lithium batteries // J. Electroanal. Chem. – 1999. – V. 463. – P. 248–252.
13. Morita M. New polymeric gel electrolytes consisting of oligo(ethylene oxide)-grafted polymethacrylate matrices for rechargeable lithium batteries // Solid State Ionics. – 2002. – V. 113–115. – P. 117–122.
14. Ge Y., Xiao D., Li Z., Cui X.J. Dithiocarbamate functionalized lignin for efficient removal of metallic ions and the usage of the metal-loaded bio-sorbents as potential free radical scavengers // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2. – P. 2136–2145.
15. Шабанов Н.С., Алиев З.М., Алафердов А.Ф. Электроокисление лигнина в щелочной среде под давлением кислорода // Естественные и технические науки. – 2010. – Т. 47, № 3. – С. 48–50.
16. Шабанов Н.С., Алиев З.М., Харламова Т.А. Физико-химический анализ продуктов электрохимической деструкции лигнина под давлением кислорода // Естественные и технические науки. – 2011. – Т. 54, № 4. – С. 93–95.
17. Guigo N., Mija A., Vincent L., Sbirrazzuoli N. Eco-friendly composite resins based on renewable biomass resources: Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets // Eur. Polym. J. – 2010. – V. 46. – P. 1016–1023.
18. Li Z., Ge Y. Antioxidant activities of lignin extracted from sugarcane bagasse via different chemical procedures // Int. J. Biol. Macromol. – 2012. – V. 51. – P. 1116–1120.
19. Гоготов А.Ф., Киселёв В.П., Станкевич В.К., Панасенкова Е.Ю., Чайка А.А. Применение гидролизного лигнина как полимерной основы для химического обезвреживания полихлоралифатических соединений // Химия растительного сырья. – 2014. – № 2. – С. 225–234.
20. Богомолов Б.Д. и др. Переработка сульфатного и сульфитного шелоков: учебное пособие для вузов. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 360 с.
21. Буянова Е.С., Емельянова Ю.В. Импедансная спектроскопия электролитических материалов: учебное пособие для вузов. – Екатеринбург: УрГУ, 2008. – 70 с.
22. Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров: учебное пособие для вузов. – Владимир: Вл.ГУ, 2001. – 345 с.

Поступила в редакцию 31 мая 2019 г.

UDC 541.136.3 +544.6.018.47-036.5

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-94–101

Polymer electrolyte based on sulphonated lignin

M.M. Gafurov¹, N.S. Shabanov^{1,2}, M.A. Akhmedov¹, K.Sh. Rabadanov¹,
S.I. Suleymanov^{1,2}, A.B. Isaev²

¹ *Analytical Center for Collective Use of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367032, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45; malik52@mail.ru;*

² *Dagestan State University; Russia, 367032, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; shabanov.nabi@yandex.ru*

Currently, lignin is a by-product of the processes of cellulose pulp heavy-tonnage production, it consists of 9 carbon phenyl-propane groups interconnected by various types of bonds (alkyl-aryl, alkyl-alkyl and aryl-aryl ether bonds). As a natural biopolymer, lignin is more preferable as a material used in chemical current sources, due to its availability, low cost and technological ease of use as compared to other synthetic materials. About 50 million tons of lignin are produced worldwide annually, however, less than 10 per cent is used. Thus, extensive study aimed at finding a sustainable use of lignin is a relevant research direction. Accordingly, the ultimate goal facing ecologically-friendly energetics is to achieve a balance between cost reduction, excellent operating characteristics of the devices and use of environmentally-friendly materials. Therefore, the given work is related to the study of lignin natural biopolymer as a solid electrolyte for lithium-ion batteries and the expansion of the use of heavy-tonnage wastes in energy storage systems. The paper presents a new method of obtaining a lignin-based polymer electrolyte. Electrometric studies by impedance spectroscopy made it possible to determine the volume resistivity of the electrolyte, which was $1.83 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ at room temperature. An increase in the electrolyte temperature led to a decrease in resistance to $12.34 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ at 80°C . The nature of the increase in electrical conductivity of the polymer electrolyte indicates the presence of a single conduction mechanism in the volume of the polymer matrix, which is described in the paper.

Keywords: *polymer electrolyte, lignin, impedance, electrical conductivity, activation energy.*

Received 31 May, 2019