

УДК 544.6.018.47-036.5

DOI: 10.21779/2542-0321-2021-36-1-85–93

Д.Б. Зубайруева¹, С.И. Сулейманов^{1,2}, А.М. Амиров², З.Ю. Кубатаев², А.А. Шайхилова¹

Ионпроводящие свойства солей LiCl и CH₃COOLi в полиэтиленгликоле-400

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; s.sagim.i@ya.ru

² Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45

Растущий спрос на литий-ионные батареи порождает большой интерес ученых к разработке и исследованию новых литий-ионных полимерных электролитов. Объектами исследования настоящей работы являются растворы солей LiCl и CH₃COOLi в полиэтиленгликоле-400. Выбранные соли лития являются относительно доступными (дешёвыми по цене), малотоксичными, термически стабильными и устойчивыми к гидролизу. В качестве растворителя использован полиэтиленгликоль-400, который представляет из себя неводную полярную вязкую полимерную жидкость, способную растворять выбранные соли лития. В представленной работе определена концентрационная зависимость удельной и молярной электропроводностей для растворов LiCl и CH₃COOLi в полиэтиленгликоле-400. Установлено, что с увеличением концентрации молярная электропроводность резко уменьшается. Такое поведение характерно для растворов слабых электролитов. Рассчитаны предельные молярные электропроводности и константы диссоциации LiCl и CH₃COOLi в полиэтиленгликоле-400. Установлено, что предельные молярные электропроводности солей в полиэтиленгликоле значительно меньше, чем в водных растворах. В полимерных растворах наблюдается эффект Дебая–Фалькенгагена. С увеличением частоты поля наблюдается рост ионной проводимости LiCl и CH₃COOLi в полиэтиленгликоле-400 до предельных значений. На частоте 100 кГц наблюдается тенденция к «насыщению» с достижением предельных значений молярных электропроводностей. Время релаксации составляет $\sim 10^{-5}$ с, что значительно больше, чем для водных растворов электролитов (10^{-9} с). Вероятно, это можно объяснить тем, что в вязкой матрице полимера затруднительно образование ионной атмосферы. С ростом концентрации уменьшается относительное возрастание электропроводности, которое достигается при относительно высоких частотах.

Ключевые слова: *полиэтиленгликоль, литий-ионные электролиты, удельная электропроводность, эффект Дебая–Фалькенгагена, константы диссоциации.*

Введение

С каждым годом растет спрос на литий-ионные батареи, применяемые в различных устройствах, начиная с мобильных телефонов и заканчивая гибридными электрокарами. Этот растущий спрос порождает большой интерес ученых к разработке и исследованию новых литий-ионных полимерных электролитов [1–7].

Литий-ионный полимерный электролит (ЛИПЭ) – бинарная система соли лития и неводного полярного органического полимера. ЛИПЭ должен обладать высокой удельной электропроводностью порядка $\sim 10^{-3}$ См/см.

Основными недостатками для коммерческого использования ЛИПЭ являются: электрохимическая и термическая неустойчивость, токсичность и относительная недоступность некоторых солей лития, например LiPF₆, LiAsF₆, LiCF₃SO₃ и т. д.

Таким образом, использование доступных солей лития для получения полимерных Li-ионных электролитных систем имеет как фундаментальный, так и практический интерес. В связи с этим объектами исследования представленной работы являются растворы солей LiCl и CH₃COOLi в полиэтиленгликоле-400 (ПЭГ-400). Выбранные соли лития являются относительно доступными (дешёвыми по цене), малотоксичными, термически стабильными и устойчивыми к гидролизу. В качестве растворителя использован ПЭГ-400, который представляет из себя неводную полярную вязкую полимерную жидкость, способную растворять выбранные соли лития. Цель представленной работы заключается в изучении ионпроводящих свойств LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400.

Экспериментальная часть. Используемые в экспериментах вещества LiCl, KCl, CH₃COOLi и ПЭГ-400 с квалификацией «ХЧ» были приобретены нами в компании «НеваРеактив». Аттестация солей производилась на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean. Все операции по приготовлению растворов электролитов в ПЭГ-400 осуществляли в сухом перчаточном боксе.

