

На правах рукописи

ЯРОСЛАВЦЕВА Татьяна Владимировна

**ТВЕРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ
ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ: ТРАНСПОРТНЫЕ
СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ К МАТЕРИАЛУ АНОДА**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Екатеринбург - 2006

Работа выполнена в отделе химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики Уральского государственного университета им. А.М. Горького, в лаборатории фазового анализа Института металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук и в лаборатории химических источников тока Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии Наук

Научный руководитель: кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Бушкова Ольга Викторовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Нейман Аркадий Яковлевич

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Кузин Борис Леонидович

Ведущая организация: Институт химии твердого тела УрО РАН

Защита состоится « ____ » _____ 2006 года в ____ час на заседании диссертационного совета К 212.286.02 по присуждению ученой степени кандидата химических и кандидата физико-математических наук при Уральском государственном университете им. А.М. Горького по адресу: 620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комната 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета им. А.М. Горького

Автореферат разослан « ____ » _____ 2006 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Подкорытов А.Л.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Литиевые источники тока (ЛИТ) обладают наиболее высокими энергетическими характеристиками из всех возможных электрохимических систем. Сегодня в мире осуществляется массовый выпуск первичных ЛИТ с анодом из металлического лития и вторичных литиевых источников тока – литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), в которых в целях повышения безопасности и обеспечения многократной циклируемости вместо металлического лития используется интеркаляционное соединение LiC_6 . Основным направлением усовершенствования ЛИТ и ЛИА является разработка полностью твердофазных источников тока. С этой целью ведется поиск эффективных твердых полимерных электролитных систем (ТПЭ), способных заменить используемые в настоящее время жидкие и гелевые электролиты. Исключение низкомолекулярных органических компонентов из состава электролита позволит резко повысить пожаро- и взрывобезопасность источников тока, расширить интервал рабочих температур, увеличить циклируемость аккумуляторов и усовершенствовать их конструкцию.

Несмотря на большой объем экспериментальных исследований, полностью твердофазные источники тока с ТПЭ до сих пор не выпускаются. Это связано в первую очередь с проблемой создания такого материала. Он должен обладать необходимым комплексом свойств – высокой и при этом униполярной литиевой проводимостью (порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) при температурах окружающей среды в сочетании с хорошими механическими свойствами. Получению ТПЭ с такими характеристиками препятствует нерешенность ряда фундаментальных научных проблем. Важнейшей из них является установление механизмов переноса ионов в полимерной матрице. Кроме того, эффективная работа ЛИТ и ЛИА в значительной мере определяется формированием поверхностного защитного слоя на границе раздела электрод|электролит. Состав и свойства этих слоев, достаточно хорошо изученные для жидких и гелевых электролитных систем, практически не исследованы для ТПЭ.

Работа проводилась при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 00-03-32033, № 03-03-32287, № 01-03-96502 «Урал», Министерства образования РФ № E00-5.0-174 и НОЦ CRDF (грант EK-005-X1).

Цель работы.

1. Получение новых твердых полимерных электролитов на основе аморфной полимерной матрицы – сополимера бутадиена с акрилонитрилом (60:40) и солей лития LiClO_4 , LiAlCl_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 при варьировании концентрации соли.
2. Исследование транспортных характеристик ТПЭ в пределах всей области гомогенности системы полимер – соль в интервале 25-100°C; установление

корреляции между ионной структурой и механизмами ионного переноса в аморфных твердых полимерных электролитах.

3. Выработка критериев для выбора модельного уравнения, используемого для описания температурных зависимостей проводимости ТПЭ.
4. Анализ существующих методов измерения чисел переноса катионов и оценка их пригодности для реальных полимерных электролитных систем. Поиск альтернативных способов разделения катионной и анионной составляющей ионной проводимости ТПЭ.
5. Исследование состава пассивирующей пленки (SEI) на границе раздела анод | ТПЭ; выбор оптимальных компонентов электролита.

Научная новизна.

1. Получены новые твердые полимерные электролиты на основе сополимера бутадиена с акрилонитрилом (60:40) и солей лития LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 .
2. Впервые исследованы транспортные свойства твердых полимерных электролитов, содержащих LiAsF_6 и LiClO_4 , в широком интервале концентраций и температур.
3. Предложены критерии для оценки применимости модельных уравнений Вогеля-Таммана-Фульчера (VTF) и Миямото-Шибаяма (MS) для описания температурных зависимостей проводимости ТПЭ.
4. Проведен обширный анализ существующих методов измерений чисел переноса. Показано, что ни один из методов не позволяет корректно измерить величины чисел переноса в реальных полимерных электролитных системах. В качестве альтернативы предложена оригинальная методика обработки температурных зависимостей проводимости по модельным уравнениям, позволяющая разделить общую ионную проводимость на катионную и анионную составляющие.
5. Впервые идентифицированы механизмы ионного переноса в аморфных твердых полимерных электролитах.
6. Рассчитаны ранее неизвестные стандартные термодинамические характеристики LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiC_6 .

На защиту выносятся:

1. Результаты измерений транспортных свойств образцов твердых полимерных электролитов на основе сополимера бутадиена с акрилонитрилом (60:40) и солей лития LiAsF_6 , LiClO_4 в широком концентрационном и температурном интервале.
2. Анализ ограничений существующих экспериментальных методов определения чисел переноса катионов в твердых полимерных электролитах.
3. Метод разделения катионной и анионной составляющих проводимости с использованием модельных уравнений.

4. Результаты исследования состава пассивирующей пленки на границе анод | твердый полимерный электролит экспериментальными и расчетными методами.

Практическая значимость работы. Показано, что наиболее перспективными для использования в источниках тока являются концентрированные ТПЭ, характеризующиеся униполярной катионной проводимостью и малыми величинами энергии активации.

Установлено, что для ЛИТ оптимальным является использование ТПЭ, содержащего LiClO_4 , а для ЛИА – ТПЭ, содержащего LiBF_4 .

Получены величины термодинамических характеристик LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiC_6 , которые носят справочный характер.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих российских и международных конференциях: II и III Всероссийских конференциях молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» – г. Саратов, 1999 и 2001 гг.; XII Всероссийской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, – г. Нальчик, 2001 г.; 6th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport – Cracow, Poland, 2001 г.; II Семинаре СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» – г. Екатеринбург, 2002 г.; Всероссийских научных чтениях с международным участием, посвященным 70-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР М.В. Мохосоева – г. Улан-Удэ, 2002 г.; The First International Siberian Workshop “ADVANCED INORGANIC FLUORIDES”, Новосибирск, 2003.; X и XII Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» – г. Йошкар-Ола, 2003 и 2005 гг.; XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии – г. Казань, 2003 г.; V и VII Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» – г. Черногородка, 2000 и 2004 г.; Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2003», – г. Москва, 2003 г.; VI Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» – г. Саратов, 2005 г.

