

УДК 541.135 : 541.64

Проблема быстрого ионного транспорта в твердых полимерных электролитах

**В. М. Жуковский, О. В. Бушкова, Б. И. Лирова,
А. П. Тютюнник, И. Е. Анимица**

ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ЖУКОВСКИЙ — доктор химических наук, профессор Химического факультета Уральского государственного университета им. А. М. Горького. Область научных интересов: физическая химия твердого тела, структура и свойства полимеров, электрохимия.

ОЛЬГА ВИКТОРОВНА БУШКОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ физики и прикладной математики Уральского государственного университета им. А. М. Горького. Область научных интересов: электрохимия, структура и свойства полимеров, физическая химия твердого тела.

БЕЛЛА ИВАНОВНА ЛИРОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент Химического факультета Уральского государственного университета им. А. М. Горького. Область научных интересов: молекулярная спектроскопия, структура и свойства полимеров.

АЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ ТЮТЮННИК — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

ИРИНА ЕВГЕНЬЕВНА АНИМИЦА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент Химического факультета Уральского государственного университета им. А. М. Горького. Область научных интересов: электрохимия, физическая химия твердого тела, структура и свойства полимеров.

620083 Екатеринбург, просп. Ленина, 51, Уральский государственный университет им. А. М. Горького, тел. (3432)61-75-53, факс (3432)61-59-78, E-mail vladimir.zhukovsky@usu.ru

Полимерные электролиты, сочетающие в себе механические свойства полимеров и транспортные характеристики, близкие к характеристикам жидких электролитов, имеют огромные перспективы использования в различных областях современной техники, в первую очередь в электрохимической энергетике. Замена жидких электролитов на полимерные открывает возможности для создания легких, компактных и транспортабельных источников энергии (в частности литиевых). Кроме того, замена на полимерные электролиты позволяет избежать ряда технологических и экологических проблем, которые возникают в случае производства и применения жидких электролитов.

Прежде чем перейти к проблеме ионного переноса в полимерных электролитах, дадим краткую характеристику этим электролитным системам.

С точки зрения компонентного состава полимерные электролиты можно разделить на две группы: электролиты, содержащие низкомолекулярный растворитель, и электролиты, не содер-

жащие низкомолекулярного растворителя,— так называемые твердые полимерные электролиты. В первой группе различают микропористые, гелевые и пластифицированные электролиты [1]. Микропористые полимерные электролиты представляют собой пористый полимерный сепаратор, пропитанный раствором соли в диполярном апротонном растворителе. Они характеризуются наиболее высокими значениями общей ионной проводимости, приближающимися к характеристикам жидких неводных электролитов, и хорошими механическими свойствами. Гелевые полимерные электролиты — пространственная сетка, образованная макромолекулами или их агрегатами, в которой распределен раствор соли в диполярном апротонном растворителе. Эти электролитные системы имеют достаточно высокую ионную проводимость (до 10^{-3} — 10^{-4} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) и в ряде случаев довольно хорошие механические свойства. В пластифицированных электролитах содержание диполярного апротонного растворителя значительно ниже, чем

в гелевых, как правило, заметно ниже и их электропроводность. Существенным недостатком полимерных электролитов, содержащих низкомолекулярный растворитель, за исключением микропористых, является возможная термодинамическая нестабильность их фазового состава. Кроме того, общий недостаток полимерных электролитов первой группы связан с возможностью испарения низкомолекулярного растворителя при хранении и эксплуатации. Наконец, присутствием низкомолекулярного растворителя обусловлены недостатки, общие с жидкими неводными электролитами, — это химическая и электрохимическая активность по отношению к литиевому аноду и возможность нежелательной соинтеркаляции молекул растворителя в материал катода. Все эти процессы могут приводить к деградации характеристик химических источников тока на основе полимерных электролитов.

Твердые полимерные электролиты, не содержащие низкомолекулярных жидкостей и представляющие собой системы типа полимер (или смесь полимеров) — соль, наиболее инертны по отношению к материалам электродов. Кроме того, важно, что их компонентный состав не изменяется со временем. Однако твердые полимерные электролиты, как правило, обладают недостаточно высокими транспортными характеристиками.

Нерешенной до сих пор общей для всех полимерных электролитов проблемой остается нежелательное участие анионов в ионном транспорте [2]. Вклад аниона в проводимость полимерного электролита обычно даже превышает вклад катиона. Катионная проводимость ограничивается из-за координации катиона полярными группами полимерной матрицы или образования сольватной оболочки с участием низкомолекулярного растворителя, что значительно увеличивает размер мигрирующей частицы.

Существует несколько принципиально возможных способов достижения катионных чисел переноса, близких к единице: 1) использование солей с анионами очень большого размера; 2) использование полиэлектролита, где носители отрицательного заряда химически связаны с полимерной цепью; 3) целенаправленное формирование структуры, в которой возможна только миграция катионов. В первом случае подвижность аниона может быть уменьшена, но не преодолена полностью. Недостатком второго способа зачастую является низкая проводимость полиэлектролитов [3]. Поэтому в последнее время возрос интерес исследователей к третьему пути повышения доли катионного транспорта [4].