Для измерения электропроводности растворов электролитов использовалась кондуктометрическая ячейка – стеклянный сосуд без дна с двумя электродами известной площади, прочно укрепленными на фиксированном расстоянии друг от друга. Electrodes were made of platinum black. The cell was immersed in the electrolyte solution.

В наших экспериментах сопротивление кондуктометрической ячейки измерялось иммитансметром Е7-20 на частоте 1 кГц. Использование источника постоянного тока невозможно из-за того, что это вызывает электролиз раствора [8].

В сосуд с кондуктометрической ячейкой, отмытый дистиллированной водой и ацетоном, наливали 20 мл раствора соли LiX (X = Cl⁻, CH₃COO⁻) в ПЭГ-400 и измеряли его электропроводность (R^{-1}) с помощью измерителя иммитанса Е7-20. Затем из сосуда отбирали 10 мл раствора и приливали 10 мл жидкого ПЭГ-400, выдержанного при той же температуре, что и исследуемый раствор, т. е. раствор разбавляли в 2 раза. Определяли электропроводность полученного раствора. Эту операцию последовательного разбавления повторяли 10 раз для каждой соли LiX (X = Cl⁻, CH₃COO⁻), каждый раз измеряя электропроводность полученного раствора.

Удельную электрическую проводимость раствора солей в ПЭГ-400 (χ) для каждой из концентраций рассчитывали по уравнению

$$\chi = \frac{l}{S} \cdot \frac{1}{R_x}, \quad (1)$$

где l – расстояние между электродами, S – площадь каждого из электродов. Отношение $\frac{l}{S}$ представляет собой постоянную величину, характерную для данной ячейки. Она называется постоянной ячейки. Ее можно определить, измеряя с помощью данной ячейки сопротивление какого-либо раствора с известной удельной электролитической проводимостью. Постоянная ячейки определялась по стандартному раствору KCl.

Молярную электропроводность рассчитывали для каждой концентрации исследуемого раствора соли LiX в ПЭГ-400 по уравнению

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C}, \quad (2)$$

где C – молярная концентрация электролита в ПЭГ-400 [моль/л].

Степень диссоциации солей LiX в растворе ПЭГ-400 (α) определяли для каждой концентрации исследуемого раствора по уравнению

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}, \quad (3)$$

где λ^{∞} – предельная молярная электропроводность солей LiX в ПЭГ-400.

В соответствии с уравнением

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^{\infty}} + \frac{1}{K_c \cdot (\lambda^{\infty})^2} \cdot \lambda \cdot C \quad (4)$$

построили график в координатах $\frac{1}{\lambda} - \lambda \cdot C$ (рис. 3). Данное уравнение описывает зависимость молярной электропроводности слабого электролита от его концентрации и соответствует модели диссоциации $\text{LiX} = \text{Li}^+ + \text{X}^-$. Экстраполируя линейную зависимость до пересечения с осью ординат, находили предельные электропроводности солей (λ^{∞}) как величины обратные значениям отрезка ординат, отсекаемые линией зависимости $\frac{1}{\lambda} = f(\lambda \cdot C)$. Значения константы диссоциации солей в ПЭГ-400 (K_c) определяли по тангенсу угла наклона

$$\text{tg}\phi = \frac{1}{K_c \cdot (\lambda^{\infty})^2}. \quad (5)$$

Согласно закону Кольрауша о независимой миграции ионов, молярная электропроводность раствора электролита при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов $\sum \lambda_i^{\infty}$ [9, 10].

Полученные результаты. Постоянные кондуктометрических ячеек (k) приведены в табл. 1. В качестве калибровочных растворов для измерения удельных электропроводностей растворов солей LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400 были приготовлены 0.01 М и 0.1 М водные растворы KCl. Удельные значения электропроводностей водных растворов KCl при заданной температуре (25 °С) взяты из справочника [11].

Таблица 1. Определение постоянной сосуда

m (KCl), г	V (воды), мл	C (KCl), М	χ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	R , Ом	k , см ⁻¹
0.0745	100	0.01	0.1414	511650	723.22
0.0745	10	0.10	1.2885	58475	753.45

В табл. 2 и 3 приведены экспериментально полученные на частоте 1 кГц результаты зависимости сопротивления (R), удельной и молярной электропроводности (χ и λ) от концентрации (C) растворов LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400, соответственно.