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 27 публикациях, в том числе в 2 статьях в центральных научных журналах, 5 статьях в реферируемых сборниках и материалах конференций, 20 тезисах докладов российских и международных конференций.

Личный вклад автора. Приготовление и исследование всех материалов, описанных в диссертации, проведены автором лично. Съемка ИК-спектров выполнена Лировой Б.И. и Коряковой О.В. В обсуждении результатов измерений транспортных свойств принимал участие Шкерин С.Н. Съемка спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнена Кузнецовым М.В., съемка дифрактограмм -

Тютюнником А.П. Съёмка кривых ДСК выполнена совместно с Глазовой Н.Н.

Объём и структура работы. Диссертационная работа изложена на 161 странице, включая 64 рисунка, 22 таблицы и список литературы из 186 ссылок.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены проблемы ЛИТ и ЛИА. Приведены основные требования к электролитам для литиевых ХИТ. Рассмотрены особенности неводных электролитов. Они заключаются в формировании защитной поверхностной пленки (solid electrolyte interphase – SEI), которая обеспечивает устойчивую работу анода в ЛИТ и ЛИА. Для твердых полимерных электролитных систем приведены сведения о фазовых равновесиях, ионной структуре и физико-химических свойствах. Представлены основные модели, описывающие транспортные свойства ТПЭ. На основании анализа литературных данных сформулированы цель работы и постановка задачи.

Во второй главе диссертации описаны объекты и методы исследования. В качестве полимерной матрицы для приготовления образцов твердых полимерных электролитов использовали сополимер бутадиена с акрилонитрилом $\{[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})-]_m\}$ марки СКН-40. В работе использовали соли лития: LiClO_4 , LiAlCl_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 . В этой главе описаны методики очистки полимера и солей лития от воды и технологических примесей и методика получения образцов ТПЭ. Методом инфракрасной спектроскопии на спектрометрах UR-20 и Perkin-Elmer с Фурье – преобразованием проведена оценка полноты удаления воды (на подготовительном этапе приготовления образцов) и исследована ионная структура ТПЭ. Методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Stoe STADI-P изучали растворимость солей лития в полимерной матрице. Для определения температуры стеклования ТПЭ использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии на дифференциальном сканирующем калориметре “Shimadzu” DSK-50. Транспортные свойства образцов ТПЭ исследовали методом импедансной спектроскопии в герметичных двухконтактных ячейках с блокирующими Pt электродами. Для этого использовали импедансметры LCR-819 (GW Instek), интервал частот $12-1 \cdot 10^5$ Гц и Z-350 М (Элинс), интервал частот $1 \cdot 10^{-1}-8 \cdot 10^5$ Гц. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на электронном спектрометре VG ESCALAB МК II анализировали химический состав и валентное состояние элементов в поверхностных пленках на металлическом литии. Расчетный метод термодинамического моделирования (ТМ) использовали для определения равновесного качественного и количественного состава SEI на границе анод | ТПЭ.

В третьей главе диссертации представлено обоснование выбора полимерной матрицы и солей лития для получения ТПЭ. Приведены результаты исследования растворимости солей лития LiClO_4 , LiAlCl_4 , LiBF_4 , LiPF_6 и LiAsF_6 в макромолекулярном растворителе СКН-40, а также сведения о термической стабильности полученных электролитов. На основании проведенных исследований для дальнейшего изучения механизмов ионного транспорта в литий-проводящих ТПЭ с аморфной структурой выбраны системы с наиболее широкой областью гомогенности. Ими оказались системы СКН-40 – LiAsF_6 (1,86 моль/дм³) и СКН-40 – LiClO_4 (2,12 моль/дм³). В интервале концентраций 0,08 – 2,44 моль/дм³ и 0,08 – 2,12 моль/дм³ были приготовлены электролиты систем СКН-40 – LiAsF_6 и СКН-40 – LiClO_4 , соответственно.

В четвертой главе представлены результаты измерений общей электропроводности методом электрохимического импеданса для образцов ТПЭ систем СКН-40 – LiAsF_6 и СКН-40 – LiClO_4 в пределах всей области гомогенности систем в интервале температур 25-95°C.

Измерения температурных зависимостей проводимости ТПЭ системы **СКН-40 – LiAsF_6** в области концентраций (C) 0,08 – 0,74 моль/дм³ проводили в режиме ступенчатого охлаждения от 95°C до 25°C, с шагом 5°C. Время изотермической выдержки увеличивали от 3 до 24 ч по мере понижения температуры. В аррениусовских координатах зависимости имеют вид дуги с небольшой кривизной (рис. 1, а). Эти кривые воспроизводятся в режиме нагрева с небольшим гистерезисом (рис. 1, б) для $C \leq 0,50$.

