

УДК 541.122;541.8;541.133;546.34

НОВЫЕ ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

В.М.Жуковский, О.В.Бушкова, Б.И.Лирова, А.Л.Кругляшов

Уральский государственный университет им. А.М.Горького, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 20.04.2000 г.

Проанализированы принципиальные подходы к созданию перспективных для практического использования твердых полимерных электролитов (ТПЭ). Получены новые ТПЭ на основе аморфных сополимеров акрилонитрила СКН-40 и ПАН и солей лития LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 . Определены пределы растворимости солей в полимерной матрице СКН-40. Методом ИК-спектроскопии изучены процессы ионной сольватации и ассоциации в широком диапазоне концентраций соли. Измерены транспортные характеристики ТПЭ в интервале 20-100°C. Установлено и объяснено изменение механизмов ионного транспорта в разных концентрационных областях.

The main roads of development in industrially useful solid polymer electrolytes (SPEs) are briefly reviewed. New SPEs based on acrylonitrile copolymers PBAN and PAN and lithium salts LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 have been obtained. The limits of salts solubility in polymer matrix PBAN were established. Ion solvation and ion association processes have been studied by IR spectroscopy. Conducting properties of SPEs were measured at 20-100°C. The existence of different ion transport mechanisms corresponding to different salt concentration regions are discussed.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективность использования твердых полимерных электролитов (ТПЭ) в электрохимической энергетике подчеркивается учеными всех промышленно развитых странах мира [1]. На основе ТПЭ могут быть созданы малогабаритные высокоэнергоемкие перезаряжаемые химические источники тока (ХИТ). Замена жидкого электролита на полимерный позволяет избежать ряда технологических проблем и сделать ХИТ полностью твердофазными, способными принимать любую желаемую форму. Практическое использование ТПЭ в ХИТ до сих пор сдерживается рядом присущих им недостатков: невысокой проводимостью полимерных электролитов при комнатных температурах, существенной анионной проводимостью и нестабильностью электрических характеристик электролита во времени.

Согласно современным представлениям твердые полимерные электролиты рассматривают как растворы ионных солей в полимерной матрице, выступающей в качестве "неподвижного растворителя" [2, 3]. Обязательным условием является наличие в полимере полярных групп $-\text{O}-$, $-\text{NR}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$ и т.п., способных вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с ионами [3]. Полимеры, содержащие электронодонорные группировки и отвечающие ряду стерических требований [3], ведут себя как высокомолекулярные растворители и растворяют ионные соли до высоких концентраций, образуя устойчивые комплексы ион-полимер [4, глава 3]. Как и для обычных диполярных апротонных растворителей, для полимеров характерна предпочтительная сольватация катионов.

Подавляющее большинство исследований как фундаментального, так и прикладного характера вы-

полнено для ТПЭ на основе полиэфиров, главным образом, полиэтиленоксида (ПЭО) – полимера с кристаллической структурой, склонного образовывать кристаллические комплексы с растворенными в нем солями. Согласно [5] их высокую ионную проводимость обеспечивает аморфная часть полимерного электролита. Поэтому главным направлением исследований полимерных электролитов на основе ПЭО стало модифицирование их структуры с целью подавления кристаллизации. Были использованы следующие приемы:

- 1) введение добавок второго некристаллизующегося полимера (поливинилацетата [6], полиметилметакрилата [7] и т.д.);
- 2) добавление инертных к электролиту неорганических соединений типа Al_2O_3 [8], LiAlO_2 [9] и др., т.е. получение композитных электролитов;
- 3) сшивание полимерной матрицы в трехмерную сетку [10].

Эти приемы позволили существенно повысить электропроводность ТПЭ. Однако ее величина при комнатной температуре не превышает $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, а механические свойства ТПЭ на основе ПЭО в большинстве случаев остаются неудовлетворительными.

Параллельно развивалось другое направление исследований – поиск новых полимерных матриц среди некристаллизующихся полимеров и сополимеров, содержащих электронодонорные группы. В качестве макромолекулярного растворителя для получения ТПЭ было предложено использовать полимеры и сополимеры разнообразной структуры (гребнеобразные, лестничные, сетчатые, шитые, взаимопроникающие сетки) [1]. Тем не менее, особого прогресса по сравнению с электролитами на основе ПЭО пока не достигнуто.