Таблица 2. Сопротивление, удельная и молярная электропроводности LiCl в ПЭГ-400

C , моль/л	R , Ом	χ , 10 ⁻⁴ Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	λ , Ом ⁻¹ ·см ² /моль	$1/\lambda$	$\lambda \cdot C$
0.500	68900	102.557	20.511	0.0488	10.2557
0.250	113200	61.479	24.592	0.0407	6.1479
0.125	192900	35.082	28.066	0.0356	3.5082
0.063	354400	17.997	28.795	0.0347	1.7997
0.031	621900	9.219	29.501	0.0339	0.9219

0.016	984600	4.935	31.586	0.0317	0.4935
0.008	1228200	3.478	44.524	0.0225	0.3478
0.004	1683400	1.887	48.286	0.0207	0.1886
0.002	1993400	1.218	62.365	0.0160	0.1218
0.001	2381200	0.627	64.226	0.0156	0.0627

Таблица 3. Сопротивление, удельная и молярная электропроводности CH₃COOLi в ПЭГ-400

C , моль/л	R , Ом	χ , 10^{-4} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$	λ , Ом $^{-1}$ ·см 2 /моль	I/λ	$\lambda \cdot C$
0.000	3126349	2.41	—	—	—
0.500	347200	19.291	3.858	0.2592	1.9291
0.250	430300	15.099	6.040	0.1656	1.5100
0.125	569200	10.827	8.662	0.1155	1.0827
0.063	823400	6.741	10.785	0.0927	0.6740
0.031	995700	5.157	16.503	0.0606	0.5157
0.016	1141500	4.191	26.819	0.0373	0.4191
0.008	1253300	3.602	46.102	0.0217	0.3602
0.004	1693100	2.040	52.227	0.0192	0.2040
0.002	2101600	1.175	60.166	0.0166	0.1175
0.001	2505540	0.597	61.147	0.0164	0.0597

На рис. 1 представлен график зависимости удельной электропроводности (χ) от концентрации (C) для растворов солей LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400.

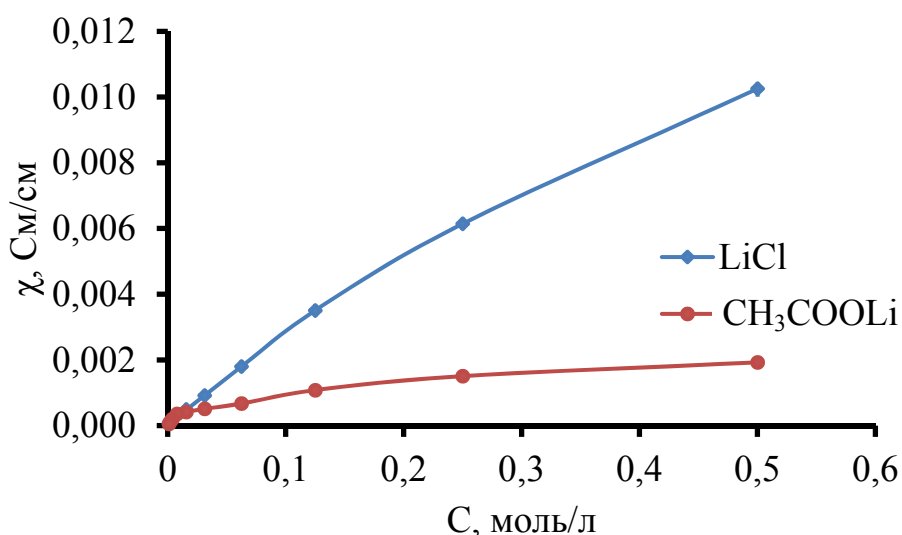


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от концентрации для растворов солей LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400

На рис. 2 представлен график зависимости молярной электропроводности (λ) от концентрации (C) для растворов солей LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400.