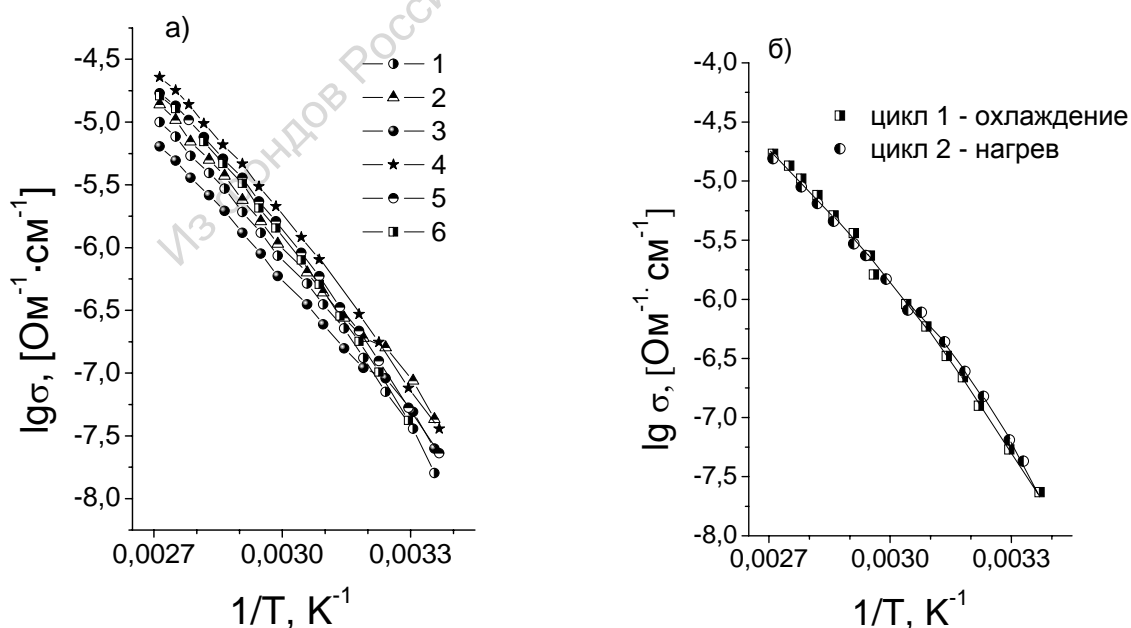


Рис. 1. а) Температурные зависимости проводимости ТПЭ системы СКН-40 – LiAsF_6 с концентрацией (моль/дм³): 1 – 0,08; 2 – 0,12; 3 – 0,15; 4 – 0,19; 5 – 0,25; 6 – 0,37; б) температурные зависимости проводимости образца с концентрацией соли 0,25 моль/дм³, снятые в режимах охлаждения и нагрева.

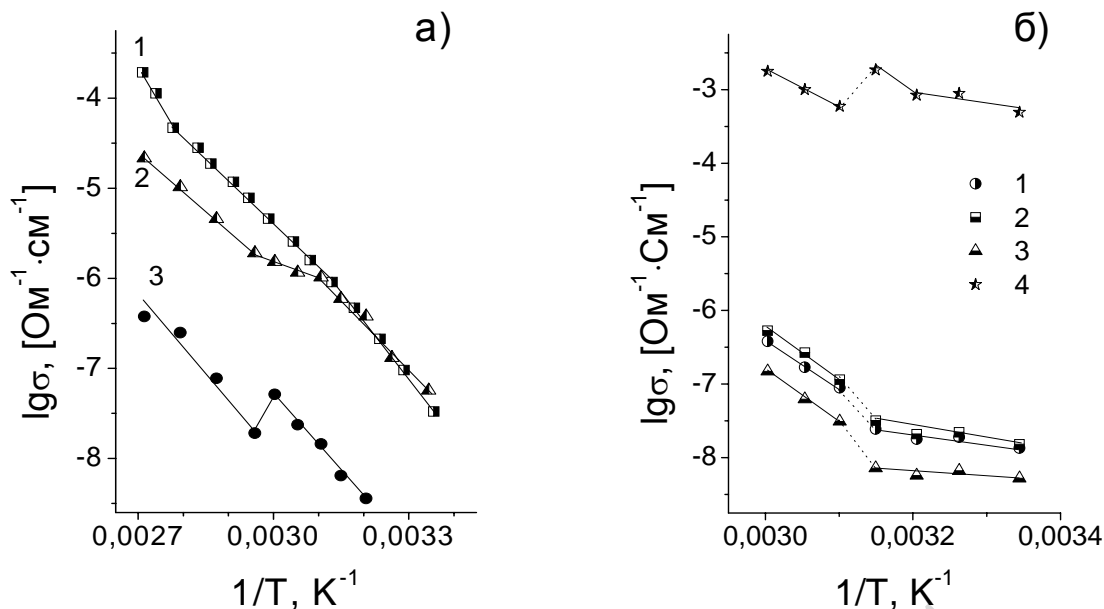


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости электролитов SKH-40 – LiAsF₆ со средними и высокими концентрациями соли (моль/дм³): а) 1 – 0,74; 2 – 0,93; 3 – 1,06; б) 1 – 1,49; 2 – 1,57; 3 – 1,75; 4 – 1,86.

Начиная с концентрации 0,93 моль/дм³, результаты измерений, выполненных в том же режиме, становятся невоспроизводимыми. Термическая предыстория образцов влияет на их транспортные свойства. В связи с этим, для ТПЭ с $C \geq 0,93$ моль/дм³ была использована другая методика измерений. Для получения равновесных значений электропроводности образцы подвергали длительной изотермической выдержке (до 35 сут.) при ступенчатом понижении температуры и исследовали зависимости сопротивления от времени. Полученные температурные зависимости проводимости имели вид ломанных прямых линий (рис. 2). Изотермы удельной электропроводности ТПЭ системы SKH-40 – LiAsF₆ представлены на рис. 3, а. Они характеризуются наличием пологого максимума в области малых и средних концентраций соли, обрывом проводимости при $C=1,24$ моль/дм³ и существованием резкого максимума в области пограничных составов вблизи границы области гомогенности системы SKH-40 – LiAsF₆.

Электропроводность ТПЭ системы SKH-40 – LiClO₄ измеряли в режимах, аналогичных описанным выше. В области концентраций до 0,74 моль/дм³ выдержка на каждой температуре составляла 3-24 ч. Температурные зависимости проводимости в аррениусовских координатах имели вид дуги с небольшой кривизной. Кривые охлаждения совпадали с кривыми нагрева. Начиная с концентрации 0,93 моль/дм³, измерения проводили с использованием длительных ступенчатых изотермических выдержек, исследуя зависимость сопротивления от времени. Полученные зависимости проводимости приведены на рис. 4. Изотермы удельной электропроводности для ТПЭ системы SKH-40 – LiClO₄ представлены на рис. 3, б. Изотермы проводимости двух изученных систем имеют близкую форму и характеризуются двумя максимумами и минимумом (или обрывом проводимости) в области средних концентраций соли.