Самым эффективным способом повышения проводимости ТПЭ при температурах, близких к комнатной, оказалось введение пластификатора – низкомолекулярного диполярного апротонного растворителя. Такие электролиты, представляющие собой полимерный каркас, удерживающий в себе раствор жидкого электролита, получили название гелеобразных. Чаще всего для их получения используют полиакрилонитрил, политетраэтиленгликольдиакрилат, поливинилпирролидон и др. [11,12]. Гелеобразные электролиты имеют достаточно высокую ионную проводимость (до $10^{-3} - 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 25°C), вполне удовлетворительные механические свойства и рассматриваются как наиболее приемлемые материалы для использования в ХИТ [13]. Недостатками гелеобразных электролитов являются термодинамическая нестабильность их фазового состава (фазовые диаграммы таких систем не изучены) и склонность к образованию пассивирующих слоев на поверхности литиевого анода, вызванная присутствием низкомолекулярного растворителя.

Нерешенной проблемой для вышеупомянутых ТПЭ остается нежелательное участие анионов в ионном транспорте. В полимерном электролите подвижны и катион, и анион. Последний вносит даже больший вклад в проводимость из-за связывания катиона полярными группами полимерной матрицы. Подвижность аниона может быть уменьшена (но не преодолена полностью) путем использования солей с анионами большого размера [14]. Другой способ – получение полиэлектролита, в котором отрицательный заряд химически связан с полимерной цепью [4, глава 6]. Электропроводность таких ТПЭ достигает лишь величин порядка $10^{-9} - 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Для ее увеличения в пленку полиэлектролита вводят пластификатор [4, 15], что решает одни проблемы, но порождает другие.

С технологической точки зрения наиболее привлекательны высокопроводящие полимерные электролиты, не содержащие низкомолекулярного растворителя. Желательно, чтобы они обладали униполярной проводимостью по катиону щелочного металла. В последнее время предпринята попытка получить электролиты, в которых подвижность ионов не зависит от подвижности сегментов полимерной матрицы – это системы типа “полимер в соли” [16] и жидкие кристаллы [17]. Исследований в этом направлении пока проведено немного, но они подтверждают, что такие электролиты демонстрируют повышенную проводимость при температурах, близких к комнатной.

Таким образом, создание новых полимерных электролитов, обладающих одновременно высокими транспортными характеристиками при температурах окружающей среды, стабильностью фазового состава и хорошими механическими свойствами, все еще остается актуальной проблемой. Ее решение является

необходимым условием дальнейшего прогресса электрохимической энергетики.

Целью данной работы является оценка перспектив использования твердых полимерных электролитов в химических источниках тока. В работе сопоставлены свойства ТПЭ на основе традиционной полимерной матрицы – полиэтиленоксида и новых ТПЭ на основе выпускаемых российской промышленностью сополимеров акрилонитрила. Все полимерные электролиты не содержали низкомолекулярного растворителя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве полимерных матриц для приготовления ТПЭ использовали сополимер акрилонитрила и бутадиена марки СКН-40, содержащий 40 мас.% звеньев акрилонитрила, молекулярной массы $4,4 \cdot 10^5$, с температурой стеклования -32°C (эластомер при комнатной температуре), и стеклообразный сополимер, содержащий 93 мас.% звеньев акрилонитрила и звенья итаконовой и метакриловой кислот в качестве компонентов сополимеризации, молекулярной массы $6,6 \cdot 10^4$, с температурой стеклования 75°C (в дальнейшем для краткости изложения он обозначен как ПАН-сополимер). СКН-40 предварительно очищали от технологических примесей и гель-фракции.

В качестве солей лития использовались LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 (“Aldrich”).

Для приготовления пленок использовались также подвергнутые двойной перегонке метилэтилкетон и ацетонитрил.

Образцы в виде пленок толщиной 70-100 мкм получали методом полива из раствора. Отсутствие остаточного низкомолекулярного растворителя и следов воды контролировали методами ИК-спектроскопии и весового анализа.

Фазовый состав образцов определяли методами оптической микроскопии в поляризованном свете (ПОЛАМ-Р311) и рентгенофазового анализа (Stoe STADI-P, Cu K_α -излучение).

Ионно-молекулярные и ионно-ионные взаимодействия изучали методом ИК-спектроскопии (UR-20, область частот $600 - 3600 \text{ см}^{-1}$). О спектроскопическом проявлении ионно-молекулярных и ионно-ионных взаимодействий в исследуемых системах судили по изменению положения максимума и интенсивности полос поглощения полимерной матрицы при введении в нее солей и изменению колебательных спектров поглощения анионов.