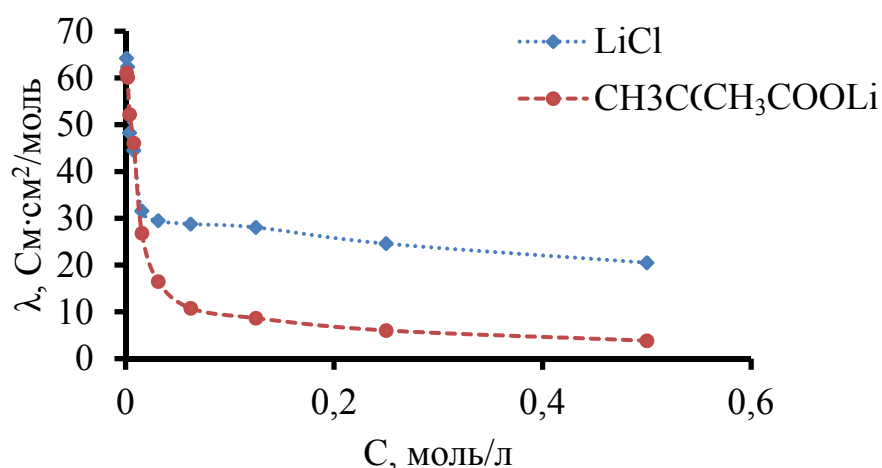


Рис. 2. Зависимость молярной электропроводности от концентрации для растворов солей LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400

Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации (C) удельная электропроводность (χ) растворов солей LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400 возрастает и достигает некоторого максимального значения. Отсутствие максимума на кривых объясняется тем, что в разбавленных растворах LiCl–ПЭГ-400 и CH₃COOLi–ПЭГ-400 скорость движения ионов мало зависит от концентрации, и χ сначала растет почти прямо пропорционально числу ионов, затем с ростом концентрации усиливается межионное взаимодействие, что уменьшает скорость их движения.

Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации (C) молярная электропроводность (λ) растворов солей LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400 резко уменьшается. Такое поведение характерно для растворов слабых электролитов и обусловлено в основном уменьшением степени диссоциации с ростом концентрации [12].

Для определения константы диссоциации (K_C) и предельной молярной электропроводности (λ^∞) был построен график зависимости $1/\lambda - \lambda \cdot C$ из данных, приведенных в табл. 2 и 3. На рис. 3 представлены графики зависимости $1/\lambda$ от $\lambda \cdot C$ для растворов солей LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400.

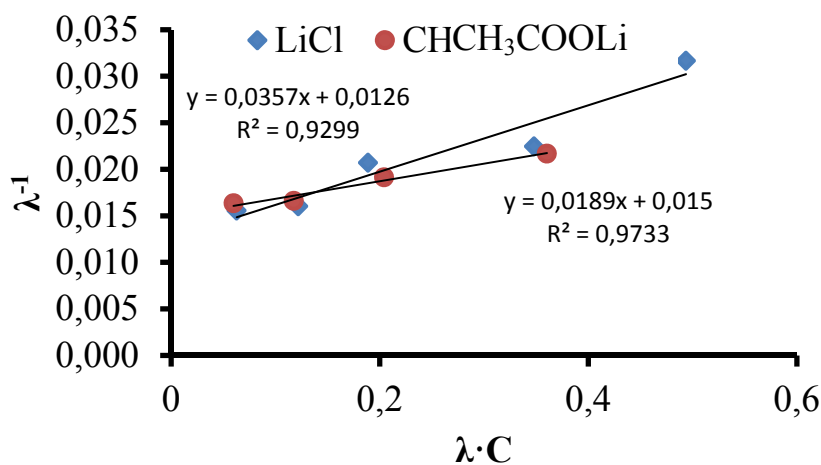


Рис. 3. Зависимости $1/\lambda - \lambda \cdot C$ для растворов солей LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400

Методом экстраполяции определяем $1/\lambda^\circ$ и находим λ° . Зная угловые коэффициенты, находим константы диссоциации LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400 (K_C) из уравнения (5). Найденные величины λ° и K_C приведены в табл. 4. В этой таблице для сравнения также приведены предельные молярные электропроводности водных растворов LiCl и CH₃COOLi [11].

