

Получение твердых полимерных электролитов на основе вторичных ацетатов целлюлозы

С. С. Попова, А. В. Денисов, Т. О. Рябухова, Н. А. Окишева

Рассмотрены процессы структурирования в объеме и на границе твердый полимерный электролит пленочного типа – литиевый электрод. Обсуждены механизмы структурных превращений и проблемы, возникающие в процессе работы электрохимических систем такого типа. На примере твердых пленочных электродов из ацетатов целлюлозы, наполненных солями лития, выявлены оптимальные условия структурирования, обеспечивающие высокую электронно-ионную проводимость модифицированных ионами лития ПТПЭП и перспективность их использования при разработке литий-ионных аккумуляторов пленочной конструкции на полимерной основе.

Ключевые слова: пленочный электролит, вторичный ацетат целлюлозы, диффузия, массоперенос, электропроводность.

Введение

Разработка сверхминиатюрных обратимо работающих источников тока с пленочным полимерным электролитом и пленочными электродами — перспективное направление в современной электрохимии. Возможность использования тонких пленочных электролитов и электродов на полимерной основе открывает пути увеличения удельной разрядной мощности источников тока. Однако большие токи утечки, невысокая сохраняемость заряда, весьма трудоемкая технология изготовления заставляют искать более надежные материалы и технологии для производства твердоэлектролитных электрохимических систем [1].

Полимеры и растворы полимеров представляют собой структурно-сложные гетерогенные системы, в которых могут присутствовать как супрамолекулы, возникающие в результате межмолекулярной ассоциации нескольких компонентов, так и молекулярные ансамбли, образующиеся в результате спонтанной ассоциации с образованием микроскопической организации (кластеры, мицеллы, микрогелевые частицы) [2, 3].

Для супрамолекулярных ансамблей характерны разные типы взаимодействий: координационные (с ионами металлов), электростатические, водородные,

донорно-акцепторные [3]. Однако все эти типы взаимодействий слабее, чем ковалентные и, следовательно, возможна химическая модификация надмолекулярных структур в полимерах для формирования надежных электропроводящих путей.

Известно, что полимерная матрица из вторичного ацетата целлюлозы благодаря его особой структуре может обеспечить высокую электронную и ионную проводимость [2].

Макромолекулы целлюлозы — линейные неразветвленные цепи, построенные из большого числа остатков D-глюкопиранозы, соединенных между собой 1,4 β-глюкозидными (ацетальными связями) (рис. 1).

Элементарное звено макромолекулы целлюлозы содержит три свободные гидроксильные группы. В сухой целлюлозе практически все ОН-группы участвуют в образовании водородных связей. Первичный элемент надмолекулярной структуры

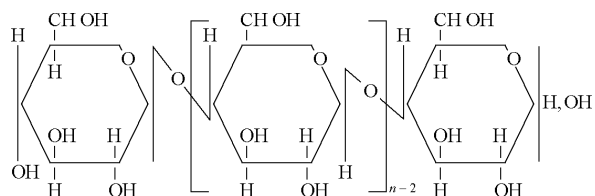


Рис. 1. Макромолекула целлюлозы.

целлюлозы — микрофибрилла толщиной 3,5–10 нм, длиной 50–60 нм, имеет форму спирали. В состав микрофибрилл входит несколько сотен макромолекул. Микрофибриллы образуют агрегаты размером 30 × 150 нм.

По своему строению целлюлоза и ее полностью замещенные эфиры [4] в кристаллическом состоянии представляют собой стереорегулярные высокоориентированные кристаллические полимеры. Частично замещенные эфиры, в том числе вторичный ацетат целлюлозы (ВАЦ) (степень замещения гидроксильных групп на ацетатные — 240–260 %), обладают значительной неоднородностью структуры и представляют собой кристаллы, содержащие большое количество дефектов. Степень кристалличности ВАЦ — 60–70 % [4].

При растворении в ацетоне ацетаты целлюлозы образуют структурно-сложные гетерогенные системы, которые, наряду с ассоциированными макромолекулами, содержат гель-частицы (ГЧ), представляющие собой композиции, в которых кристаллические участки целлюлозы и гемицеллюлоз сочетаются с разрыхленными областями, иммобилизованными растворителем, по которым происходит агрегация фрагментов ГЧ за счет Н-связей различных уровней энергии [4, 5]. Благодаря наличию в макромолекулах ВАЦ карбонильного кислорода — C=O, к которому в значительной степени смещена электронная плотность, а также полуацетального кислорода, соединяющего звенья целлюлозы и ее эфиров [5], при добавлении солей в раствор ВАЦ в ацетоне возможно взаимодействие катионов солей с электронодонорным кислородом гидроксильных и сложноэфирных групп, а также глюкозидным кислородом, которые могут служить донорами неподеленных электронных пар, в частности, для катионов Li⁺ при введении в раствор ВАЦ йодида лития. В результате координационного взаимодействия катионов с фрагментами макромолекул ВАЦ ослабляется связь “катион – анион” в молекуле соли и обеспечивается свобода перемещения катионов в полимерной матрице и миграция их под действием электрического тока от одной функциональной группы к другой (эстафетная проводимость).

Чередование гидроксильных и ацетатных групп вдоль цепи полимерной молекулы создает возможность для донорно-акцепторного взаимодействия, например, для LiI по схеме:



Стрелками показано смещение электронной плотности. Ионы-носители при этом могут осуществлять перескок (hopping) между активными центрами, а противоионы создают барьеры, препятствующие ионной проводимости. Ослабление взаимодействия “катион – анион” под влиянием OH-групп в основной цепи способствует обеспечению более высокой проводимости.