Электропроводность образцов в интервале $20 - 100^\circ\text{C}$ измеряли мостом переменного тока R-5083 методом электрохимического импеданса (область частот 0,1-100 кГц) в герметичной двухконтактной ячейке с блокирующими ионный транспорт (Pt) или обратимыми (Li) электродами. Литиевые числа переноса измеряли методом потенциостатической поляризации [18]. Измерения электронных чи-

сел переноса поляризационным методом показали, что все исследуемые ТПЭ – ионные проводники с пренебрежимо малой ($\leq 0,005$) электронной составляющей проводимости.

Приготовление образцов и все измерения проводили в условиях, исключающих попадание влаги в пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Твердые полимерные электролиты на основе полиэтиленоксида (ПЭО)

Выполненные авторами исследования влияния добавок аморфного полимера – поливинилацетата (ПВА) – на морфологию и ионный транспорт в электролитах $(\text{ПЭО}_{1-x}\text{ПВА}_x)_{10}\text{LiClO}_4$, а также на диффузионную подвижность радионуклида ^{22}Na в пленках $\text{ПЭО}_{1-x}\text{ПВА}_x$ показали, что введение ПВА в количествах, соответствующих $x \leq 0,20$ существенно увеличивает скорость электро- и массопереноса. Результаты этих исследований были опубликованы ранее [19, 20, 21]. Наибольший эффект увеличения проводимости в пленках $(\text{ПЭО}_{1-x}\text{ПВА}_x)_{10}\text{LiClO}_4$ и коэффициента диффузии радионуклида ^{22}Na в $\text{ПЭО}_{1-x}\text{ПВА}_x$ наблюдался при температурах, близких к комнатной; выше 60°C (т.е. температуры плавления ПЭО) эффект был минимальным. При 25°C электропроводность достигала $10^{-5}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что очень близко к результатам других авторов, полученным при модифицировании ТПЭ на основе ПЭО [6, 7]; однако ее величина все еще недостаточна для создания эффективно работающих ХИТ. Анализ литературных данных, посвященных модифицированию структуры ТПЭ на основе ПЭО, в том числе собственных, показывает, что величина электропроводности $\sigma \sim 10^{-5}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (при комнатной температуре) приближается к предельной для электролитов на основе ПЭО. Это обусловлено, по-видимому, характерным для них механизмом ионного транспорта. Поэтому представляется, что, с точки зрения технического использования, возможности улучшения транспортных свойств ТПЭ на основе ПЭО практически исчерпаны (не считая случаев введения низкомолекулярного пластификатора, что не всегда желательно). Такие электролиты могут быть рекомендованы к использованию лишь при повышенных температурах (выше 60°C).

Твердые полимерные электролиты на основе сополимеров акрилонитрила

В качестве полимерных матриц, альтернативных ПЭО, нами были выбраны сополимеры акрилонитрила, выпускаемые российской промышленностью. По своей химической природе звенья акрилонитрила $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]$ являются аналогами ацетонитрила $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$, низкомолекулярного дипольного апротонного растворителя, известного как среда

для жидких литийпроводящих электролитов. Выбор сополимеров акрилонитрила, а не гомополимера ПАН (широко используемого для получения гелеобразных полимерных электролитов) исключает кристаллизацию полимерной матрицы, а также позволяет варьировать ее физические свойства в широком диапазоне от эластомера до стеклообразного полимера при комнатной температуре. Авторами были выбраны два сополимера, один из которых находился в высокоэластическом состоянии (СКН-40), а другой – в стеклообразном (ПАН-сополимер).

Для электролитов СКН-40 - соль лития (LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6) были выполнены систематические исследования в широком интервале концентраций и температур с целью установления корреляции между структурой полимерного электролита и транспортными свойствами. Принято во внимание, что различные локальные структуры, образующиеся в разных концентрационных областях при растворении соли в полимере, должны порождать различные механизмы ионного транспорта, определяющие, в конечном итоге, величину проводимости электролита.

Корректная интерпретация транспортных свойств полимерных электролитов делает необходимым знание фазовых равновесий в соответствующих системах полимер – соль, поэтому методами РФА, оптической микроскопии и ИКС были определены границы растворимости солей лития LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 в СКН-40 при комнатной температуре (табл. 1). По данным ИК-спектроскопии, растворение солей лития происходит за счет образования донорно-акцепторной связи $\text{C}\equiv\text{N}\dots\text{Li}^+$ между нитрильной группой СКН-40 и катионом лития; взаимодействия между полимером-растворителем и анионами отмечено не было. Таким образом, ТПЭ на основе СКН-40 в пределах области гомогенности соответствующей системы можно рассматривать как раствор соли лития в макромолекулярном растворителе [22]. Локальные структуры, существующие в таком растворе в различных концентрационных и температурных областях, определяются процессами ионной сольватации и ассоциации.