Таблица 4. Предельные молярные электропроводности и константы диссоциации LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400 и водном растворе

Электролит	λ° , Ом ⁻¹ ·см ² /моль	K_C , моль/л
LiCl-ПЭГ-400	79.37	$4.45 \cdot 10^{-3}$
LiCl-H ₂ O	114.98	∞
CH ₃ COOLi-ПЭГ-400	66.66	$11.91 \cdot 10^{-3}$
CH ₃ COOLi-H ₂ O	79.68	∞

Как видно из табл. 4, предельные молярные электропроводности LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400 меньше, чем в водном растворе. Также следует обратить внимание, что константа диссоциации CH₃COOLi в ПЭГ-400 больше, чем для LiCl.

Зная λ° и λ для каждой концентрации C , с помощью уравнения (3) можно рассчитать степень диссоциации α . На рис. 4 представлены кривые зависимости степени диссоциации (α) от концентрации для растворов LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400.

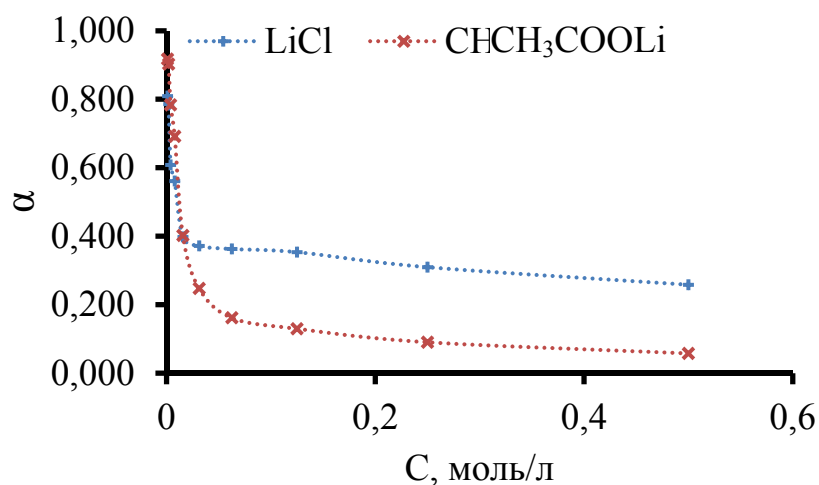


Рис. 4. Зависимость степени диссоциации (α) от концентрации (C)

Как видно из рис. 4, степень диссоциации LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400 уменьшается с увеличением концентрации, происходит рекомбинация ионов, что обуславливает уменьшение молярной электропроводности. LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400 ведут себя как слабые электролиты в водных растворах.

Нами проведены исследования зависимости молярной электропроводности растворов электролитов LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400 от частоты электромагнитного поля при различных концентрациях.

На рис. 5 и 6 представлены результаты зависимости относительного возрастания молярной электропроводности ($\Delta\lambda/\lambda_I$) от частоты электромагнитного поля (ω) при различных концентрациях для растворов LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400.

Относительное возрастание электропроводности рассчитывалось по уравнению

$$\Delta\lambda / \lambda_1 = \frac{\lambda_\omega - \lambda_1}{\lambda_1}, \quad (6)$$

где λ_ω – значение молярной электропроводности при текущей частоте ω , λ_1 – молярная электропроводность при частоте равной 1 кГц.

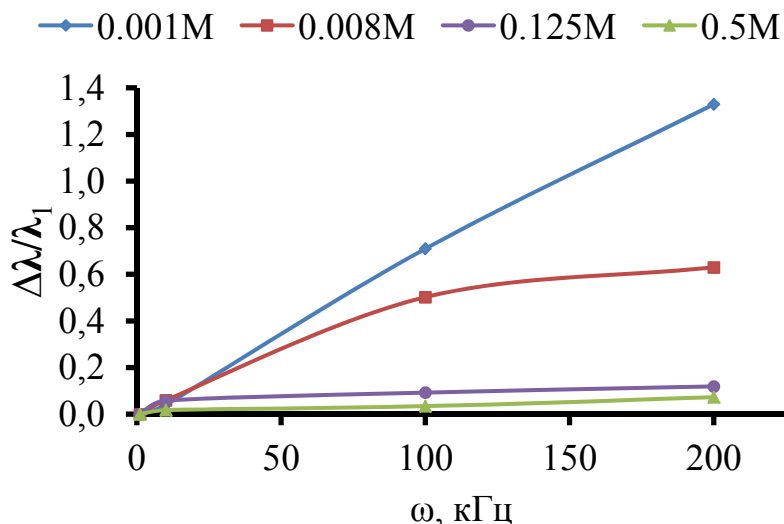


Рис. 5. Зависимость относительного возрастания электропроводности ($\Delta\lambda/\lambda_1$) от частоты электромагнитного поля (ω) при различных концентрациях LiCl в ПЭГ-400