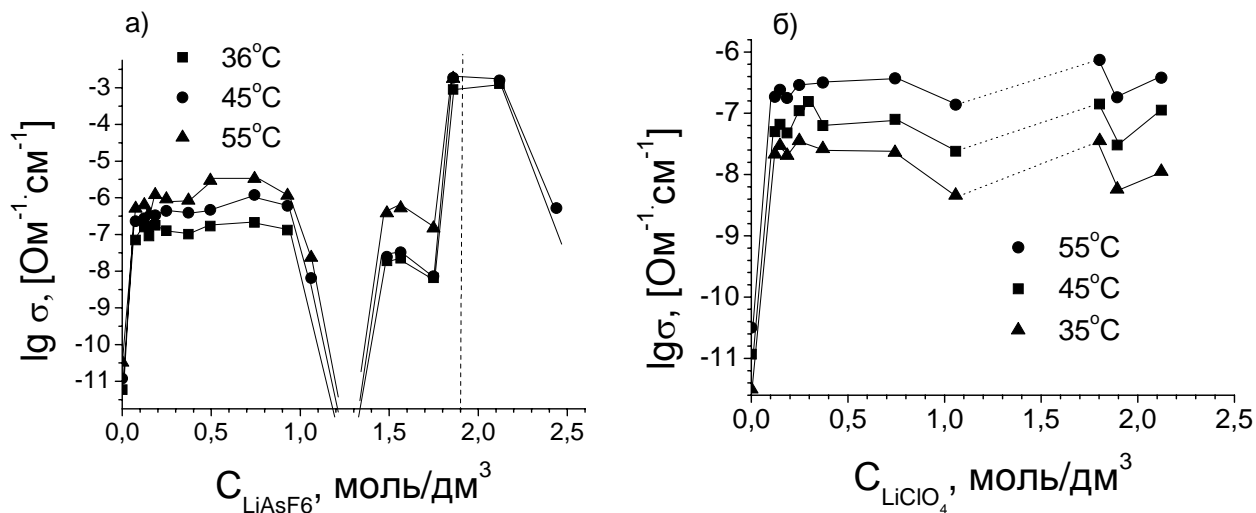


Рис. 3. Изотермы удельной электропроводности ТПЭ системы: а) СКН-40 – LiAsF_6 , штриховой линией показана граница области гомогенности при 25°C и б) СКН-40 – LiClO_4 .

В результате измерений общей ионной проводимости ТПЭ систем СКН-40 – LiAsF_6 и СКН-40 – LiClO_4 было установлено явное сходство транспортных свойств. Это позволяет считать выявленные закономерности общими для аморфных ТПЭ с солями лития на основе эластомерных матриц. Сходство транспортных свойств обусловлено общими закономерностями изменения ионной структуры электролитов с увеличением концентрации соли лития. Различия же в поведении изученных систем не носят принципиального характера и обусловлены, очевидно, спецификой, внесенной природой аниона соли.

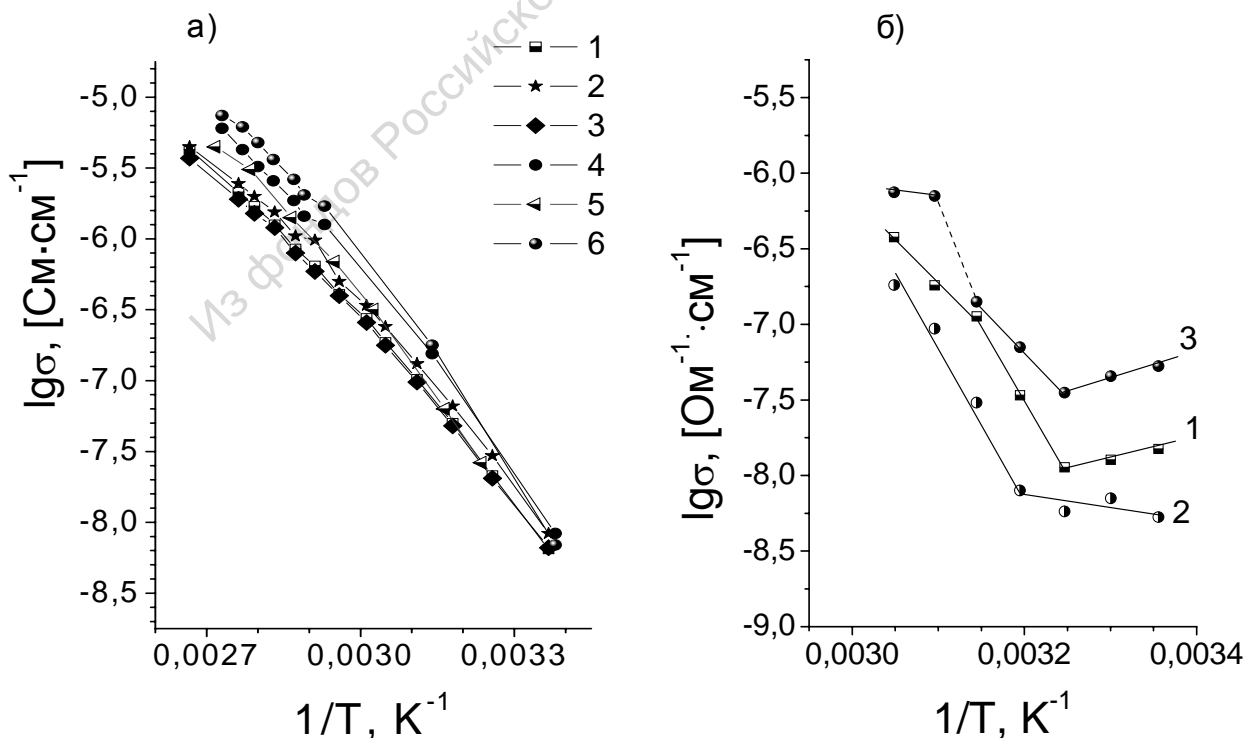


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости ТПЭ системы СКН-40 – LiClO_4 с концентрацией соли (моль/дм³): а) 1 – 0,12; 2 – 0,15; 3 – 0,19; 4 – 0,30; 5 – 0,37; 6 – 0,50 и б) 1 – 1,80; 2 – 1,89; 3 – 2,12.

Пятая глава посвящена проблеме измерения чисел переноса (t_+) в ТПЭ. Для снижения внутреннего сопротивления литиевых источников тока и повышения их характеристик необходимо, чтобы электролит обладал униполярной катионной проводимостью, т.е. число переноса Li^+ было равно 1. Чаще всего для определения t_+ в ТПЭ используют методы импеданса и хроноамперометрии, отражающие условия работы электролита в реальных электрохимических устройствах. В этой главе проведен детальный анализ существующих методов определения t_+ полимерных электролитов. Все они относятся к случаю идеального, т.е. полностью диссоциированного на ионы и разбавленного электролита. Рассмотрены условия измерения и ограничения методов. Предложен собственный метод определения t_+ с использованием импедансной спектроскопии в равновесии и в условиях стационарной поляризации. Экспериментальные способы определения t_+ для идеального полимерного электролита методами импедансной спектроскопии и хроноамперометрии суммированы в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные способы определения чисел переноса для идеальных полимерных электролитов