Таблица 1

Пределы растворимости солей лития в СКН-40

Соль лития	Отношение [CN]:[Li]	Концентрация, мол. %
LiAsF_6	4:1	9,2
LiCF_3SO_3	4:1	9,2
LiClO_4	2:1	16,8

Параллельно с измерениями транспортных свойств электролитов систем СКН-40 - LiClO_4 , СКН-40 - LiAsF_6 и СКН-40 - LiCF_3SO_3 методом ИК-спектроскопии в широком интервале концентраций (от $[\text{CN}]:[\text{Li}] = 100:1$ до предела растворимости соли) при $25-100^\circ\text{C}$ были изучены ионно-молекулярные и ионно-ионные взаимодействия в системе СКН-40 - LiAsF_6 .

Таблица 2

Проявление ионной ассоциации
в ИК-спектрах пленок СКН-40 - LiAsF₆

Состав образцов (отношение [CN]:[Li])	ν ₃ , см ⁻¹			
	свободные ионы	контактные ионные пары	ионные тройники	
100:1	702	-	-	
60:1	702	675	-	
40:1	702	675	-	
30:1	702	675	-	
20:1	702	675	720	
15:1	702	675	720	
10:1	702	675	720	
7:1	702	675	720	745
5:1	702	675	720	745
4:1	702	675	720	745

В области невысоких концентраций соли лития (которая ограничивается отношением [CN]:[Li]≈30:1) температурные зависимости электропроводности в аррениусовских координатах имеют типичный для ТПЭ вид дуги с небольшой кривизной (рис.1), что характерно для модели свободного объема [23]; при этом кривая охлаждения практически совпадает с кривой нагрева. Поведение исследуемых ТПЭ при невысоких концентрациях соли лития близко к поведению ТПЭ других систем (в частности, электролитов на основе ПЭО и других полиэфиров), обусловленному реализацией "liquid-like" механизма ионного транспорта, когда подвижны и координированный катион, и свободный анион [3]. В ТПЭ, в отличие от жидких неводных электролитов, не может осуществляться трансляционный перенос сольватированного полимерными цепями катиона. Перемещение ионов возможно лишь вследствие локального движения сегмента цепи, например, поворота. По-видимому, транспорт ионов осуществляется посредством последовательного разрыва координационных связей и образования новых связей между ионом и цепью (или цепями) полимера. Осуществление такого механизма предполагает доступность некоторого свободного объема, делающего возможным перемещение сегментов полимерной цепи [3, 23]. Процесс разрыва и образования связей обусловлен сегментальной подвижностью полимерной цепи [3]. Данная гипотетическая схема ионного транспорта не принимает во внимание ионно-ионные взаимодействия и может быть справедлива для достаточно разбавленных растворов. Действительно, исследование пленок системы СКН-40 - LiAsF₆ методом ИКС (табл. 2) показало, что в этом концентрационном интервале ионная ассоциация при температурах, близких к комнатной, незначительна – доля контактных ионных пар не превышает 5%. Однако величина проводимости исследуемых ТПЭ в пределах данной концентрационной области даже при температурах порядка 90°С достигает лишь величины 10⁻⁵ Ом⁻¹·см⁻¹, что явно недостаточно для их практического использования.

Увеличение концентрации соли лития до отношений [CN]:[Li] от ~20:1 до ~10:1 приводит к тому, что температурные зависимости проводимости образцов в аррениусовских координатах постепенно приближаются к прямолинейным. Одновременно с этим при измерениях в режиме "охлаждение – нагрев" на зависимости lg σ - 1/T появляется явно выраженный гистерезис: кривая нагрева при t < 60°С лежит заметно выше кривой охлаждения (рис.2).