С другой стороны, известно, что анионы йода способны образовывать с гетероциклическими ароматическими соединениями плоские катионы, содержащие йод в виде трехзарядного иона I³⁺ [6, 7]. Например, ацетатный комплекс I(CH₃COO)₃ содержит катион I³⁺, стабилизированный координацией [6, 8]. Заслуживает внимания и тот факт, что LiI может образовывать с Li-алкилами твердые комплексы стехиометрического состава R-Li(LiI)_n, где R — углеводородный радикал и 1 ≤ n ≤ 6 [6], важной структурной особенностью которых является способность к молекулярной ассоциации. С другой стороны, комплексные анионы I₅⁻, I₇⁻, I₉⁻ — весьма подвижные агрегаты [9] и могут обеспечивать электропроводящие пути для ионов лития. Таким образом, растворы ВАЦ(LiI) в ацетоне представляют собой сложные гетерогенные системы, в которых возможна эстафетная проводимость.

Цель настоящей работы — исследование и разработка способа получения твердого пленочного электролита на основе ВАЦ, наполненного йодидом лития LiI, и анализ влияния процессов структурирования на электролитические свойства твердого электролита ВАЦ(LiI).

Методика эксперимента

Формирование пленок электролита LiI(ВАЦ)

Пленочный электролит на основе ВАЦ, наполненный йодидом лития, получали способом сухого формования [10] из 10 %-х растворов ВАЦ в ацетоне. Использовали свежеприготовленные растворы, так как со временем возможна их коагуляция и старение. Навеску измельченного LiI, высушенного до постоянной массы, смешивали с определенным объемом раствора ВАЦ в ацетоне. Суспензию выливали в специальные цилиндрические формы (диаметр 5 см, площадь основания 78,5 см²), торец которых шлифовали к подложке с гладкой ровной поверхностью из стекла толщиной 20 мм. Суспензию в форме оставляли на 48 ч в вытяжном шкафу, при температуре 19–20 °С. При этом в результате испарения ацетона в растворе ВАЦ (ацетон) происходило фазовое разделение и пост-

роение трехмерной структуры студня. Действие противоположных сил контракции в студне ВАЦ и адгезии его к подложке приводило к микроразрывам в структуре студня и формированию мелкопористой структуры [11, 12].

Исследование пленок, с содержанием 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 масс. % наполнителя (LiI) от массы сухой пленки позволило выявить закономерности влияния изменения степени структурирования макромолекул и их агрегирования в маточных растворах на структуру ВАЦ(LiI) пленок и ее электролитические свойства: диффузию, массоперенос, проводимость.

Получение пленочного катода C_8CrO_3 (ВАЦ)

Пленочный катод также получали в виде пленок на основе ацетата целлюлозы, наполненного C_8CrO_3 , в смеси с ацетиленовой сажой ("С"). Содержание смеси C_8CrO_3 и "С" в пленках варьировали от 10 до 90 % от массы ВАЦ.

При каждом заданном содержании C_8CrO_3 количество "С" (сажи) варьировали от 0 до 80 %. Содержание C_8CrO_3 определяли относительно массы смеси ВАЦ + C_8CrO_3 . Например, для приготовления катода с содержанием 5 % C_8CrO_3 (0 % "С") брали 10 мл 10 % раствора ВАЦ в ацетоне, что в пересчете на объем (плотность ацетона $\rho_{\text{АЦ}} = 0,79 \text{ г/см}^3$) соответствует 113 мл ацетона ($90/0,79 = 113 \text{ мл}$). Следовательно, в 10 мл полученного раствора содержится 0,885 г ВАЦ, а масса сухой наполненной пленки C_8CrO_3 (ВАЦ) составит 0,931 г.

Соответственно, необходимая для приготовления суспензии 5 % C_8CrO_3 на основе 10 мл раствора ВАЦ навеска C_8CrO_3 составит $0,931 - 0,885 = 0,046 \text{ г}$.

При введении в суспензию 30 % сажи содержащийся в сухой пленке ВАЦ (0,885 г) составит 70 % при массе сухого образца 1,286 г и для приготовления суспензии на 10 мл раствора необходимо взять $1,286 - 0,885 = 0,401 \text{ г}$ "С". Оставляя содержание "С" + ВАЦ постоянным, варьируемое содержание C_8CrO_3 считаем от массы "ВАЦ + C_8CrO_3 ": 10% C_8CrO_3 составит 0,1 г C_8CrO_3 . Рассчитанные количества сажи — 0,401 г, C_8CrO_3 — 0,1 г и 10 мл 10 % раствора ВАЦ перемешиваем до однородного состояния. Для полного смачивания достаточно 10 мин.

Готовую суспензию выливали в специальные формы, установленные на гладкой, ровной стеклянной поверхности. Горловины форм тщательно шлифовывали к стеклянной подложке. Для удаления ацетона формы с суспензией выдерживали 48 ч в вытяжном шкафу при температуре 19–20 °С. Испарение ацетона при выбранном температурном

режиме способствовало формированию структуры пленки. Полученные пленки высушивали до постоянного веса и вырубали образцы для испытаний.

Синтез C_8CrO_3 проводили по методике [13]. Для этого порошки CrO_3 и сажи после измельчения в равных количествах смешивали, снова перетирали в течение 30 мин до однородного состояния и спекали в муфельной печи при 198 °С в течение 40 ч.

Отмеренные количества порошков сажи и C_8CrO_3 предварительно тщательно перемешивали в фарфоровой ступке в течение 20 мин.

Получение LiAl-анода на основе алюминиевой фольги

В качестве анода использовали пленочный литий-алюминиевый электрод, который готовили по методу катодного внедрения лития в алюминиевую матрицу из раствора $LiClO_4$ моль/л в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (1:1) [14].

Внедрение лития в Al-электрод-матрицу проводили в ячейке из термостойкого стекла, снабженной термостабилизирующей рубашкой. Перед каждой серией экспериментов ячейку промывали горячей серной кислотой, большим количеством проточной воды и тщательно ополаскивали бидистиллированной водой. Затем ячейку в разобранном виде сушили при 105 °С в сушильном шкафу. Перед экспериментом ячейку ополаскивали рабочим раствором. Противоелектродом обычно служил металл (платина), электровыделение которого проводили на исследуемом рабочем электроде из раствора соответствующей соли.