Формула	Метод, измеряемые величины	Условия
$t_+ = \frac{1}{1 + \frac{Z_d(0)}{R_b}}$ [1]	Импедансная спектроскопия в равновесии; Z_d и R_b	съемка полного спектра импеданса; $\Delta U < 10$ мВ; $\Delta E \ll 10$ мВ
$t_+ = \frac{I_s(\Delta U - I_o R_e^o)}{I_o(\Delta U - I_s R_e^s)}$ [2]	Импедансная спектроскопия в равновесии и при стационарной поляризации; хроноамперометрия; I_o, I_s, R_e^o	$\Delta U < 10$ мВ; $\Delta E \ll 10$ мВ
$t_+ = \frac{R_b}{\frac{\Delta U}{I_s} - R_e^o}$ [3,4]	Импедансная спектроскопия в равновесии; хроноамперометрия; R_b, R_e^o, I_s	$\Delta U < 10$ мВ; $\Delta E \ll 10$ мВ
$t_+ = \frac{R_b}{R_b^s}$ [данная работа]	Импедансная спектроскопия в равновесии и при стационарной поляризации; R_b, R_b^s	$\Delta U < 10$ мВ; $\Delta E \ll 10$ мВ

Z_d – вклад третьего релаксационного процесса;
 I_o – ток в начальный момент времени;
 I_s – ток в стационарном состоянии;
 R_b и R_b^s – сопротивление электролита в равновесии и при стационарной поляризации;

ΔE – амплитуда переменного сигнала;
 ΔU – постоянная разность потенциалов;
 R_e^o – поляризационное сопротивление двух электродов в равновесии;
 R_e^s – поляризационное сопротивление ячейки при стационарной поляризации.

В реальности твердые полимерные электролиты **всегда** содержат ионные ассоциаты. Для таких систем не существует методик корректного выделения доли проводимости одного иона или ионного компонента в общей ионной проводимости электролита. Для них можно достоверно установить только $t_+=1$ и $t_+=0$.

В связи с этим, необходимо искать альтернативные пути получения информации о вкладе катионной проводимости в общую ионную проводимость электролита.

В шестой главе на основании исследования структуры образцов ТПЭ методом ИК-спектроскопии и результатов измерений транспортных свойств выделены три концентрационных интервала, различающиеся природой доминирующих ионных частиц (табл. 2). Состав этих частиц удалось достоверно определить только в области малых концентраций соли, где существует равновесие $\text{LiX} \leftrightarrow \text{Li}^+_{\text{solv}} + \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{AsF}_6^-, \text{ClO}_4^-$).

Таблица 2

Границы концентрационных областей с различной ионной структурой

Система	Область малых концентраций	Область средних концентраций	Область высоких концентраций
СКН-40 – LiClO_4	$\leq 0,19$ моль/дм ³	0,19 - 1,80 моль/дм ³	$\geq 1,80$ моль/дм ³
СКН-40 – LiAsF_6	$\leq 0,37$ моль/дм ³	0,37 - 1,25 моль/дм ³	$\geq 1,25$ моль/дм ³

В этой главе показано, что транспортные свойства разбавленных электролитов определяются сегментальной подвижностью макромолекулярного растворителя. Её характеристикой являются параметры B и T_0 . Они могут быть определены из температурной зависимости обратного времени релаксации ($1/\tau_0$):

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left[-\frac{B}{T-T_0}\right], \quad (1)$$

где A и B – подгоночные параметры, T_0 – истинная температура стеклования ($T_0 = T_g - 51,6$). Критерием применимости уравнения VTF

$$\sigma(T) = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left[-\frac{K_\sigma}{T-T_0}\right], \quad (2)$$

для обработки зависимостей $\lg \sigma - 1/T$ является условие $K_\sigma = B$. В уравнении (2) $\sigma(T)$ – удельная электропроводность, A и K_σ – подгоночные параметры, T_0 – истинная температура стеклования. Подстановка величины $K_\sigma = B$ в уравнение MS

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{K_\sigma}{(T-T_0)} - \frac{\Delta E}{RT}\right], \quad (3)$$

позволяет привести его к простому виду:

$$\ln(\sigma\sqrt{T}) + \frac{B}{T-T_0} = \ln(\sigma_0\sqrt{T}) - \frac{\Delta E}{RT}, \quad (4)$$

где σ_0 – константа, ΔE – энергетический барьер переноса иона, R – универсальная газовая постоянная.

Обработка экспериментальных данных в линеаризованных координатах по уравнению (4) позволяет установить, есть ли вклад активационного процесса в общий ионный перенос. Активационный перенос, коррелированный с движением

макромолекул, характерен для сольватированных катионов лития. Он осуществляется по механизму обмена лигандов (рис. 5).

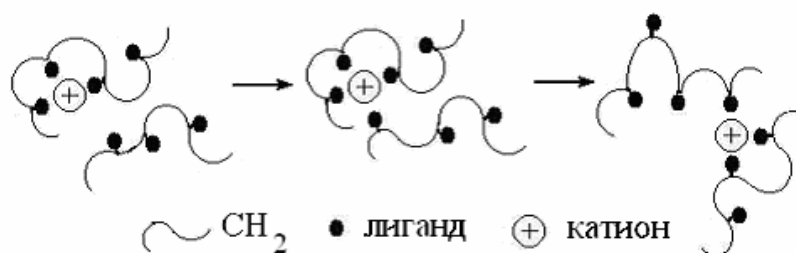


Рис. 5. Схема переноса сольватированных катионов в ТПЭ по механизму обмена лигандов.

Миграция анионов, не взаимодействующих с полимерной матрицей, полностью определяется сегментальной подвижностью макромолекул и не требует от иона энергетических затрат. Поэтому она описывается уравнением VTF и отвечает механизму свободного объема.

Обработка экспериментальных данных для системы СКН-40 – LiAsF_6 показала, что вклад активационного процесса обнаруживается выше некоторой критической температуры (рис. 6). Ниже нее проводимость описывается уравнением VTF. Наличие этого участка позволяет определить параметры анионной составляющей проводимости. Катионная составляющая может быть найдена как разность между общей проводимостью и анионной составляющей (рис. 7). Ее параметры были определены путем обработки по уравнению MS. Разделение общей ионной проводимости на катионную и анионную составляющие позволило рассчитать значения чисел переноса. Результаты представлены на рис. 8.