С технологической точки зрения наиболее привлекательны твердые полимерные электролиты, не содержащие низкомолекулярного растворителя [4]. Для них можно достичь хороших механических свойств и достаточно высокой проводимости при

температуре окружающей среды (не ниже 10^{-4} — 10^{-3} Ом $^{-1}$ •см $^{-1}$). Кроме того, желательно, чтобы они обладали униполярной проводимостью по катиону щелочного металла [2, 4].

Принципы создания таких материалов могут быть выработаны на базе фундаментальных исследований механизмов ионного транспорта в твердых полимерных электролитах. Поэтому целью данной работы было установление факторов, определяющих быстрый ионный транспорт в твердых электролитах на основе кристаллических и аморфных полимерных матриц.

Одним из направлений нашей работы стало изучение процессов переноса в твердых полимерных электролитах на основе полиэтиленоксида (ПЭО).

Полиэтиленоксид — полимер с кристаллической структурой, склонный к образованию кристаллических комплексов с растворенными в нем солями. Фазовые диаграммы систем полиэтиленоксид—соль показывают наличие одного или нескольких кристаллических комплексов стехиометрического состава [3, 5]; в пленках таких электролитов наблюдается формирование сферолитов. Поскольку, как было установлено ранее, высокую ионную проводимость обеспечивает аморфная часть полимерного электролита [6], то основным подходом к решению проблемы повышения ионного переноса в твердых электролитах на основе полиэтиленоксида представляется модифицирование их структуры с целью подавления кристаллизации. Традиционно для этого используются следующие наиболее распространенные приемы: 1) введение добавок второго некристаллизующегося полимера [7, 8]; 2) добавление инертных к электролиту неорганических соединений (например, Al₂O₃ [9], LiAlO₂ [10]); 3) сшивание полимерной матрицы в трехмерную сетку [3, 11]. Последний прием наименее эффективен. Что касается введения тонкодисперсной неорганической фазы, то этот путь приводит к получению отдельного класса электролитических материалов — композитных полимерных электролитов, исследование которых не входило в нашу задачу. Поэтому мы сосредоточили свое внимание на изучении механизма влияния добавок второго аморфного полимера — поливинилацетата (ПВА) на процессы электро- и массопереноса в полиэтиленоксидной системе.

Выполненные нами исследования ионного транспорта в электролитах (ПЭО_{1-x}ПВА_x)₁₀ LiClO₄, а также измерения диффузионной подвижности радионуклида ²²Na в пленках ПЭО_{1-x}ПВА_x показали полную корреляцию между видом концентрационных зависимостей ионной проводимости и коэффициента диффузии катиона щелочного металла (натрия). Было установлено, что введение поливинилацетата в количестве $x \leq 0,20$ существенно увеличивает скорость электро- и массопереноса — на соответствующих зависимостях в этой области наблюда-

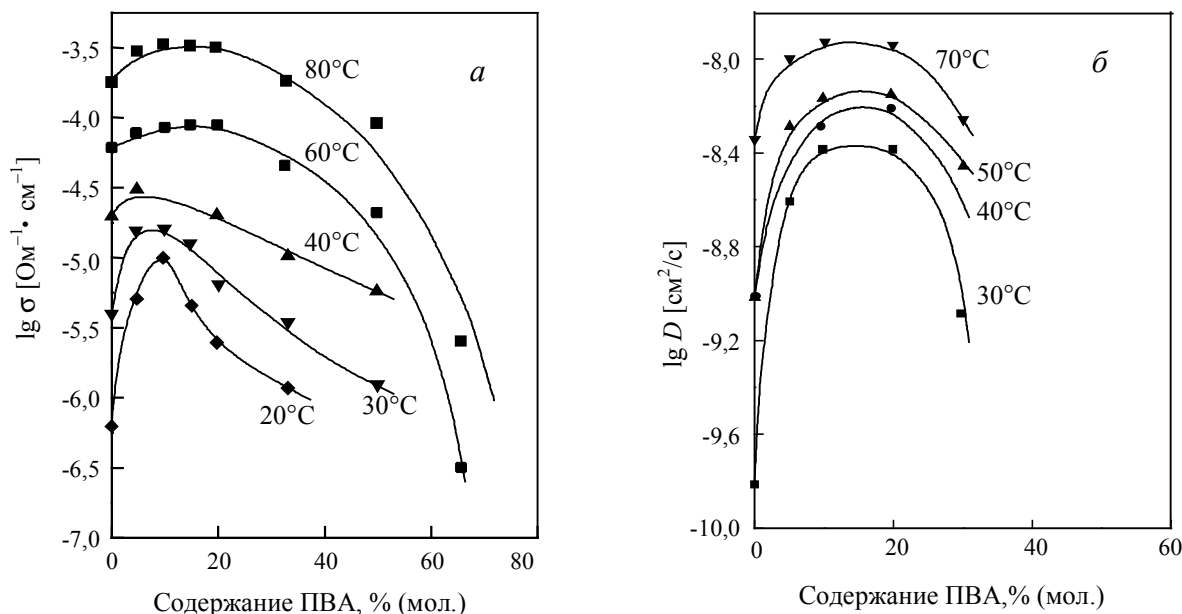


Рис. 1. Влияние добавок поливинилацетата на ионную проводимость электролитов $(\text{PЭO}_{1-x}\text{PBA}_x)_{10}\text{LiClO}_4$ (а) и коэффициент диффузии ^{22}Na в пленках $\text{PЭO}_{1-x}\text{PBA}_x$ (б)

ются максимумы (рис. 1). При этом наибольший эффект увеличения проводимости в пленках $(\text{PЭO}_{1-x}\text{PBA}_x)_{10}\text{LiClO}_4$ и коэффициента диффузии радионуклида ^{22}Na в пленках $\text{PЭO}_{1-x}\text{PBA}_x$ наблюдается при температурах, близких к комнатной, выше 60°C эффект минимален. При 25°C электропроводность достигала $10^{-5}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, что очень близко к результатам других авторов для модифицированных твердых электролитов на основе полиэтиленоксида [7, 8].