Для измерения потенциала на рабочем Al-электроде использовали неводный хлорсеребряный электрод (ХСЭ), который соединялся с электролитической ячейкой через промежуточный сосуд с помощью капилляра Луггина. Соединительный сосуд также был снабжен термостабилизирующей рубашкой.

Неводный ХСЭ готовили на основе стандартного ХСЭ, который многократно промывали бидистиллированной водой и сушили при 105 °С в сушильном шкафу. Затем промывали в диметилформамиде (ДМФ) и вновь сушили. Высушенный электрод помещали в сосуд с рабочим 1 М раствором $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ) (1:1), насыщенным хлоридом лития и выдерживали в течение 1–3 суток. Этим же раствором заполняли промежуточный сосуд и капилляр Луггина.

Методы исследования

Для определения электропроводности использовали ячейку с платиновыми или титановыми элект-

родами. Кроме того, в работе были использованы LiAl анод и катод на основе соединения C_8ScO_3 .

Структуру пленок изучали методами оптической микроскопии с помощью оптического микроскопа "EPIGNOST" фирмы "Цейс".

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН 3.0 в фильтрованном FeK_{α} -излучении с фокусировкой по Бреггу – Брентано по стандартной методике.

Для масс-спектрометрического анализа вторичных ионов использована установка НИИМФ СГУ (Научно-исследовательский институт механики и физики Саратовского государственного университета), включающая масс-спектрометр МИ – 1305 и универсальную приставку с ионной пушкой и камерой мишени. Установка позволяет исследовать твердые тела в диапазоне атомных масс от 1 до 230 а.е.м.

Для гальваностатических исследований из полученных пленок вырубали образцы электролита площадью $1,2 \text{ см}^2$ и, соответственно, площадью $0,25 \text{ см}^2$ — для исследований по методу переменного тока [6, 11, 12].

Проводимость твердых полимерных электролитов (ТПЭ), как известно, определяет величину максимальной мощности источника тока, а коэффициент диффузии соли и число переноса иона — значение максимального (предельного) отбираемого тока. Для определения коэффициента диффузии и числа переноса ионов Li^+ в твердом полимерном электролите ВАЦ(LiI) в электрохимической системе (ВАЦ)LiAl/LiI был использован мост переменного тока P5021.

Результаты и их обсуждение

Импеданс систем с твердым электролитом существенно отличается от импеданса систем металлический электрод – жидкий электролит. В таких системах отсутствует классическая конфигурация: сопротивление электролита – емкость двойного слоя – фарадеевский импеданс [11, 15, 16]. Вместо этого

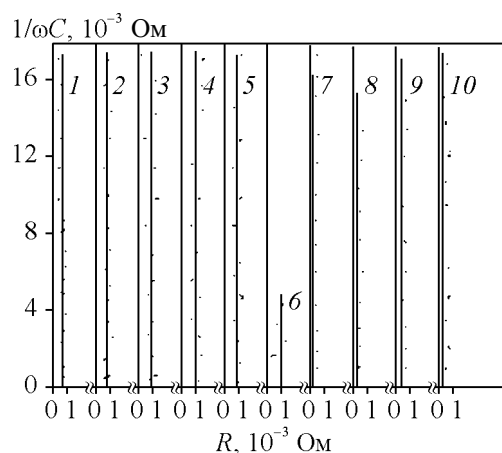


Рис. 2. Годограф импеданса ячейки Ti/LiI(ВАЦ)/Ti при содержании LiI в ТПЭ в масс. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70; 9 – 80; 10 – 90.

появляется конфигурация: граница раздела электрод/электролит – объем твердого электролита – вторая граница раздела электрод/электролит, или, в случае идентичности обеих границ, граница раздела электрод/электролит – объем электролита. В связи с этим были проведены измерения с блокирующими электродами из титана и электродами, обратимыми по ионам Li^+ , электродами из сплава LiAl [14]. Для блокирующих электродов (Ti) аналогично идеально поляризуемым системам, импеданс носит преобладающе емкостный характер. Для обменных электродов (LiAl), ТПЭ обменивающихся ионами Li^+ с проводящим по ионам Li^+ , импеданс является в основном резистивным [16].

На рис. 2 приведены годографы импеданса ячеек с блокирующими электродами Ti/LiI(ВАЦ)/Ti, которые характеризуются резким возрастанием

$\frac{1}{\omega C_{вх}}$ (ω — круговая частота переменного тока, $C_{вх}$ — емкостная составляющая импеданса) при практически постоянном значении омической составляющей импеданса — $R_{вх}$.

Таблица 1

Значения электронных составляющих сопротивления (R_e) и электропроводности (σ_e) ТПЭ пленок системы LiI – ВАЦ в зависимости от состава

Параметры	Содержание LiI, % (от массы сухой пленки)									
	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Электронная составляющая сопротивления, R_e , Ом	600	800	800	800	800	900	77	80	80	80
Электронная составляющая электропроводности, $\sigma_e \cdot 10^3$, См/см	5,8	4,5	5,0	4,7	4,8	5,0	44	46	55	104
Толщина пленок, $l \cdot 10^3$, см	6,3	6,5	7,2	7,8	7,0	8,0	8,0	8,0	13,0	15,0

Площадь рабочей поверхности $S = 0,185 \pm 0,005 \text{ см}^2$.

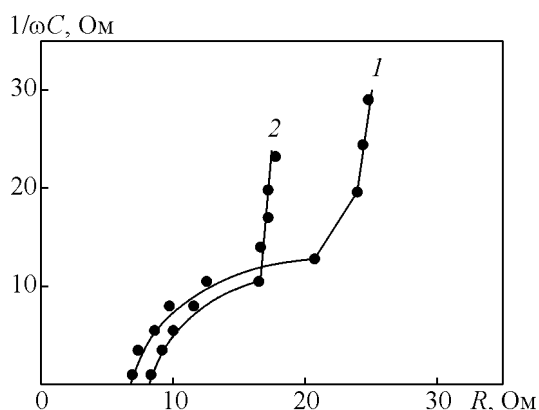


Рис. 3. Годограф импеданса ячейки LiAl/LiI(BAЦ)/LiAl при содержании LiI в ТПЭ, в масс. %: 1 – 70, 2 – 80.