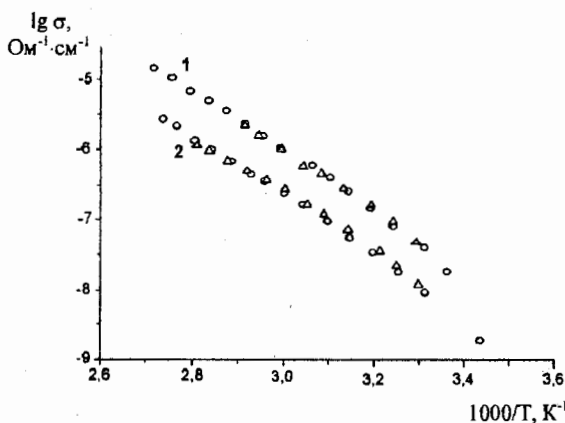


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности для ТПЭ СКН-40 - LiAsF₆ (1) и СКН-40 - LiClO₄ (2) с отношением [CN]:[Li] = 60:1; o – охлаждение, Δ – нагрев

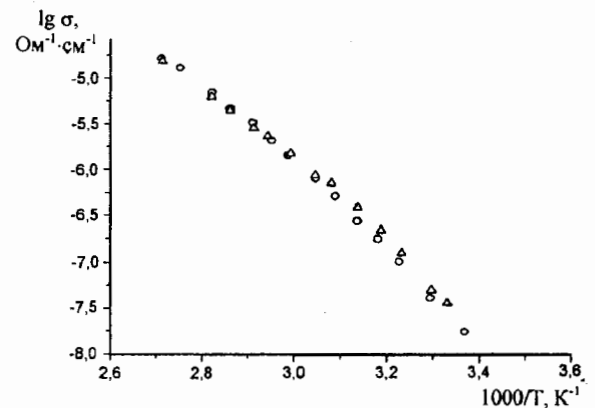


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности для ТПЭ СКН-40 - LiAsF₆ с отношением [CN]:[Li]=20:1; o – охлаждение, Δ – нагрев

Величина гистерезиса возрастает по мере увеличения концентрации соли. Анализ вида ИК-спектров электролитов системы СКН-40 - LiAsF₆ показал, что в этом интервале концентраций наряду со свободными анионами AsF₆⁻ наблюдается резкое увеличение числа контактных ионных пар Li⁺ · AsF₆⁻ и по мере дальнейшего увеличения концентрации появляются ионные тройники типа Li⁺ · AsF₆⁻ · Li⁺ (см. табл. 2). Измерения катионных чисел переноса для электролитов СКН-40 - LiClO₄, выполненные поляризационным методом, показали, что в ионном транспорте принимают участие как положительно,

так и отрицательно заряженные частицы, т.е. в переносе одновременно участвуют носители заряда различной природы. Их соотношение изменяется с температурой, а процессы установления равновесия заторможены из-за особенностей поведения полимерного растворителя. Поэтому наклон зависимости $\lg \sigma - 1/T$ обусловлен одновременно несколькими процессами: а) собственно миграцией заряженных частиц различного сорта; б) изменением соотношения их концентраций с температурой. Появление гистерезиса на зависимостях охлаждение – нагрев, очевидно, связано с замедленной кинетикой процессов образования и диссоциации ионных ассоциатов. Подчинение температурной зависимости уравнению Аррениуса является формальным.

Анализ литературы свидетельствует, что большая часть предложенных ТПЭ относится к вышеупомянутому концентрационному интервалу, поскольку именно здесь наблюдаются максимальные величины электропроводности. Полученные авторами результаты хорошо согласуются с литературными данными: по мере увеличения концентрации соли до $[CN]:[Li] \sim 10:1$ проводимость ТПЭ на основе СКН-40 возрастает и по величине приближается к проводимости электролитов других изученных систем [4]. Так же, как и у электролитов на основе ПЭО, практически значимые величины электропроводности достигаются лишь при повышенных температурах, а при комнатной не превышают $10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. В отличие от полимерных электролитов с невысокими концентрациями соли, для таких электролитов пока не предложено общепризнанных моделей ионного транспорта, а участие в нем ионных ассоциатов (контактных ионных пар и ионных тройников) некоторыми авторами оспаривается [24]. Раскрытие истинного механизма ионного транспорта требует дальнейших исследований, направленных, в первую очередь, на более детальное изучение структуры макромолекулярных ионных растворов в этой концентрационной области.