Выяснение механизма влияния добавки аморфного полимера на скорость переноса ионов в кристаллизующихся полимерных матрицах нами проводилось на базе обширного экспериментального материала — исследование кристаллической структуры и морфологии пленок $(\text{PЭO}_{1-x}\text{PBA}_x)_{10}\text{LiClO}_4$, определение концентрационных зависимостей степени кристалличности, измерение температуры плавления сферолитов полиэтиленоксида и комплекса $(\text{PЭO})_6\text{LiClO}_4$ (состав сферолитов идентифицировали по фазовой диаграмме системы $\text{PЭO}-\text{LiClO}_4$ [12]). Установлено, что варьирование содержания добавки поливинилацетата приводит к изменению морфологии пленок вплоть до образования аморфной структуры при высоких содержаниях ПВА ($x \geq 0,30$). Что касается зависимости общей степени кристалличности от содержания аморфного полимера, то, как показали исследования, она не носит экстремального характера — в области малых добавок поливинилацетата ($x \leq 0,20$) она лишь незначительно снижается. Поэтому степень кристалличности сама по себе не может служить объяснением резкого ускорения транспортных процессов в этой концентрационной области. Полученные результаты дают основания

заключить, что добавки поливинилацетата предотвращают образование сферолитов полиэтиленоксида и оказывают влияние на размер сферолитов $(\text{PЭO})_6\text{LiClO}_4$, а при $x \geq 0,30$ кристаллизация в системе практически полностью прекращается. Наибольшей проводимостью характеризуются пленки не с минимальной степенью кристалличности (как считалось ранее [7, 8]), а с максимальной межфазной поверхностью.

Механизм влияния добавок аморфного полимера на скорость процессов переноса в полиэтиленоксидных пленках, по нашим предположениям, заключается в следующем. Макромолекулы поливинилацетата локализуются в аморфных областях сферолитов, представляющих собой разупорядоченные поверхностные слои ламелей. Повышение содержания добавки аморфного полимера увеличивает долю разупорядоченных поверхностных слоев и снижает температуру плавления сферолитов полиэтиленоксида. В результате возрастает сегментарная подвижность полимерной матрицы. Снижения температуры плавления сферолитов $(\text{PЭO})_6\text{LiClO}_4$ при этом не происходит, однако при содержании поливинилацетата $0,05 \leq x \leq 0,20$ кристаллический комплекс находится в среде расплавленного полиэтиленоксида (при комнатной температуре), и увеличение x приводит к росту дисперсности кристаллической фазы и величины межфазной поверхности. Достижение максимальной доли разупорядоченных поверхностных слоев ламелей в сферолитах $(\text{PЭO})_6\text{LiClO}_4$ соответствует максимуму на концентрационной зависимости ионной проводимости (рис. 1а). При температурах выше температуры плавления комплекса $(\text{PЭO})_6\text{LiClO}_4$ эффект повышения проводимости

при добавлении поливинилацетата становится незначительным. Аналогичным образом, т.е. увеличением доли разупорядоченных поверхностных слоев сферолитов при добавлении аморфного полимера, можно объяснить и возрастание коэффициента диффузии ^{22}Na в пленках ПЭО_{1-x}ПВА_x (рис. 1б). Чрезмерное разбавление полиэтиленоксида добавками аморфного полимера существенно изменяет природу полимерной матрицы, что приводит к снижению скорости процессов переноса при $x \geq 0,30$.

Результаты исследования влияния добавок поливинилацетата на ионный транспорт в электролитах (ПЭО_{1-x}ПВА_x)₁₀LiClO₄ детально описаны в [13, 14], а на диффузию ^{22}Na в пленках ПЭО_{1-x}ПВА_x — в [15].

Анализ полученных нами экспериментальных результатов и многочисленных литературных данных, относящихся к модифицированию структуры твердых электролитов на основе полиэтиленоксида, приводит к заключению, что, по всей вероятности, проводимость $\sigma \sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ вблизи комнатной температуры приближается к предельной для этих электролитов. Эта величина отвечает максимуму на зависимостях проводимости от содержания соли лития (который практически всегда соответствует отношению [O]:[Li] от 10:1 до 8:1 [3]). Оценки вклада катионной проводимости показывают, что в ионном транспорте участвуют как положительно, так и отрицательно заряженные частицы. Достижение предельной проводимости, описанное разными авторами, обусловлено, по-видимому, характерным для таких электролитов механизмом ионного транспорта.