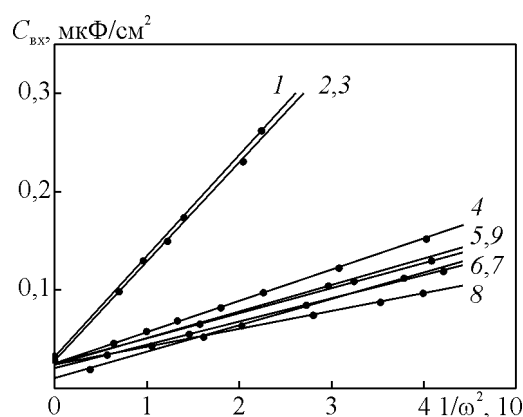


Рис. 4. Зависимость $C_{вх} - 1/\omega^2$ для ячейки LiAl/LiI(BAЦ)/LiAl при содержании LiI в ТПЭ, в масс. %: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 60, 8 – 80, 9 – 90.

Найденные экстраполяцией годографов $1/\omega C_{вх} - R_{вх}$ на ось $R_{вх}$, значения сопротивления R_e приведены в табл. 1 и характеризуют электронную составляющую электропроводности ВАЦ(LiI)-электролита.

Как видно из рис. 2 и из представленных в табл. 1 данных, электронная составляющая электропроводности электролитной пленки ВАЦ(LiI) σ_e вплоть до содержания LiI = 50 % практически не зависит от содержания LiI в пленке и $\approx (5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ См/см, затем возрастает приблизительно на порядок. Это говорит о значительных изменениях в супрамолекулярной структуре системы ВАЦ (LiI).

Если между Ti пуансонами и пленкой ТПЭ ВАЦ(LiI) поместить LiAl электроды, то поведение ячейки LiAl/LiI(BAЦ)/LiAl в переменном токе меняется (рис. 4): годограф импеданса приобретает вид незаконченной полуокружности, переходящей в прямую, которая идет под углом 45° к оси R и при некотором критическом значении R стрелой уходит вертикально вверх.

При снижении содержания LiI в пленочном ТПЭ на основе ВАЦ до 10 – 20 % полуокружность на годографе импеданса системы LiAl/LiI(BAЦ) вырождается в вертикальную прямую (рис. 4), которая смещается в область R_e , почти на порядок более низких,

Таблица 2

Значения электрических параметров системы LiAl/LiI(BAЦ) при различном содержании LiI в ТПЭ

Параметры	Содержание LiI, масс. % (от массы сухой пленки)									
	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Электронная составляющая сопротивления, R_e , Ом	10,9	10,9	10,9	12,5	12,5	12,8	12,9	13,3	7,7	7,2
Сопротивление переноса заряда, $\theta_{граф}$, Ом	1,0	1,0	1,0	5,6	6,6	6,0	6,2	6,2	6,2	5,8
в точке максимума, $\omega_{max} = \frac{1}{\theta C_{дв}} \cdot 10^6$	21,3	22	22	11	11	11,2	13,9	16	18	62,5
Емкость двойного слоя, $C_{дв} \cdot 10^7$, Ф/см ²	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,16	0,13	0,10	0,10	0,08
Константа Варбурга, $A \cdot 10^{-3}$, Ом·см ⁻² ·с ^{1/2}	6,78	6,69	6,69	6,57	6,62	6,42	5,68	4,83	1,12	0,56
Угловой коэффициент наклона прямых $C_{вх} - 1/\omega^2, \frac{\Delta C_{вх}}{\Delta(1/\omega^2)} \cdot 10^6$	0,10	0,11	0,11	0,025	0,025	0,021	0,025	0,026	0,034	0,03
Сопротивление переноса заряда, $\theta = \frac{1}{\sqrt{\left[\frac{\Delta C_{вх}}{\Delta(1/\omega^2)} \right] \cdot C_{дв}}}$, Ом	21,3	20,4	20,4	41,7	41,7	55,6	55,6	55,6	55,6	20,4
Электропроводность, $\sigma \cdot 10^3$, См/см	2,80	3,15	3,40	3,50	3,50	3,60	4,20	5,20	6,30	11,90

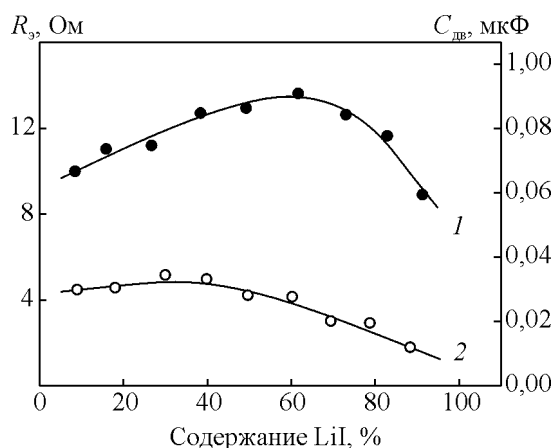


Рис. 5. Зависимость сопротивления электролита (1) и емкости двойного слоя (2) от содержания LiI в твердом полимерном электролите для ячейки LiAl/LiI(ВАЦ)/LiAl.