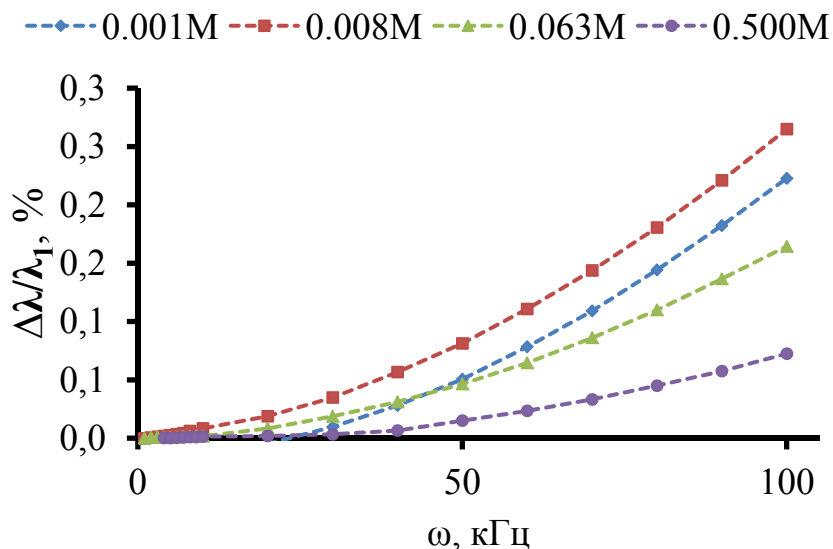


Рис. 6. Зависимость относительного возрастания электропроводности ($\Delta\lambda/\lambda_1$) от частоты электромагнитного поля (ω) при различных концентрациях CH₃COOLi в ПЭГ-400

Как видно из рис. 5 и 6, при увеличении частоты электромагнитного поля наблюдается возрастание высокочастотной электропроводности растворов LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400. Также можно заметить, что на частоте 100 кГц наблюдается тенденция к «насыщению» с достижением предельных значений молярных электропроводностей. Время релаксации $1/\omega_{max}$ составляет $\sim 10^{-5}$ с, что значительно больше,

чем для водных растворов электролитов (10^{-9} с) [10]. Наблюдаемые отличия, вероятно, можно объяснить тем, что в вязкой матрице полимера ПЭГ-400 затруднительно образование ионной атмосферы.

Также из последних рисунков видно, что с ростом концентрации уменьшается относительное возрастание электропроводности, которое достигается при относительно высоких частотах. Это можно объяснить тем, что с ростом концентрации LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400 увеличивается концентрация носителей зарядов и усиливается релаксационный эффект торможения.

Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Определена концентрационная зависимость удельной и молярной электропроводностей для растворов LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400. Установлено, что с увеличением концентрации молярная электропроводность резко уменьшается. Такое поведение характерно для растворов слабых электролитов.

2. Рассчитаны предельные молярные электропроводности и константы диссоциации LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400. Установлено, что предельные молярные электропроводности солей в ПЭГ-400 значительно меньше, чем в водных растворах. Константы диссоциации LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400 соответственно равны $4.45 \cdot 10^{-3}$ и $11.91 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

3. Наблюдается эффект Дебая–Фалькенгагена. С увеличением частоты поля наблюдается рост ионной проводимости LiCl и CH₃COOLi в ПЭГ-400 до предельных значений. С ростом концентрации уменьшается относительное возрастание электропроводности, которое достигается при относительно высоких частотах.