Исследование механизма переноса ионов в полимерных электролитах, столь необходимое для того, чтобы найти способ, как преодолеть «потолок» проводимости и добиться увеличения доли катионного транспорта, в случае систем на основе полиэтиленоксида сильно осложнено из-за склонности полимерной матрицы к кристаллизации (кристаллизация приводит к образованию пленок сложной многофазной структуры, изменяющейся с температурой и очень медленно приходящей к равновесию). Поэтому полиэтиленоксидные плен-

ки крайне неудобны как модельные объекты для фундаментального изучения механизмов ионного транспорта в твердых полимерных электролитах. С точки зрения технического использования твердые электролиты на основе полиэтиленоксида также имеют ряд существенных недостатков: их проводимость достигает практически значимой величины $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ лишь при температурах выше 60 °С, а механические свойства оставляют желать лучшего. Поэтому актуальной задачей является подбор других макромолекулярных матриц, обладающих аморфной структурой и способных образовывать сольватные комплексы с ионными солями.

Как показали наши исследования, в качестве полимерных матриц для твердых полимерных электролитов с успехом могут быть использованы различные сополимеры акрилонитрила, содержащие электронодонорные группы $\text{C}\equiv\text{N}$. (Известно, что в качестве среды для жидких неводных электролитов широко применяется ацетонитрил $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$ — дипольный апротонный растворитель.) К числу достоинств сополимеров акрилонитрила следует отнести такие показатели, как разнообразие их марок, выпускаемых российской промышленностью (от сополимеров для производства волокон до бутадиен-нитрильных каучуков), дешевизна, доступность, а также хорошие механические свойства (прочность, гибкость, эластичность и т.д.), позволяющие получать на их основе материалы в виде тонких (порядка нескольких десятков мкм) пленок. Использование сополимеров акрилонитрила (а не гомополимера) исключает кристаллизацию полимерной матрицы, а также позволяет варьировать ее физические свойства от эластомера до стеклообразного полимера. В таблице приведены состав и характеристики использованных в данной работе сополимеров акрилонитрила.

При исследовании транспортных свойств (электропроводность и катионные числа переноса) твердых электролитов на основе сополимеров акрилонитрила было обнаружено, что присутствие в пленках твердого полимерного электролита небольших количеств низкомолекулярного растворителя на несколько порядков снижает общую ион-

Таблица

Сополимеры акрилонитрила, использованные для получения твердых полимерных электролитов

Техническое название	Содержание звеньев акрилонитрила, % (масс.)	Компонент сополимеризации	Структура	Температура стеклования, °С	Диэлектрическая проницаемость	Молекулярная масса
СКН-26	26—28	Бутадиен	Аморфный полимер	–42	10,2	$\sim 3 \cdot 10^5$
СКН-40	36—40	Бутадиен	То же	–32	12,0	$4,4 \cdot 10^5$
ПАН	93	Метакриловая кислота, итаконовая кислота	—, —	75	5	$6,6 \cdot 10^4$

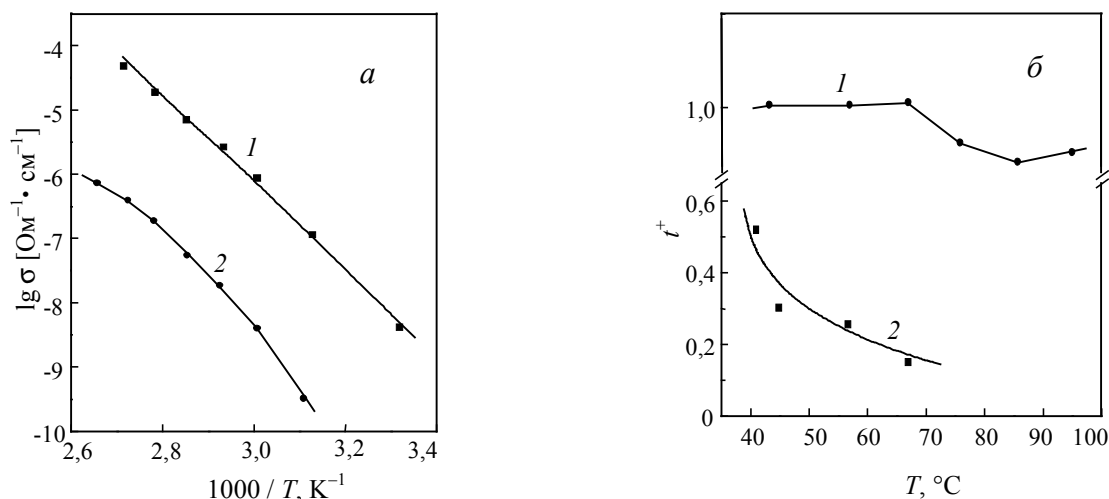


Рис. 2. Влияние остаточного низкомолекулярного растворителя на ионную проводимость и катионные числа переноса твердых полимерных электролитов SKH-40—LiClO₄:

a — [CN]:[Li] = 2:1; *б* — [CN]:[Li] = 2,5:1:6; 1 — без растворителя, 2а и 2б — 9 и 22% (масс.) диметилформамида

ную проводимость (рис. 2а) и уменьшает долю катионной проводимости (рис. 2б).

Этот эффект мы наблюдали для электролитов ПАН—LiClO₄, SKH-40—LiClO₄, SKH-40—LiAsF₆, SKH-40—LiCF₃SO₃, полученных методом полива из растворов в диметилформамиде и метилэтилкетоне [16, 17]. Как показали ИК-спектроскопические исследования, остаточный низкомолекулярный растворитель, обладающий более сильными донорными свойствами, чем координирующие группы C≡N макромолекул, остается в первой координационной сфере катиона лития даже после длительной сушки в вакууме при повышенных температурах [16]. Для исключения эффекта мешающего влияния и получения корректных результатов нами был разработан метод создания пленок полимерного электролита, полностью свободного от остаточного низкомолекулярного растворителя [18], с использованием которого проводились дальнейшие исследования.