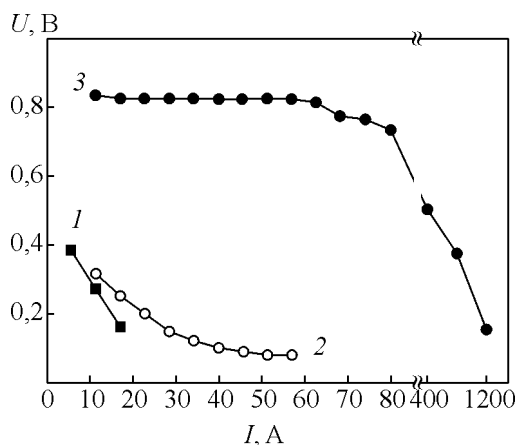


Рис. 6. Зависимость величины напряжения U на ячейках системы LiAl/LiI(ВАЦ)/ C_8CrO_3+C (ВАЦ) от тока при разном содержании LiI в ТПЭ и C_8CrO_3 в катоде: 1 – 50 % LiI, 67% C_8CrO_3 ; 2 – 71 % LiI, 65 % C_8CrO_3 ; 3 – 79 % LiI, 61 % C_8CrO_3 .

чем при высоком содержании LiI в исследуемом твердом электролите. В низкой области частот можно наблюдать и промежуточную форму импеданса.

Значения электрических параметров системы сопротивления электролита — R_s , сопротивления переноса заряда — θ , емкости двойного слоя — $C_{дв}$, константы Варбурга — A для системы LiAl/LiI(ВАЦ), найденные путем графоаналитической обработки данных, представленных на рис. 4 – 6, приведены в табл. 2.

Для ВАЦ(LiI) электролита всех исследованных составов зависимость $C_{вх} - 1/\omega^2$ имеет линейный вид (рис. 4). Прямые $C_{вх} - 1/\omega^2$ экстраполируются примерно в одну и ту же область $C_{вх(\omega \rightarrow \infty)} = 0,008 - 0,022$ мкФ/см². С изменением концентрации LiI от

10 до 80% (от массы сухой пленки в составе ТПЭ) $C_{дв}$ снижается от 0,022 до 0,008 мкФ/см² вследствие заполнения дефектов проводимости и насыщения электропроводящих путей ионами Li⁺. Влияние концентрации LiI в ТПЭ на величину углового коэффициента наклона $\Delta C_{вх}/\Delta(1/\omega^2)$ сильно проявляется только в области концентраций LiI ниже 50 масс. %. Для ТПЭ с содержанием LiI 50 – 80 % величина $\Delta C_{вх}/\Delta(1/\omega^2)$ лежит в пределах $(0,025 \pm 0,004) \cdot 10^6$ Ф/(см²·с). Сопоставление величин R_s и σ (табл. 1, 2) показывает, что ионная проводимость ВАЦ(LiI) пленок приблизительно на 3 порядка выше электронной составляющей электропроводности пленочного полимерного электролита ВАЦ(LiI) σ_e при содержании LiI от 5 до 50 % составляет $(5,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ См/см и возрастает на порядок при увеличении содержания LiI от 50 до 80 % и на два порядка для ТПЭ, содержащих 90 % LiI.

Величина сопротивления LiI(ВАЦ) для LiI 30–70% $R_s = 12,9 \pm 0,4$ Ом и снижается как при увеличении содержания LiI до 80–90% ($R_s = 7,2 \pm 7,7$ Ом), так и при уменьшении до 20% и ниже ($R_s = 10,9$ Ом). Константа Варбурга $A = (6,69 - 0,09) \cdot 10^3$ Ом·см²·с^{-1/2} и значительно снижается при содержании LiI более 50 %. Это может быть вызвано адсорбцией полианионных комплексов лития $[Li_n]^{1-n}$, благодаря структуре которых облегчается массоперенос ионов Li⁺ и их накопление на межфазной границе. Сопротивление переноса заряда достигает $\theta = (6,1 \pm 0,5)$ Ом и практически перестает меняться.

Разряд электрохимической ячейки системы системы LiAl/ВАЦ($C_8CrO_3 + C$) с ТПЭ ВАЦ(LiI) исследуемых составов в гальваностатическом режиме (рис. 6) показал, что снижение количества LiI в составе твердого электролита до 70 масс. % приводит к заметному ухудшению разрядных характеристик. Например, при токе разряда 2 мкА потенциал за доли секунды смещается от 1,06 до ~0,4 В и продолжает падать, достигая при 20 °С значения 0,2 В. В случае содержания в полимерном электролите 80 масс. % LiI разряд длится десятки минут.

Снижение поляризационного сопротивления и увеличение длительности разряда имеет место и при изменении соотношения C_8CrO_3/C в составе композиционного ВАЦ-катада. Таким образом, варьируя содержание LiI в составе пленочного ТПЭ и соотношение $C_8CrO_3:C$ в составе катода, можно направленно изменять кинетику реакции на границе ВАЦ(C_8CrO_3+C) катод/ ВАЦ(LiI) и, соответственно электрические характеристики литиевого источника тока (ЛИТ) пленочной конструкции.

В экспериментах в потенциостатических условиях можно выделить три области потенциалов (рис. 7).

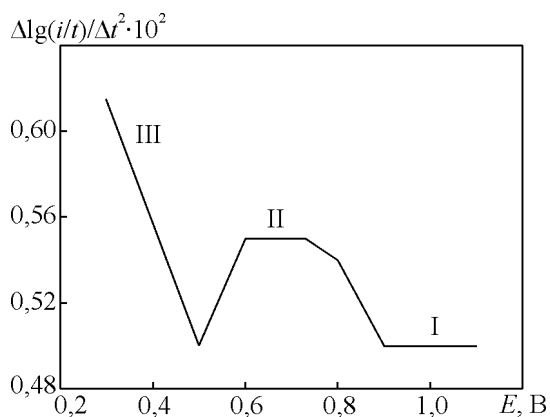


Рис. 7. Зависимость углового коэффициента наклона $\lg(i/t)/t^2$ от потенциала E при поляризации для C_8CrO_3 (ВАЦ) электрода в потенциостатическом режиме в ячейке с твердым полимерным электролитом ВАЦ(LiI).