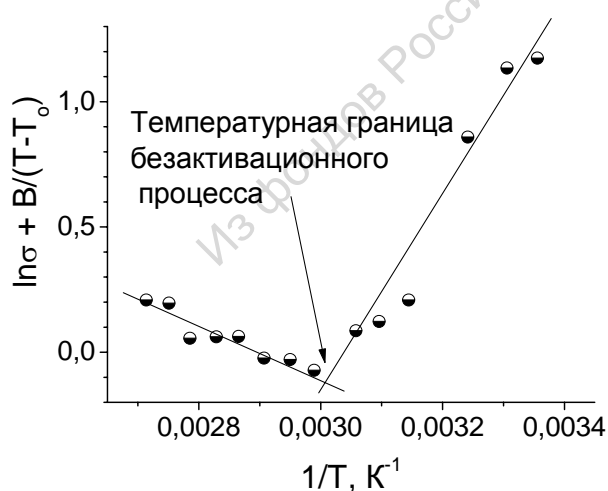


Рис. 6. Результаты обработки экспериментальных данных по уравнению MS для образца ТПЭ с концентрацией LiAsF_6 0,12 моль/дм³.

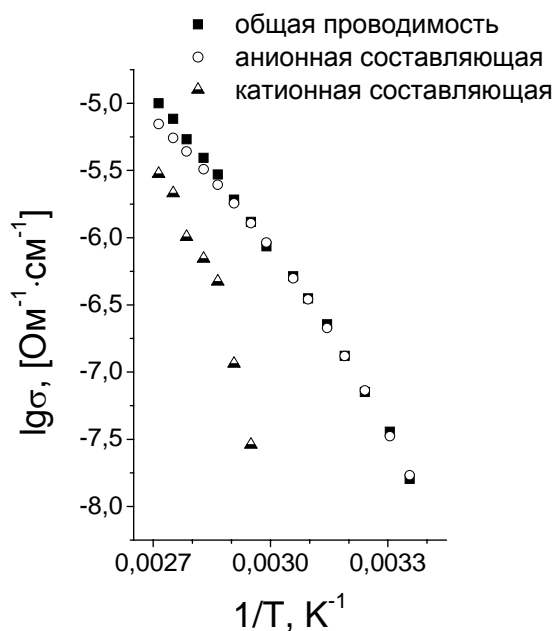


Рис. 7. Температурные зависимости общей, анионной и катионной составляющих проводимости ТПЭ системы СКН-40 – LiAsF_6 с концентрацией 0,08 моль/дм³.

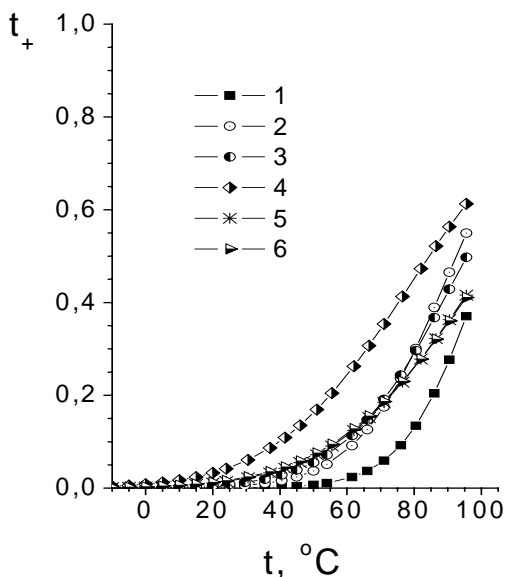


Рис. 8. Температурные зависимости чисел переноса катионов лития для ТПЭ системы SKN-40 – LiAsF₆ с концентрацией (моль/дм³): 1 – 0,08; 2 – 0,12; 3 – 0,15; 4 – 0,19; 5 – 0,25; 6 – 0,37 электролитов.

температурная зависимость имеет отрицательный наклон. Обратный наклон температурных зависимостей проводимости наблюдался ранее другими авторами в низкомолекулярных электролитных системах [5]. Их появление связывают с кооперативным механизмом ионного переноса с участием ассоциированных частиц. Резкий рост ионной проводимости исследуемых ТПЭ вблизи границы области гомогенности до величин порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ объясняется образованием перколяционной сети из отдельных ионных ассоциатов.

В седьмой главе состав SEI на границе анод | ТПЭ исследовали методами РФА и РФЭС и методом термодинамического моделирования (ТМ). В табл. 3 представлены рассчитанные и найденные в литературе термодинамические характеристики соединений LiAlCl₄, LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, и LiC₆. Методом ТМ был определен равновесный состав продуктов взаимодействия в системах «LiX+Li (или LiC₆)+Ag» при T=298 К (X = AsF₆⁻, AlCl₄⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻). Результаты представлены в табл. 4. Проанализированы свойства образовавшихся продуктов и величины изменение объема модельных систем. На основе анализа экспериментальных и расчетных данных с точки зрения формирования оптимального состава продуктов взаимодействия с материалом анода, соли лития можно расположить в следующие ряды:

литий: **LiClO₄**, LiPF₆, LiBF₄, LiAlCl₄ и LiAsF₆

литированный углерод: **LiBF₄**, LiAlCl₄, LiClO₄, LiPF₆ и LiAsF₆.

Обработка температурных зависимостей для системы SKN-40 – LiClO₄ в области малых концентраций соли показала, то она имеет преимущественно анионный характер во всем исследуемом интервале температур.

Для области средних и высоких концентраций соли ионная структура образцов ТПЭ достоверно не установлена. Поэтому для них была выполнена формальная обработка температурных зависимостей по уравнению Аррениуса и найдены значения энергии активации. Наиболее интересные результаты были получены для концентрированных электролитов. В системе SKN-40 – LiAsF₆ (рис. 2, б) вблизи комнатной температуры ионный перенос характеризуется малыми величинами энергии активации (13-30 кДж/моль). В системе SKN-40 – LiClO₄ (рис. 4, б) ΔE также мала (16 кДж/моль). В ряде случаев

Таблица 3. Термодинамические характеристики веществ, найденные в литературе и рассчитанные в работе

Вещ-во	ΔH_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/(К·моль)	c_{p298}° , Дж/(К·моль)	$c_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, Дж/(К·моль)			$T_{ф.п.}$, К	$\Delta H_{ф.п.}$, кДж/моль	$H_{298}^{\circ} - H_{0}^{\circ}$, кДж/моль
				a	b	c			
LiClO ₄	-381 [6]	125,5 [6]	203,1 [6]	134,8 [6]	49,2 [6]	-39,6 [6]	509 [6]	20,0 [6]	21,9
LiAlCl ₄	-1126,3 [7]	182,6 [7]	128,3 [7]	104,5	131	-	405 [7]	21,7 [7]	28,9
LiBF ₄	-2179,2	136,5	108,0	118,6	43,8	15,9	573 [8]	3,5 [8]	16,1
LiPF ₆	-2296,0 [9]	155,3 [9]	152,2 [9]	134,9	54,8	-	450 [9]	84,3 [9]	24,6 [9]
LiAsF ₆	-1910,8	173,4 [9]	162,5 [9]	169,2	21,7	-	538 [9]	3,4 [9]	27,4 [9]
LiC ₆	-29,7	63,6	126,7	44,84	201,1	19,5	3727	80,05	11,82