Литература

1. Ershadi M., Javanbakht M., Hamid S., et al. A patent landscape on liquid electrolytes for lithium-ion batteries // Anal. Bioanal. Electrochem. – 2018. – № 12. – Pp. 1629–1653.
2. Ярмоленко О.В., Юдина А.В., Игнатова А.А. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 155–195.
3. Бушкова О.В., Ярославцева Т.В., Добровольский Ю.А. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимия. – 2017. – Т. 53, № 7. – С. 763–787.
4. Fic K., Lota G., Meller M., and Frackowiak E. A novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors // Electronic Supplementary Material (ESI) for Energy & Environmental Science. – 2012. – № 2. – Pp. 5461–5856.
5. Noto V.D., Vittadello M. Mechanism of ionic conductivity in poly(ethylene glycol 400)/(MgCl₂)_x polymer electrolytes: studies based on electrical spectroscopy // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 147, № 3–4. – Pp. 309–316.
6. Noto V.D., Longo D., and Münchow V. Ion-Oligomer Interactions in Poly(ethylene glycol)400/(LiCl)_x Electrolyte Complexes // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103, № 14. – Pp. 2636–2646.
7. A flexible ionic liquid gelled PVA-Li₂SO₄ polymer electrolyte for semi-solid-state supercapacitors / Xing Zhang and other // Adv. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 2. – P. 9.
8. Измерение электрической проводимости. Определение постоянной сосуда // Студопедия. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://studopedia.org/11-29646.html> (дата обращения: 08.06.2020).

9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. Практикум по электрохимии / под ред. Б.Б. Дамаскина. – М.: Высшая школа, – 1991. – 288 с.

10. Электрохимия. Гл. 2 // Химический факультет МГУ. – Режим доступа: <http://chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/10.html> (дата обращения: 08.06.2020).

11. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – Л.: Химия, – 1974. – 200 с.

12. Электропроводность растворов электролитов // Кафедра физической и коллоидной химии имени профессора В.А. Когана. – Режим доступа: http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PCC/Solutions_4.htm (дата обращения: 05.06.2020).

Поступила в редакцию 8 ноября 2020 г.

UDC 544.6.018.47-036.5

DOI: 10.21779/2542-0321-2021-36-1-85–93

Ion-Conducting Properties of the salts LiCl and CH₃COOLi IN Polyethylene Glycol-400

D.B. Zubairueva¹, S.I Suleymanov.^{1,2*}, A.M. Amirov², Z.Yu. Kubataev² A.A. Shaikhilova¹

¹ Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; s.sagim.i@ya.ru

² Dagestan Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45.

The growing demand for lithium-ion batteries generates a lot of interest of scientists in the development and research of new lithium-ion polymer electrolytes. The objects of study in this work are solutions of LiCl and CH₃COOLi salts in polyethylene glycol-400. The selected lithium salts are relatively affordable (cheap in price), low toxic, thermally stable and resistant to hydrolysis. The solvent used is polyethylene glycol-400, which is a non-aqueous polar viscous polymer liquid capable of dissolving the selected lithium salts. In this paper, the concentration dependence of the specific and molar electrical conductivities for LiCl and CH₃COOLi solutions in polyethylene glycol-400 was determined. It has been found that with an increase in concentration, molar conductivity decreases sharply. This behavior is typical for solutions of weak electrolytes. The limiting molar electrical conductivity and dissociation constants of LiCl and CH₃COOLi in polyethylene glycol-400 are calculated. It has been found that the limiting molar electrical conductivity of salts in polyethylene glycol is much lower than in aqueous solutions. The Debye-Falkenhagen effect is observed in polymer solutions. With an increase in the field frequency, an increase in the ionic conductivity of LiCl and CH₃COOLi in polyethylene glycol-400 up to limiting values is observed. At a frequency of 100 kHz, there is a tendency to "saturation" with the achievement of the limiting values of molar electrical conductivity. The relaxation time is $\sim 10^{-5}$ s, which is much longer than for aqueous solutions of electrolytes (10^{-9} s). This can probably be explained by the fact that the formation of an ionic atmosphere is difficult in the viscous polymer matrix. With increasing concentration, the relative increase in electrical conductivity decreases, which is achieved at relatively high frequencies.

Keywords: *polyethylene glycol, lithium-ion electrolytes, electrical conductivity, Debye-Falkenhagen effect, dissociation constants.*

Received 8 November 2020