Согласно современным представлениям, твердые полимерные электролиты рассматривают как растворы ионных солей в полимерной матрице, играющей роль неподвижного растворителя [3, 19, 20]. Исследование ионной структуры полимерных электролитов и корректная интерпретация их транспортных свойств требует знания предела растворимости соли в полимерной матрице. Существующие методы исследования фазовых равновесий в системах полимер — соль [3, 5] ориентированы на системы с кристаллизующейся полимерной матрицей и неприменимы к электролитным системам на основе аморфных полимеров, для которых такие измерения практически не проводились. Нами был осуществлен такой путь: готовились образцы полимерных электролитов в широком интервале концентраций и определялась гра-

ница области гомогенности по появлению избытка нерастворившейся соли с применением методов оптической микроскопии в поляризованном свете, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии (выделение фазы нерастворившейся соли проявляется в виде изломов на зависимостях параметров полос поглощения групп C≡N от концентрации соли) [21]. Оказалось, что растворимость солей лития LiClO₄, LiAsF₆ и LiCF₃SO₃ в различных сополимерах акрилонитрила при комнатной температуре достаточно высока и соответствует отношению [CN]:[Li] от 4:1 до 2:1.

Локальные структуры, образующиеся в твердых полимерных электролитах в различных концентрационных и температурных интервалах в пределах области гомогенности системы полимер — соль, определяются процессами ионной сольватации и ассоциации. Различные структуры макромолекулярного ионного раствора должны порождать и различные механизмы ионного транспорта. В свою очередь, механизм транспорта ионов определяет как общую проводимость электролита, так и долю катионной проводимости.

Имеющиеся в литературе сведения относительно ионной структуры аморфных полимерных электролитов относятся к единичным образцам, в лучшем случае — к узкому интервалу концентраций соли. Поэтому до сих пор не было сделано попыток выявить закономерности структурообразования в твердых полимерных электролитах при варьировании содержания соли и в литературе встречаются лишь отрывочные данные относительно ионной структуры полимерных электролитов [3, 20]. Работ, где бы прослеживалось изменение структуры макромолекулярного ионного раствора в пределах всей области гомогенности, пока не опубликовано. В связи с этим нами были про-

ведены исследования процессов ионной сольватации и ассоциации в системах сополимер акрилонитрила—литиевая соль в широком интервале концентраций соли (ИК-спектроскопический метод) и предпринята попытка моделирования ионной структуры твердого полимерного электролита. Установлено, что растворение солей лития происходит за счет образования донорно-акцепторной связи $C\equiv N \cdots Li^+$ между нитрильными группами макромолекул и катионами лития [16]; взаимодействия между полимером-растворителем и анионами солей лития $LiClO_4$, $LiAsF_6$ и $LiCF_3SO_3$ отмечено не было.

Исследование процессов ионной ассоциации в широком интервале концентраций соли (до предела растворимости) было выполнено на модельной системе СКН-40— $LiAsF_6$. Выбор этой системы обусловлен тем обстоятельством, что в литературе имеются данные относительно проявления ионной ассоциации в ИК-спектрах гексафторарсенат-аниона [22, 23], которые позволяют идентифицировать присутствие в полимерных пленках свободных анионов AsF_6^- , контактных ионных пар $Li^+ \cdot AsF_6^-$ и спектроскопически неразличимых с ними ионных тройников типа $AsF_6^- \cdot Li^+ \cdot AsF_6^-$ и $Li^+ \cdot AsF_6^- \cdot Li^+$, а также ассоциатов более высокого порядка. Установлено, что по мере увеличения концентрации соли происходит закономерное изменение ионной структуры твердого полимерного электролита: полная диссоциация (область низких концентраций до $[CN]:[Li] \approx 30:1$), затем возникновение ионных пар, резкое увеличение их числа и появление ионных тройников (область средних концентраций, $[CN]:[Li]$ от $\approx 30:1$ до $\approx 10:1$) и далее образование ионных ассоциатов высокого порядка и постепенное формирование отдельных фрагментов кристаллической структуры $LiAsF_6$ по мере приближения к пределу растворимости $LiAsF_6$ в

СКН-40 (область высоких концентраций, $[CN]:[Li]$ от $\approx 10:1$ до $4:1$). Результаты исследований позволили в дальнейшем провести моделирование локальных структур, образующихся в различных концентрационных областях (в настоящее время эти данные готовятся к публикации). Есть все основания полагать, что существование концентрационных интервалов с различным характером ионной ассоциации (а следовательно, и с различными механизмами ионного транспорта) является общей закономерностью для всех твердых полимерных электролитов.