При дальнейшем увеличении концентрации соли лития (от $[CN]:[Li] \approx 10:1$ до предела растворимости соли в СКН-40) результаты измерений по обычной методике в режиме “охлаждение – нагрев” становятся невоспроизводимыми; величины проводимости таких ТПЭ явным образом зависят от термической предыстории и для одного и того же образца могут различаться на несколько порядков величины (рис.3). Однако при соблюдении некоторых условий электролиты с предельно высокой концентрацией соли лития могут проявлять необычные транспортные свойства, не описанные в литературе для ТПЭ – в ряде случаев нами наблюдалась проводимость порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при температурах, близких к комнатной. Измерения литиевых чисел переноса, выполненные методом потенциостатической поляризации для высокопроводящих ТПЭ системы СКН-40 - LiClO_4 , а также для образцов с предельно

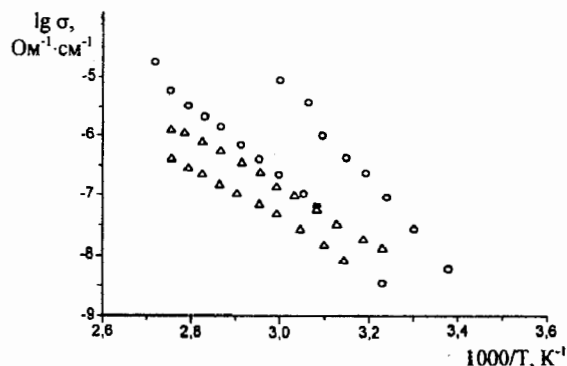


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности для ТПЭ СКН-40 - LiAsF_6 ($[CN]:[Li] = 5:1$) и СКН-40 - LiCF_3SO_3 ($[CN]:[Li] = 8:1$), полученные при повторных измерениях на одних и тех же образцах с интервалом 3-5 сут. (иллюстрация влияния термической предыстории образца и дрейфа параметров во времени); o – LiAsF_6 , Δ – LiCF_3SO_3

высокой концентрацией LiClO_4 , не проявляющих высокой проводимости, показали, что в ионном транспорте участвуют только положительно заряженные частицы. ИК-спектры в области валентных колебаний гексафторарсенат-иона образцов системы СКН-40 - LiAsF_6 с концентрацией соли, превышающей $[CN]:[Li] = 10:1$, указывают на присутствие в пленках значительных количеств ионных тройников или, возможно, ассоциатов более высокого порядка по мере приближения к пределу растворимости соли (см. табл. 2). Анализ ИК-спектров позволяет предполагать, что в структуру ионных ассоциатов могут быть включены и нитрильные группы полимера-растворителя, координированные катионами лития. Обнаруженное экспериментально влияние термической предыстории образца на его транспортные свойства указывает на замедленность процессов образования ионных ассоциатов и формирования равновесной структуры макромолекулярного ионного раствора. Очень низкая скорость релаксационных процессов подтверждается видом ИК-спектров, снятых для пленки СКН-40 - LiClO_4 ($[CN]:[Li] = 2,5:1$) до и после ступенчатой термообработки ($25-95^\circ\text{C}$) в процессе длительного хранения (8 месяцев) при комнатной температуре: вид спектра в области полосы поглощения нитрильных групп постоянно изменялся и так и не вернулся к первоначальному (рис. 4).

Обнаруженное авторами появление уникальной высокой литиевой проводимости при температурах, близких к комнатной, у ТПЭ с предельно высокими концентрациями соли лития требовало дополнительной экспериментальной проверки. Поэтому, в дополнение к данным, полученным для ТПЭ на основе СКН-40, были изучены транспортные свойства ТПЭ на основе другой полимерной матрицы – ПАН-сополимера. В качестве соли лития был взят перхлорат. Учитывая, что предел растворимости LiClO_4 в СКН-40 соответствует $[CN]:[Li] \approx 2:1$, проводимость ТПЭ на основе ПАН-сополимера измеряли для об-

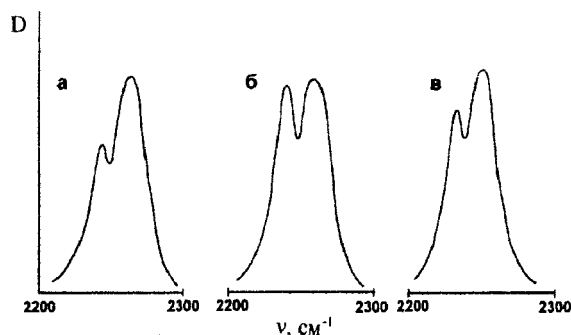


Рис. 4. ИК-спектры пленок SKN-40 - LiClO₄ ([CN]:[Li]=2,5:1) в области валентных колебаний ν_{CN}: а – исходная пленка, б – после ступенчатой термообработки, в – через 8 мес. (комнатная температура)