В первой ($\geq 0,9$ В) и во второй областях (0,6 – 0,8 В) потенциалов фиксируются площадки постоянных значений $\Delta \lg(i/t)/\Delta(t^2)$ (где i — плотность тока, t — время); в третьей области величина $\Delta \lg(i/t)/\Delta(t^2)$ линейно растет с потенциалом по мере смещения его в катодную сторону. Обнаруженный характер влияния потенциала на кинетику процесса внедрения лития в C_8CrO_3 (ВАЦ) электрод согласуется с представлением о последовательном заполнении межфазной границы C_8CrO_3 (ВАЦ)/ВАЦ(LiI) монослоями фазы $Li_xC_8CrO_3$. С образованием одного монослоя на внешней его границе с электролитом, накапливаются ионы Li^+ , что приводит к возникновению градиента концентрации по ионам Li^+ в монослое и ионы Li^+ диффундируют в глубь на внутреннюю границу раздела $Li_xC_8CrO_3/C_8CrO_3$, где протекает электрохимическая реакция и формируется новый монослой $Li_xC_8CrO_3$. Увеличение катодного потен-

циала способствует повышению концентрации ионов Li^+ на внешней границе и соответственно росту градиента концентрации и возрастанию плотности тока на электроде.

В стационарных условиях на электроде устанавливается постоянная, не меняющаяся во времени плотность тока, практически не зависящая от величины потенциала: изменение потенциала в области от 0,3 до 1,0 В (относительно LiAl электрода сравнения) плотность тока изменяется в пределах от 4,85 до 5,05 мА/см². По-видимому, в этих условиях наиболее затрудненным является акт внедрения ионов Li^+ в структуру C_8CrO_3 (ВАЦ), электрод переходит в пассивное состояние.

Для выяснения роли ВАЦ в механизме переноса ионов Li^+ из электролита ВАЦ(LiI) в C_8CrO_3 (ВАЦ) электрод в исследуемой области потенциалов от 0,3 до 1,0 В (относительно LiAl электрода сравнения) были сняты $i-t$ зависимости параллельно для C_8CrO_3 (ВАЦ) и для прессованного C_8CrO_3 электрода, несодержащего ВАЦ. Оказалось, что в отсутствие ВАЦ резко возрастает влияние потенциала на скорость процесса в стационарных условиях: при длительности процесса 120 с и более плотность тока на C_8CrO_3 электроде возрастает почти в 5 раз при смещении потенциала от 0,3 до 1,0 В (относительно LiAl электрода сравнения). Таким образом, более явно проявляется влияние состава электрода на характер зависимости $[\lg(i/t)/\Delta(t^2)] - E$ при смещении потенциала в область меньших значений.

Оптическая микроскопия наполненных йодидом лития ВАЦ пленок показывает, что агрегаты кристаллов LiI_n довольно равномерно распределяются по всему фрагменту пленки (рис. 8).

С увеличением содержания LiI в пленках агрегаты частиц укрупняются и выстраиваются в цепочки определенной конфигурации, которая задается

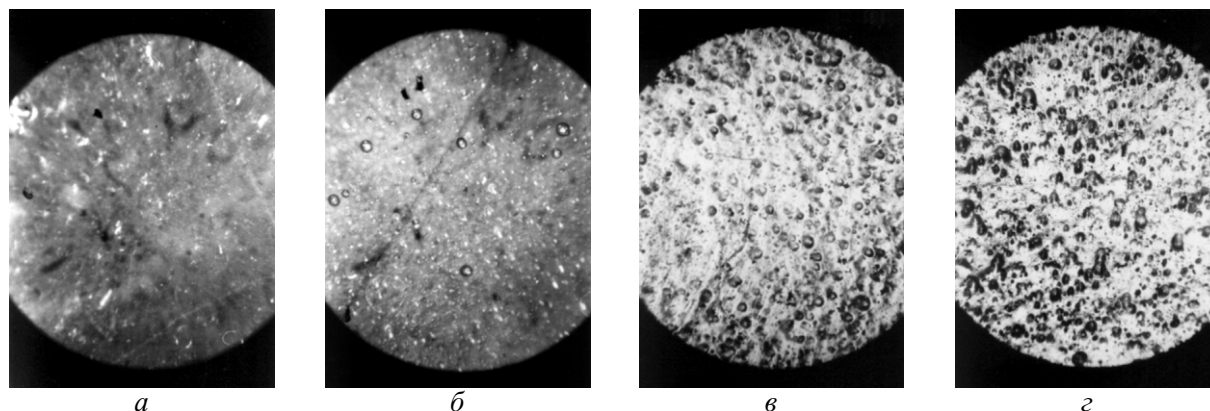


Рис. 8. Микроструктуры ВАЦ пленок, содержащих LiI, масс. %: а — без LiI; б — 5; в — 20; г — 90. Увеличение $\times 100$.