На примере модельной системы СКН-40— $LiAsF_6$ было показано, что существует явная корреляция между ионной структурой полимерного электролита и его транспортными характеристиками. Температурные зависимости ионной проводимости полностью диссоциированного электролита (область низких концентраций) в аррениусовских координатах имеют вид дуги и описываются уравнением Вогеля—Таммана—Фульшера:

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp [-B/(T-T_0)]$$

Результаты измерений в режиме «охлаждение—нагрев» полностью воспроизводятся (рис. 3а). По мере возрастания роли ион-ионных взаимодействий с увеличением концентрации соли лития дуга сглаживается и переходит в прямую линию (рис. 3б). Температурные зависимости электропроводности твердых полимерных электролитов с заметной ролью ионной ассоциации формально подчиняются уравнению Аррениуса:

$$\sigma = A/T \exp [-E_a/RT]$$

Было также отмечено, что при переходе от одной концентрационной области к другой сначала прослеживается гистерезис на зависимостях «ох-

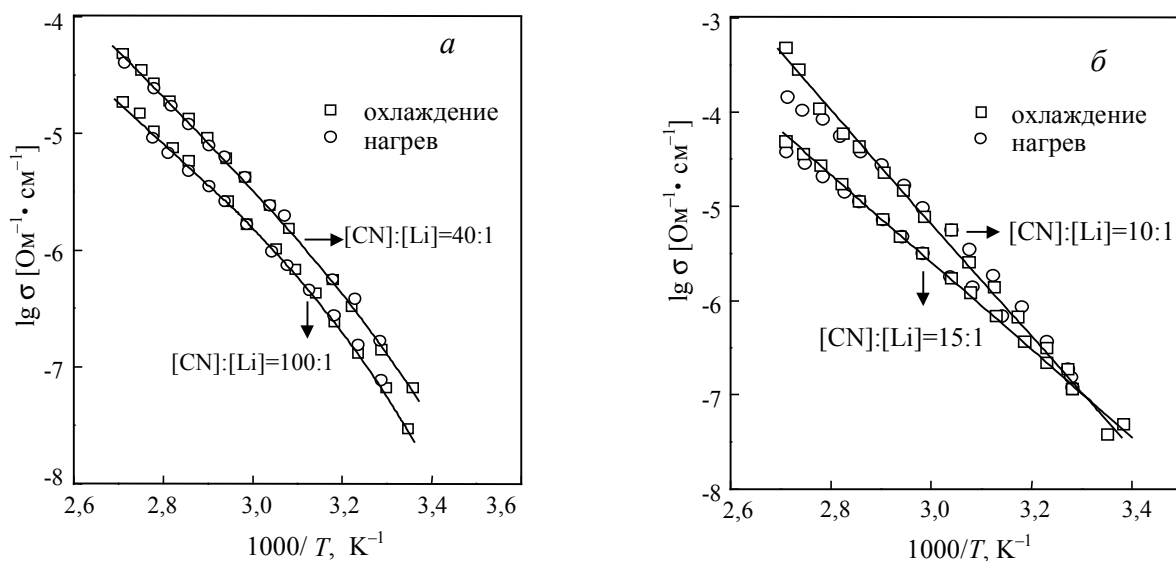


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости твердых полимерных электролитов СКН-40— $LiAsF_6$ в области низких (а) и средних (б) концентраций соли

лаждение—нагрев» (область средних концентраций, рис. 3б), а затем наблюдается полная невоспроизводимость результатов измерений при многократном циклировании (рис. 4), при этом проводимость зависит от термической предыстории образца в области высоких концентраций. Кроме того, наблюдается очень значительное увеличение времени достижения равновесных значений электропроводности твердого полимерного электролита (от нескольких часов в области низких концентраций до нескольких месяцев — в области высоких концентраций). Возрастание роли ионной ассоциации и усложнение ионных агрегатов по мере увеличения концентрации соли замедляют формирование равновесной структуры твердого полимерного электролита. Таким образом, постепенное изменение ионной структуры электролитов СКН-40—LiAsF₆ в пределах области гомогенности сопровождается закономерными изменениями их транспортных характеристик.

Аналогичные температурные зависимости электропроводности получены и для систем СКН-40—LiClO₄ и СКН-40—LiCF₃SO₃ в широком интервале концентрации соли (результаты исследований обобщены в [24]).

Как отмечено выше, образование различных локальных структур должно с неизбежностью порождать и различные механизмы переноса ионов. Единая точка зрения относительно механизма транспорта ионов существует только для полностью диссоциированного электролита. В твердых полимерных электролитах, в отличие от жидких неводных электролитов, не может происходить

трансляционный перенос сольватированного полимерными цепями катиона, а имеет место лишь перемещение ионов вследствие локального движения сегмента цепи, например поворота. Предполагается [3, 20], что транспорт ионов осуществляется посредством разрыва координационных связей и образования новых связей между ионом и координирующими группами полимерной матрицы. Для реализации такого механизма должен быть доступен некоторый свободный объем, обеспечивающий сегментарную подвижность полимерной цепи. Если транспорт ионов осуществляется по модели свободного объема, то температурные зависимости проводимости должны описываться уравнением Вогеля—Таммана—Фульшера. Эта гипотетическая схема ионного транспорта не принимает во внимание ион-ионных взаимодействий и поэтому справедлива лишь, когда ими можно пренебречь. Полученные нами экспериментальные результаты подтверждают корректность такой модели ионного транспорта для области низких концентраций соли. Следствием такого механизма является одновременный транспорт и катионов, и анионов, причем можно с уверенностью прогнозировать превалирование анионного транспорта над катионным. Скорость ионного транспорта в этом случае определяется двумя главными факторами — сегментарной подвижностью полимерной матрицы и концентрацией соли; обе эти величины имеют свои ограничения. Поэтому полимерные электролиты с таким механизмом ионного транспорта не могут рассматриваться как перспективные электролитические материалы.