разцов с отношениями [CN]:[Li] от 5:1 до 2:1. Полученные пленки ТПЭ были аморфными (по данным РФА), прозрачными и стеклообразными. Измерения, проведенные после предварительной термообработки при 45°C, подтвердили существование области высокой проводимости. Все исследуемые образцы продемонстрировали высокие значения электропроводности – порядка 10⁻³–10⁻⁴ Ом⁻¹·см⁻¹ при 20–45°C (рис.5). При этом вид температурных зависимостей электропроводности, имеющих форму прямых линий, в координатах lg σ – 1/T характеризовался либо слабым наклоном, либо отсутствием заметного наклона, либо слабым противоположным наклоном [25]. Аналогичное поведение наблюдалось и для высокопроводящих электролитов систем SKN-40 - LiClO₄ и SKN-40 - LiAsF₆. Отсутствие температурной зависимости проводимости, так же, как и ее обратная зависимость в пределах ограниченной области концентраций, описаны в литературе для ряда жидких растворов литиевых солей в диполярных апротонных растворителях с относительно низкими значениями диэлектрической проницаемости и вязкости [26]. Согласно предположениям авторов [26] в концентрированном растворе образуются крупные ионные ассоциаты, включающие ионы, ионные пары и молекулы растворителя. Перенос заряда в таком электролите можно пред-

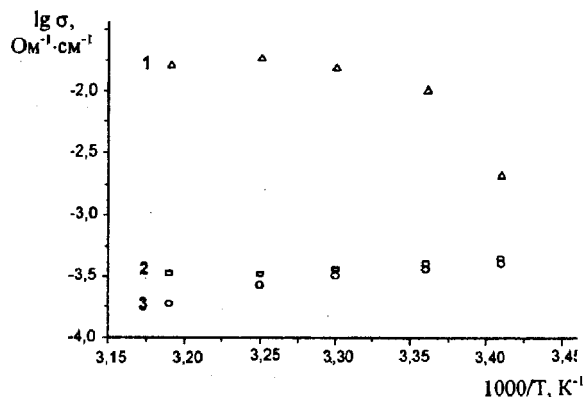


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности для ТПЭ ПАИ-сополимер - LiClO₄: 1 - [CN]:[Li]=2:1; 2 - [CN]:[Li]=3:1; 3 - [CN]:[Li]=5:1

ставить как результат поворота, переориентации или перестройки этих больших кластеров, что не требует больших энергетических затрат.

Макромолекулярный растворитель является средой с низкой диэлектрической проницаемостью [27], поэтому в концентрированных макромолекулярных ионных растворах действительно должны существовать сильные ионно-ионные взаимодействия. Следовательно, полимерный электролит с высоким содержанием соли справедливо рассматривать как “кулоновскую жидкость”, имеющую больше общего с расплавленной солью или сольватом, чем с неводным раствором [4]. Результаты моделирования систем “растворитель – ионная соль” методом молекулярной динамики хорошо согласуются с этими взглядами [28]. При очень высоких концентрациях соли картина равновесия в модельной системе может быть представлена образованием больших кластеров и аппроксимирована структурой расплавленной соли, а ионная проводимость является результатом кооперативной перестройки конфигурации ионных кластеров. Результаты расчетов структурных, термодинамических и транспортных свойств в концентрированных неводных растворах, моделирующих ТПЭ, выполненные в работе [28], показывают, что образование ионных кластеров, характеризующихся особым механизмом ионного транспорта, в высококонцентрированных ТПЭ представляется очень вероятным.

Анализ всей совокупности полученных авторами экспериментальных данных и литературных источников позволяет предположить, что полимерные системы, относящиеся к области высоких концентраций соли, являются наиболее перспективными объектами для создания высокопроводящих ТПЭ. По-видимому, высокопроводящее состояние в концентрированном макромолекулярном ионном растворе возникает при условии образования особой структуры раствора, состоящей из ионных кластеров некоторого оптимального размера, контактирующих друг с другом и образующих макрокластеры, пронизывающие пленку электролита. Образование такой структуры обеспечивает существование специфических низкоэнергетических путей миграции катионов. Возможно, в транспорте ионов принимает участие сильно разупорядоченная поверхность ионных ассоциатов. Характер температурных зависимостей проводимости высокопроводящих ТПЭ на основе сополимеров акрилонитрила может служить косвенным свидетельством образования ионных кластеров в исследуемых пленках. Однако условия формирования высокопроводящей структуры в ТПЭ и сама эта структура пока до конца не ясны и требуют дальнейшего изучения.