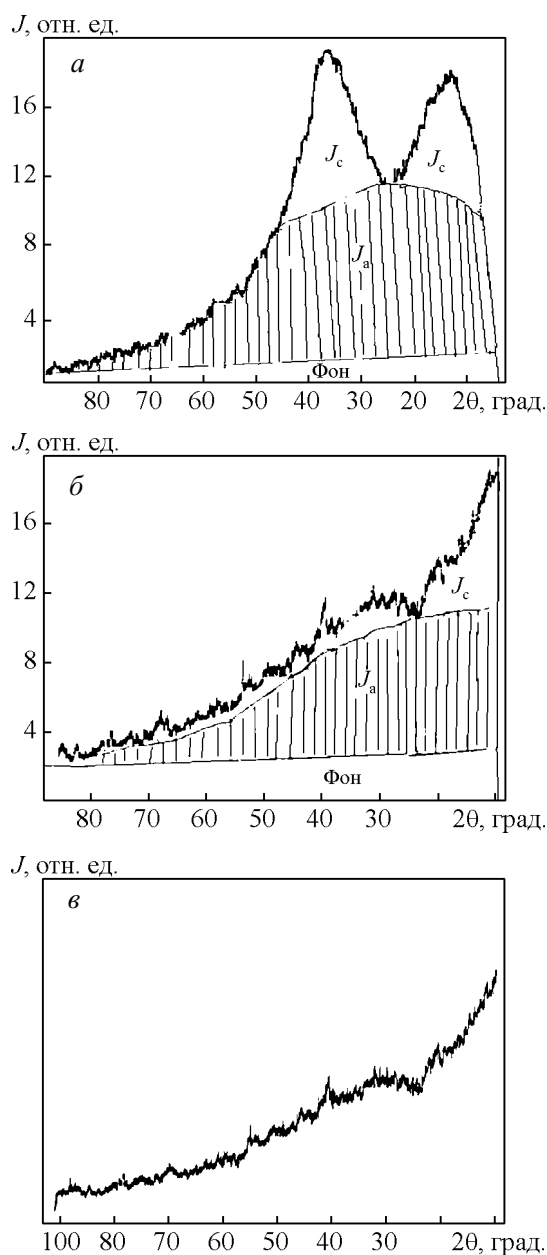


Рис. 9. Дифрактограммы ВАЦ, модифицированной добавками LiI, масс. %: а — исходная, б — 60, в — 90.

структурой полимера. При этом сама полимерная пленка “вздувается” (расслаивается), и при концентрациях LiI 60 – 80 масс. % можно наблюдать типичную структуру композита [11, 15, 16], когда электролит и полимер образуют две взаимопроницающие непрерывные структуры с максимальной площадью контакта, а число полостей или изолированных частиц сведено к минимуму. Это приводит к значительному повышению проводимости. Действительно, как следует из представленных на рис. 9

дифрактограмм, кристаллическая структура ВАЦ полностью разрушена, дифракционная картина на малых углах сильно сглажена и практически не меняется при увеличении содержания LiI от 60 до 80 масс. %.

Из рис. 9 следует, что область кристаллических участков заметно уменьшается при введении наполнителя в состав электролита. Степень кристалличности, определенная по методу Рабека [17], равна отношению суммарной интенсивности рассеяния кристаллитов к общей интенсивности рассеяния от аморфных и кристаллических областей

$$\alpha = \int \frac{S^2 J_c(S) dS}{S^2 J(S) dS},$$

где α — степень кристалличности, S — величина

вектора обратной решетки $S = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$, θ — половина

угла отклонения дифрагированных лучей от направления падающих рентгеновских лучей, λ — длина волны падающих рентгеновских лучей, $J(S)$ — интенсивность рентгеновского рассеяния от образца,

$J(S) = J_a(S) + J_c(S)$, $J_a(S)$ — интенсивность рентгеновского рассеяния от аморфной и, соответственно, $J_c(S)$ — кристаллической областей.

Выводы

Показано, что увеличение электропроводности ВАЦ пленок по мере наполнения их кристаллами соли LiI обусловлено разрушением кристаллической структуры ВАЦ и увеличением степени их дефектности.

Выявлены оптимальные условия структурирования, обеспечивающие высокую электронно-ионную проводимость модифицированных ионами лития ПТПЭП и перспективность их использования при разработке литий-ионных аккумуляторов пленочной конструкции на полимерной основе.

Литература

1. Цирлина Г.А., Графов Б.М., Петрий О.А. Рабочее совещание по электрохимии электропроводящих полимерных пленок. Электрохимия, 2001, т. 37, № 6, с. 763 – 764.
2. Энциклопедия полимеров. Под редакцией В.А. Каргина. М.: Советская энциклопедия, 1974, т. 1, 1224 с.
3. Стив Дж., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007, т. 1, 480 с., т. 2, 416 с.
4. Целлюлоза и ее производные. Под ред. Н. Байклиз, Л. Сегала. М.: Мир, 1974, т. 1, 498 с.

5. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964, 290 с.
6. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.1. Глава 17. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963, с. 825 – 873.
7. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972, 518 с.
8. Jackson B.J.H., Young D.A. Ionic conduction in pure and doped singlecrystalline lithium iodide. J. Phys. Chem. Solids, 1969, v. 3, p. 1973 – 1976.
9. Gouguchi Y., Matsui T., Yamaura J., Jijima T. New negative electrodes for secondary lithium batteries. Progress in Batteries and Solar Cells, 1987, v. 6, no. 1, p. 58 – 60.
10. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981, 366 с.
11. Lorimer J.W. Non-equilibrium thermodynamics of transport and reaction in lithium cells with liquid or polymeric electrolytes: application to impedance analysis. J. Power Sources, 1989, v. 26, p. 491 – 502.
12. Денисов А.В., Барышева С.В., Попова С.С. Электропроводящие композиции на основе наполненных полимерных пленок. Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. Доклады Международной конференции “Композит 2010”. Саратов: СГТУ, 2010, с. 26 – 30.
13. Popova S. S., Olshanskaya L. N., Semenov, Y. N. Electrochemical behavior of compounds implementation C_8CrO_3 in nonaqueous electrolytes. Electrotechnic. prom-St. Ser. the chemical and physical the current sources, 1982, no. 6, p. 7 – 10.
14. Попова С.С., Ольшанская Л.Н., Шугайкина С.М., Кузнецова Н.А. Способ получения анода перезаряжаемого литиевого источника тока. Патент РФ 2082261, МКИ⁶ Н 01 М 4/46, 10/40 /. Заяв. 17.01.95. Опубл. 20.06.97
15. Maxfield M., Tow T.R., Cmould S., Sewchok M.G., Shocklette L.W. Composite electrodes containing conductivity polymers and fusion of lithium. J. Electrochem. Soc., 1988, v. 135, no. 2, p. 299 – 305.
16. Impedance spectroscopy. Ed. J. R. Macdonald, N.Y.: Wiley, 1988, 210 p.
17. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: Физические принципы и применение. Изд-во: J. Wiley&Sons. 1980, 888 с.
2. Kargin V.A.. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]. Moscow, Soviet Encyclopedia Publ., 1974, vol. 1, 1224 p.
3. Steed Jonathan W., Atwood Jerry L. Supramolecular Chemistry, Wiley, 2009, 1002 p.
4. Bikales M.N., Segal L. Cellulose and cellulose derivatives. John Wiley & Sons Inc, 1971, 589 p.
5. Pimentel G.C., McClellan A.L. The hydrogen bond. W.H. Freeman and Co, 1960, 461 p.
6. Remy G. The Rate of inorganic chemistry. So 1. М.: Publishing house of foreign literature. Chapter 17, 1963, S. 825 – 873.
7. Rogovin Z.A. *Khimiya tsellyulozy* [Cellulose chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1972, 518 p.
8. Jackson B.J.H., Young D.A. Ionic conduction in pure and doped singlecrystalline lithium iodide. J. Phys. Chem. Solids, 1969, vol. 3, pp.1973 – 1976.
9. Gouguchi Y., Matsui T., Yamaura J., Jijima T. New negative electrodes for secondary lithium batteries. Progress in batteries and solar cells, 1987, vol. 6, no. 1, pp. 58 – 60.
10. Dubyaga V.P., Perepechkin L.P., Katalevsky Ye.E. Polimernye membrany [Polymer membranes]. Moscow, Khimiya Publ., 1981, 366 p.
11. Lorimer J.W. Non-equilibrium thermodynamics of transport and reaction in lithium cells with liquid or polymeric electrolytes: application to impedance analysis. J. Power Sources, 1989, v. 26, p. 491 – 502.
12. Denisov A.V., Barysheva S.V., Popova S.S. [Electroconductive compositions based on filled polymer films]. *Perspektivnye polimernye kompozitsionnye materialy. Alternativnye tehnologii. Pererabotka. Primenenie. Ekologiya*. [Proceedings of conference Composite 2010: Prospective polymer composite materials. Alternative technologies. Recycling. Application. Ecology]. Saratov, Russia, SSTU Publ., 2010, pp. 26 – 30.
13. Popova S. S., Olshanskaya L. N., Semenov Y. N. Electrochemical behavior of compounds implementation C_8CrO_3 in nonaqueous electrolytes. Electrotechnic. prom-St. Ser. the chemical and physical the current sources, 1982, no. 6, p. 7 – 10.
14. Popova L. N. Olshanskaya S. M. Suganya, Kuznetsova N. A. Way to get rechargeable lithium anode current source Pat. RF 2082261, МКИ Н 01 М 4/46, 10/40 / S. S. Statements. 17.01.95. Publ. 20.06.97.
15. Maxfield M., Tow T.R., Cmould S., Sewchok M.G., Shocklette L.W. Composite electrodes containing conductivity polymers and fusion of lithium. J. Electrochem. Soc., 1988, vol. 135, no. 2, pp. 299 – 305.
16. Macdonald J. R. Impedance spectroscopy, N.Y., Wiley, 1988, 210 p.
17. Rabek J.F. Experimental methods in polymer chemistry: Physical principles and applications, John Wiley & Sons Ltd, April 30, 1980, 888 p.

References

1. Cirlina G.A., Grafov B.M., Petryi O.A. *Rabochee soveshanie po electrochimii electroprovodaichix polimernih plenok* [Workshop on Electrochemistry of conductive polymer films]. Electrochemistry, 2001, vol. 37, no. 6, pp. 763 – 764.

Статья поступила в редакцию 2.06.2014 г.

Попова Светлана Степановна — *Энгельсский технологический институт (ЭТИ) Саратовского государственного технического университета имени Ю.А.Гагарина (413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, д.17), доктор химических наук, профессор, специалист в области электрохимии.*

Денисов Алексей Владимирович — *ООО “Эстано”, директор, кандидат химических наук, специалист в области литиевых источников тока пленочной конструкции*

Рябухова Татьяна Олеговна — *Энгельсский технологический институт (ЭТИ) Саратовского государственного технического университета имени Ю.А.Гагарина (г. Энгельс), кандидат химических наук, доцент, специалист в области физической химии.*

Окишева Наталья Анатольевна — *Энгельсский технологический институт (ЭТИ) Саратовского государственного технического университета имени Ю.А.Гагарина (г. Энгельс), кандидат химических наук, доцент, специалист в области физической химии. E-mail: natalia.okisheva@gmail.com.*

Problems of molecules structuring in electrochemical theory and practice of solid polymer electrolytes based on cellulose secondary acetates

S. S. Popova, A. V. Denicov, T. O Ryabukhova, N. A. Okisheva

The published data on the processes of structuring in the bulk and on the boundary of the film type solid polymer electrolyte — lithium electrode are systemized. Mechanisms of structural transformations and problems arising in the process of electrochemical systems of this type are discussed. Taking the solid film electrodes from cellulose acetates filled with lithium salts as an example, the optimal structuring conditions were defined ensuring high electronic — ion conductivity of PTPEP modified by lithium ions and feasibility of their application in development of film type lithium-ion batteries based on a polymeric structure

Key words: film electrolyte, cellulose secondary acetate, diffusion, mass transfer, electric conductivity.

Popova Svetlana — *Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University, professor of Technology of Electrochemical Productions chair (413100, Saratov region, Engels, Freedom Square, 17), PhD (Chemistry). The expert in the field of electrochemistry.*

Denicov Alexsey — *Society with limitation responsibility “Astano”, director, PhD (Chemistry), spesiality thin film t litium source current.*

Ryabukhova Tatyana — *Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University (413100, Saratov region, Engels, Freedom Square, 17), associate professor of Physical and Organic Chemistry chair, PhD (Chemistry). The expert in the field of physical chemistry.*

Okisheva Natalya — *Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University (413100, Saratov region, Engels, Freedom Square, 17), associate professor of Physical and Organic Chemistry chair, PhD (Chemistry). The expert in the field of physical chemistry. E-mail: natalia.okisheva@gmail.com.*