Макромолекулярный растворитель — среда с низкой диэлектрической проницаемостью, поэтому образование в твердых полимерных электролитах ионных пар и ионных ассоциатов является вполне ожидаемым [3, 25]. Относительно механизма ионного транспорта с участием ионных пар и ионных тройников ранее были высказаны два основных предположения [3]: 1) имеет место миграция ионных тройников как таковых по механизму, аналогичному описанному выше, 2) перенос осуществляется в результате протекания процессов редиссоциации ионных пар и ионных тройников. Измерения катионных чисел переноса, выполненные нами и другими авторами, указывают на одновременное участие в ионном транспорте как положительно, так и отрицательно заряженных частиц, состав которых в условиях сосуществования свободных ионов, ионных пар и ионных тройников однозначно идентифицировать пока не удастся. На основании вышеописанных экспериментальных данных нельзя сделать окончательных выводов относительно механизма переноса ионов в твердых полимерных электролитах в области средних концентраций; соответствующие исследования в настоящее время нами продолжаются. Можно лишь утверждать, что проводимость твердых по-

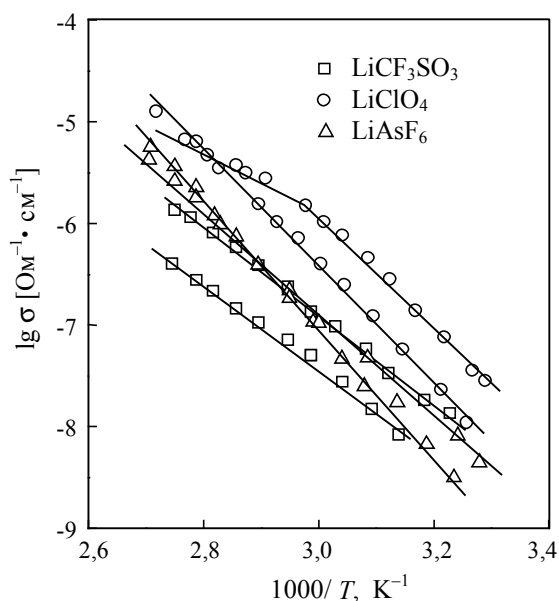


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости твердых полимерных электролитов СКН-40—LiClO₄, СКН-40—LiAsF₆ и СКН-40—LiCF₃SO₃ в области высоких концентраций соли ([CN]:[Li] = 8:1)

лимерных электролитов в области средних концентраций не является униполярной. Анализ наших и литературных данных показывает, что для всех изученных систем полимер—соли этой концентрационной области отвечают максимумы на изотермах электропроводности. Поэтому многие исследователи сосредоточили свое внимание именно на таких полимерных электролитах, однако достаточно высокие величины проводимости зарегистрированы пока при температурах существенно выше комнатной.

В концентрированных макромолекулярных ионных растворах должны существовать сильные ион-ионные взаимодействия, поэтому полимерный электролит с предельно высоким содержанием соли можно справедливо рассматривать как «кулоновскую жидкость», имеющую больше общего с расплавленной солью или сольватом, чем с неводным раствором [3, 20]. С этими взглядами хорошо согласуются результаты моделирования систем «неводный растворитель—ионная соль» методом молекулярной динамики [26, 27]. Модельные расчеты показывают, что при очень высоких концентрациях соли состояние равновесия в системе может быть представлено образованием больших кластеров и аппроксимировано структурой расплавленной соли, причем очень вероятно принципиально иной механизм транспорта ионов за счет кооперативной перестройки структуры ионных ассоциатов.

До сих пор концентрированные твердые полимерные электролиты не привлекали к себе особого внимания исследователей-экспериментаторов и опубликованных работ, посвященных экспериментальному изучению транспортных свойств и структуры твердых полимерных электролитов вблизи предела растворимости соли, нет. Причиной, очевидно, является резкое снижение проводимости по сравнению с электролитами в области средних концентраций. Полученные нами экспериментальные результаты хорошо согласуются с предположениями об образовании ионных ассоциатов высокого порядка. Их появлением и постепенной сменной механизма проводимости, по-видимому, и объясняются особенности процессов переноса в концентрированных твердых полимерных электролитах. Увеличение концентрации соли в системе СКН-40—LiAsF₆ приводит к возрастанию размеров ионных агрегатов, к постепенному формированию фрагментов кристаллической решетки LiAsF₆ и в конечном итоге — к фазовому разделению и выходу за пределы области гомогенности.

При изучении транспортных свойств в концентрированных системах СКН-40—LiClO₄ нами было обнаружено уникальное явление — возникновение униполярной литиевой проводимости (измерения катионных чисел переноса электролитов для других систем пока не проводились). При этом в некоторых случаях униполярная литиевая про-

водимость достигала $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и слабо зависела от температуры. Этот эффект наблюдался и для электролитов системы ПАН—LiClO₄ при предельно высоких концентрациях соли [17]. По нашей гипотезе, причиной возникновения униполярной проводимости является перколяционный эффект — образование в результате ассоциации ионов бесконечного кластера, пронизывающего пленку полимерного электролита, при достижении пороговой концентрации отдельных ионных агрегатов. Учитывая, что размер катиона лития в несколько раз меньше размера аниона, можно предположить, что в пределах ионного агрегата единственными подвижными частицами должны быть именно катионы лития. Объяснением аномально высоких значений ионной проводимости концентрированных твердых полимерных электролитов может быть предположение о формировании особой структуры такого кластера, обеспечивающей низкоэнергетические пути миграции катионов. Таким образом, можно надеяться, что в области предельно высоких концентраций соли лития принципиально будет достигнута высокая и при этом униполярная литиевая проводимость в твердом полимерном электролите.