Систематические исследования ТПЭ на основе аморфных сополимеров акрилонитрила в широком диапазоне концентраций выявили рекордно высокую и, возможно, униполярную литиевую проводимость при температурах, близких к комнатной, у ТПЭ с

предельно высокими концентрациями соли лития. Превращение таких электролитов в материал, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к электролиту для ХИТ, делает необходимыми дальнейшие фундаментальные исследования структуры концентрированных макромолекулярных ионных растворов, механизмов ионной ассоциации и ионного транспорта, что позволит в дальнейшем обеспечить установление научно обоснованных режимов стабилизации их высокопроводящего состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Попытки улучшения транспортных свойств традиционных ТПЭ на основе ПЭО путем добавки второго некристаллизующегося полимера (ПВА) и исследование механизма влияния добавок ПВА на структуру и ионный транспорт показали, что возможности такого способа увеличения проводимости исчерпываются предельной величиной $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. По-видимому, это связано с ограничениями, накладываемыми самим механизмом ионного транспорта в таких электролитах. Существенного прогресса в повышении транспортных свойств удалось достичь для новых ТПЭ на основе сополимеров акрилонитрила в области высоких концентраций соли лития за счет формирования особой структуры полимерного электролита и реализации принципиально иного механизма ионного транспорта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-03-32033) и Министерства образования РФ (грант № 97-9,3-324).

The research described in this publication was made possible in part by Award No.REC-005 of the U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (CRDF).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scrosati B., Neat R. // Applications of Electroactive Polymers / Ed. B.Scrosati. London: Chapman & Hall, 1993. P.182.
2. Linford R.G. // Applications of Electroactive Polymers / Ed. B.Scrosati. London: Chapman & Hall, 1993. P.1.

3. Bruce P.G., Gray F.M. // J. Solid State Electrochemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. P.119.
4. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. New York: VCH Publishers, Inc., 1991. 245 p.
5. Berthier C. et al. // Solid State Ionics. 1983. V.11. P.91.
6. Orihara K., Yonekura H. // J. Macromol. Sci. 1990. V.27A. P.1217.
7. Florjanczyk Z., Wieczorek W. // Solid State Phenomena. 1994. Vol. 39-40. P. 161.
8. Croce F. et al. // J. Power Sources. 1990. Vol. 32. P. 381.
9. Capuano F., Croce F., Scrosati B. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.138. P.1918.
10. MacCallum J.R., Smith M.J., Vincent C.A. // Solid State Ionics. 1984. V.11. P.307.
11. Cowie J.M.G. // Polymer Electrolyte Review-1 / Eds. J.R.MacCallum, C.A.Vincent. London: Elsevier, 1987. P.92.
12. Abraham K.M. // Applications of Electroactive Polymers / Ed. B.Scrosati. London: Chapman & Hall, 1993. P.96.
13. Wright P.V. // Electrochim. Acta. 1998. V.43. P.1137.
14. Reihel I., Bayoudh S., Baudry P., Majastre H. // Electrochim. Acta. 1998. V.43. P.1171.
15. Chung S.H. et al. // Solid State Ionics. 1998. V.112. P.153.
16. Angell C.A., Liu C., Sanchez E. // Nature (London). 1993. V.362. P.137.
17. McHattie G.S., Imrie C.T., Ingram M.D. // Electrochim. Acta. 1998. V.43. P.1151.
18. Bruce P.G., Vincent C.A. // J. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1989. V.88. P.43.
19. Kruglyashov A.L. et al. // Solid State Phenomena. 1994. V.39-40. P.185.
20. Animitsa I.E., Kruglyashov A.L., Bushkova O.V., Zhukovsky V.M. // Solid State Ionics. 1998. V.106. P.321.
21. Animitsa I.E., Volosentseva L.I., Zhukovsky V.M. // Solid State Ionics. 1999. V.119. P.245.
22. Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т.73. С.640.
23. Ratner M. // Polymer Electrolyte Review-1 / Eds. J.R.MacCallum, C.A.Vincent. London: Elsevier, 1987. P.173.
24. Boden N., Leng S.A., Ward I.M. // Solid State Ionics. 1991. V.45. P.261.
25. Bushkova O.V., Zhukovsky V.M., Lirova B.I., Kruglyashov A.L. // Solid State Ionics. 1999. V.119. P.217.
26. Плахотник В.Н., Товамаш Н.Ф., Ковтун Ю.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т.292. С.1426.
27. MacCallum J.R., Vincent C.A. // Polymer Electrolyte Review-1 / Eds. J.R.MacCallum, C.A.Vincent. London: Elsevier, 1987. P.23.
28. Forsyth M. et al. // Solid State Ionics. 1992. V.53-56. P.1011.