Отдельной проблемой остается стабилизация высокопроводящего состояния в концентрированных твердых полимерных полиэлектролитах, которая может быть решена только при условии выяснения механизма самого процесса ускоренного катионного транспорта. Это, в свою очередь, требует исследования структурообразования в концентрированных макромолекулярных ионных растворах. Поэтому после завершения исследований в рамках представленного здесь проекта нами была поставлена задача поиска путей стабилизации высокопроводящего состояния в твердых полимерных электролитах.

Важнейший результат работы, выполненной нами в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 97-03-32347, — установление роли процессов структурообразования в электролитных системах на основе кристаллических и аморфных полимерных матриц в формировании транспортных свойств твердых полимерных электролитов. Полученные результаты позволили определить перспективные пути оптимизации транспортных свойств полимерных электролитов. Проблемы, рассмотренные в проекте, ориентированы на создание новых материалов с высокой ионной проводимостью, что является основой для дальнейшего прогресса в развитии электрохимической энергетики.

В заключение отметим, что поддержка Российским фондом фундаментальных исследований дала возможность сформировать в Уральском

государственном университете приоритетное научное направление по физикохимии и электрохимии нового поколения электролитических материалов — твердых полимерных электролитов, осуществлять подготовку специалистов высшей квалификации, вовлечь студентов в активную научную работу, обеспечить исследовательской группе (включая студентов) участие в научных конференциях различных уровней, в том числе и зарубежных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колосницын В.С. Литиевые источники тока. Матер. VI Междунар. конф., Новочеркасск, 19—21 сент., 2000. Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ). Новочеркасск: Набл, 2000. С. 117.
2. Doyle M., Fuller T., Newman J. *Electrochem. Acta*, 1994, v. 39, № 13, p. 2073.
3. Gray F.M. *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. New York: VCH Publishers, Inc., 1991, p. 245.
4. Wright P.V. *Electrochem. Acta*, 1998, v. 43, № 10—11, p. 1137.
5. Fauteux D. *Polymer Electrolyte Review-2*. Eds. J.R. MacCallum, C.A. Vincent. London, New York: Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1989, p. 121.
6. Berthier C., Gorecki W., Minier M. e. a. *Solid State Ionics*, 1983, v. 11, p. 91.
7. Orihara K., Yonekura H. *J. Macromol. Sci.*, 1990, v. 27A, p. 1217.
8. Florjanczyk Z., Wiczorek W. *Solid State Phenomena*, 1994, v. 39—40, p. 161.
9. Croce F., Capuano F. e. a. *J. Power Sources*, 1990, v. 32, p. 381.
10. Capuano F., Croce F., Scrosati B. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, v. 138, p. 1918.
11. MacCallum J.R., Smith M.J., Vincent C.A. *Solid State Ionics*, 1984, v. 11, p. 307.
12. Vallee A., Besner S., Prudhomme J. *Electrochem. Acta*, 1992, v. 37, p. 1579.
13. Kruglyashov A.L., Animitsa I.Ye., Bushkova O.V., Zhukovsky V.M. e. a. *Solid State Phenomena*, 1994, v. 39—40, p. 185.
14. Animitsa I.E., Kruglyashov A.L., Bushkova O.V., Zhukovsky V.M. *Solid State Ionics*, 1998, v. 106, p. 321.
15. Animitsa I.E., Volosentseva L.I., Zhukovsky V.M. *Ibid.*, 1999, v. 119, p. 245.
16. Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. *Ж. физ. химии*, 1999, т. 73, с. 640.
17. Bushkova O.V., Zhukovsky V.M., Lirova B.I., Kruglyashov A.L. *Solid State Ionics*, 1999, v. 119, p. 217.
18. Патент 2136084 РФ, бюл. изобр., 1999, № 24, с. 558.
19. Linford R.G. *Applications of Electroactive Polymers*. Ed. by B. Scrosati. London: Chapman & Hall, 1993, p. 1.
20. Bruce P.G., Gray F.M. *Solid State Electrochemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995, p. 95—117.
21. Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М., Тютюник А.П. *Ж. физ. химии*, 2001, т. 75, № 4, с. 594.
22. Перельгин И.С., Климчук М.А. *Координационная химия*, 1990, т. 16, вып. 8, с. 1042.
23. Inoue N., Xu M., Petrucci S. *J. Phys. Chem.*, 1987, v. 91, p. 4628.
24. Жуковский В.М., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Кругляшов А.Л. *Электрохимическая энергетика*, 2001, т. 1, № 1-2, с. 45.
25. MacCallum J.R., Vincent C.A. *Polymer Electrolyte Review—1*. Eds. J.R. MacCallum, C.A. Vincent. Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1987, p. 23.
26. Boden N., Leng S.A., Ward I.M. *Solid State Ionics*, 1991, v. 45, p. 261.
27. Forsyth M., Payne V.A., Ratner M.A., de Leeuw S.W. e. a. *Solid State Ionics*, 1992, v. 53—56, p. 1011.