Состав продуктов взаимодействия на границе анод | ТПЭ (результаты ТМ)

	$LiBF_4$	$LiPF_6$	$LiAsF_6$	$LiAlCl_4$	$LiClO_4$
Li	LiBF₄, LiF, B	LiF, P, PF ₃ (г)	LiF , As, AsF ₃ (г)	LiCl, Li, Al	LiCl, Li₂O
LiC ₆	LiBF ₄ , LiF, B ₄ C, C	LiPF ₆ , LiF, C, PF ₃ (г)	LiF, C, AsF ₃ (г), CF ₄ (г)	LiAlCl ₄ , LiCl, Al ₄ C ₃ , C	Li ₂ CO ₃ , LiCl, C, CO ₂ (г)

г – газообразный;

выделены соединения, найденные также методами РФА и РФЭС.

Таким образом, при контакте с металлическим литием поверхностную пленку оптимального состава образует ТПЭ, содержащий LiClO₄. В системе с литированным углеродом это ТПЭ, содержащий LiBF₄. В обоих случаях в системах анод | ТПЭ отсутствует газообразование, а пленка продуктов взаимодействия обладает наилучшими транспортными и защитными свойствами.

Список цитируемой литературы

1. Sorensen P.R., Jacobsen T. Conductivity, charge transfer and transport number – an investigation of the polymer electrolyte LiSCN-poly(ethyleneoxide) // *Electrochim. Acta*. 1982. V. 27. No. 12. P. 1671-1675.
2. Bruce P.G., Evans J., Vincent C.A. Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes // *Solid State Ionics*. 1988. V. 28-30. P. 918-922.
3. Kato Y., Watanabe M., Sanui K., Ogata N. Ionic transport number of network PEO electrolytes // *Solid State Ionics*. 1990. V. 40-41. P. 632-636.
4. Watanabe M., Nagano S., Sanui K., Ogata N. Estimation of Li⁺ transport number in polymer electrolytes by the combination of complex impedance and potentiostatic polarization measurements // *Solid State Ionics*. 1988. V. 28-30. P. 911-917.
5. Плахотник В.Н., Товмаш Н.Ф., Ковтун Ю.В. Явление обратной температурной зависимости электропроводности растворов солей лития в апротонных средах // *ДАН СССР*. 1987. Т. 292. С. 1426-1429.
6. Кубашевский О., Олкокк С.Б. *Металлургическая термехимия*. Пер. с англ. М: *Металлургия*. 1982. 392 с.
7. Гудыменко А.М., Каптаи Д., Макогон В. Ф. Оценка термодинамических свойств тетраалюминатов лития, рубидия и цезия // *Укр. Хим. Журн*. 1992. Т. 58. № 4. С. 300-305.
8. Gavrichev K.S., Sharpataya G.A., Gorbunov V.E. Calorimetric study of alkali metal tetrafluoroborates // *Thermochemica Acta*. 1996. V. 282-283. P. 225-238.
9. Gavrichev K.S., Sharpataya G.A., Plakhotnik V.N., Goncharova I.V., Smagin A.A. Heat capacities and parameters of LiPF₆ and LiAsF₆ thermal decomposition // *Abs. XIV international conference on chemical thermodynamics*, St. Petersburg, July 1-5, 2002. P. 64.

ВЫВОДЫ

1. Получены новые твердые полимерные электролиты на основе аморфного сополимера бутадиена с акрилонитрилом (60:40) и солей лития LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 . Определена растворимость этих солей в полимерной матрице. Выбраны модельные системы для исследования механизмов ионного переноса.
2. Исследованы температурные и концентрационные зависимости общей электропроводности ТПЭ на основе сополимера бутадиена с акрилонитрилом (60:40) и солей лития LiAsF_6 , LiClO_4 . Показано, что по мере увеличения концентрации соли в ТПЭ происходит смена механизмов ионного переноса, обусловленная изменением ионной структуры ТПЭ.
3. Проанализированы все существующие методы определения чисел переноса иона (t_+) и чисел переноса ионного компонента (T_+) для полимерных электролитов. Показано, что достоверное определение катионных чисел переноса методами *ac/dc* возможно только в случае идеального или близкого к нему электролита. Реальные электролитные системы не удовлетворяют этим условиям из-за сильной ионной ассоциации. Показана необходимость поиска альтернативных подходов к разделению вкладов катионной и анионной составляющих проводимости полимерных электролитных систем.
4. Показано, что формальный подход к выбору модельного уравнения для описания температурной зависимости ионной проводимости неэффективен. Предложен способ разделения катионной и анионной составляющих ионной проводимости в ТПЭ с невысокими концентрациями соли, основанный на использовании модельных уравнений с учетом сведений о ионной структуре ТПЭ. Показана возможность вычисления чисел переноса катиона или катионного компонента. Установлено, что в ТПЭ с невысокими концентрациями соли (LiAsF_6 , LiClO_4) ионная проводимость при температуре вблизи комнатной имеет преимущественно анионный характер. Доля катионной проводимости растет с ростом концентрации соли до средней и высокой и температуры.
5. Подтвержден эстафетный механизм переноса ионов в концентрированных твердых полимерных электролитах и образование перколяционной сети из отдельных ионных кластеров.
6. Рассчитаны отсутствующие в литературе стандартные термодинамические характеристики LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiC_6 . Полученные данные имеют справочный характер.
7. Комплексом экспериментальных и расчетных методов изучены химические взаимодействия на границе анод | ТПЭ. Установлено, что для источников тока с металлическим литием оптимальным является использование ТПЭ, содержащих LiClO_4 , а для литий-ионных аккумуляторов – ТПЭ, содержащих LiBF_4 . В этих случаях можно прогнозировать отсутствие газообразования, а пленка продуктов взаимодействия обладает наилучшими транспортными и защитными свойствами.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Бушкова О.В., Софронова Т.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. Ионный транспорт в разбавленных твердых полимерных электролитах с аморфной структурой // Электрохимия. 2005. № 5. С. 537-545.
2. Софронова Т.В., Моисеев Г.К., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Состав и толщина пассивирующих пленок, образующихся при контакте лития с газовой фазой различного состава (компьютерный эксперимент) // Электрохимическая энергетика. 2003. Т. 3. № 1. С. 7-14.
3. Sofronova T.V., Bushkova O.V., Zhukovsky V.M. Thermodynamic characteristics of complex lithium fluorides LiBF_4 , LiPF_6 and LiAsF_6 // The First International Siberian Workshop "ADVANCED INORGANIC FLUORIDES", Novosibirsk, 02-04 April, 2003. P. 225-227.
4. Бушкова О.В., Жуковский В.М., Лирова Б.И., Софронова Т.В. Механизмы ионного транспорта в твердых полимерных электролитах на основе сополимеров акрилонитрила и солей лития // Сборник материалов 5 междунар. совещ. «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черногловка, 10-12 мая, 2000. С. 69-73.
5. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М., Моисеев Г.К., Тютюнник А.П. Твердые полимерные электролиты на основе сополимера акрилонитрила и бутадиена: ионная структура и транспортные свойства // Труды X Российской конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 26-29 ноября, 2001. С. 103-106.
6. Софронова Т.В., Моисеев Г.К., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Термодинамическое моделирование химических взаимодействий в системах металлических литий – газовая фаза // Материалы VII междунар. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых химических системах», Саратов, 24-28 июня, 2002. С. 166-168.
7. Софронова Т.В., Бушкова О. В., Шкерин С.Н., Жуковский В.М. Измерения чисел переноса лития в твердых полимерных электролитах // Материалы VI междунар. конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетике», Саратов, 5-9 сентября, 2005. С. 353-357.
8. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Жуковский В.М., Лирова Б.И. Литий-проводящие твердые полимерные электролиты на основе СКН-40 и LiAsF_6 // Тез. докл. II Всерос. конф. молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, 2-4 сентября, 1999. С. 168.
9. Жуковский В.М., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Софронова Т.В. Литий-проводящие твердые полимерные электролиты на основе сополимеров акрилонитрила для химических источников тока // Тез. докл. III Уральской конф. «Полимерные материалы и двойные технологии технической химии», Пермь, 12-14 октября, 1999. С. 48.
10. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Транспортные свойства твердых полимерных электролитов системы СКН-40 – LiAsF_6 // Тез. докл. междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых по прикладным вопросам химии «Казахстанские химические дни-2000», Алматы, 20-21 апреля, 2000. С. 54-55.

11. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М., Попова О.Ю., Тютюнник А.П. Исследование фазовых равновесий и транспортных свойств твердых полимерных электролитов системы сополимер акрилонитрила и бутадиена – LiAsF_6 // Тез. докл. XII Всерос. конф. по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Нальчик, 17-23 сентября, 2001. Т. 2. С. 104-107.
12. Bushkova O.V., Lirova B.I., Sofronova T.V., Zhukovsky V.M., Tyutyunnik A.P. Ion association and ion transport in polymer electrolytes based on butadiene-acrylonitrile copolymer and LiAsF_6 // Ext. Abs. 6th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Cracow (Poland), 9-12 May, 2001. IV-P2.
13. Лирова Б.И., Бушкова О.В., Жуковский В.М., Софронова Т.В., Корякова И.П. Роль ион-молекулярных и ион-ионных взаимодействий в формировании структуры твердых полимерных электролитов // Тез. докл. XXII съезда по спектроскопии, Звенигород, 8-12 октября, 2001. С. 122.
14. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. Электропроводность концентрированных твердых полимерных электролитов системы сополимер акрилонитрила и бутадиена – LiAsF_6 // Тез. докл. III Всерос. конф. молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, 3-5 сентября, 2001. С. 258.
15. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Жуковский В.М. Термодинамическое моделирование химических взаимодействий в системах $\text{Li} - \text{LiAsF}_6$ и $\text{LiC}_6 - \text{LiAsF}_6$ // Тез. докл. II Семинара СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика», Екатеринбург, 24-26 сентября, 2002. С. 197.
16. Бушкова О.В., Лирова Б.И., Корякова И.П., Софронова Т.В., Жуковский В.М. Структурообразование и транспорт ионов в системах макромолекулярный растворитель – соль // Тез. докл. II Семинара СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика», Екатеринбург, 24-26 сентября, 2002. С. 34.
17. Софронова Т.В., Моисеев Г.К., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Термодинамическое моделирование химических взаимодействий в литиевых химических источниках тока // Тез. докл. Всерос. научных чтений с междунар. участием, посвящ. 70-летию со дня рожд. чл.-корр. АН СССР М.В.Мохосоева, Улан-Удэ, 27-30 июня, 2002. С. 85.
18. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Термодинамическая устойчивость литий – проводящих твердых полимерных электролитов к литию // Материалы междунар. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2003», Москва, 15-18 апреля, 2003. С. 300.
19. Бушкова О.В., Софронова Т.В., Лирова Б.И., Глазова Н.Н., Попов С.А., Никифоров А.Е., Жуковский В.М. Критические явления в макромолекулярных ионных растворах // Тез. докл. X Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Казань – Москва – Йошкар-Ола – Уфа, 30 июня-4 июля, 2003. С. 55.
20. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. Исследование ионной структуры твердых полимерных электролитов системы сополимер

- акрилонитрила и бутадиена – перхлорат лития методом ИК-спектроскопии // Тез. докл. X Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Казань – Москва – Йошкар-Ола – Уфа, 30 июня-4 июля, 2003. С. 285.
21. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Исследование механизма ионного транспорта в разбавленных твердых полимерных электролитах системы сополимер акрилонитрила и бутадиена – гексафторарсенат лития // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сентября, 2003. С. 400.
 22. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Иконенков А.В., Жуковский В.М. Исследование термодинамической совместимости компонентов литиевых и литий-ионных аккумуляторов // Тез. докл. науч.-практ. конф. «Теория и практика электрохимических технологий. Современное состояние и перспективы развития», Екатеринбург, 22-23 октября, 2003. С. 154-156.
 23. Бушкова О.В., Софронова Т.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. Механизмы ионного переноса в разбавленных твердых полимерных электролитах с аморфной структурой // Материалы VII междунар. совещ. «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черногловка, 16-18 июня, 2004. С. 4.
 24. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Исследование термодинамической совместимости солей лития и литированного углерода (компьютерный эксперимент) // Материалы VIII междунар. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», Екатеринбург, 5-7 октября, 2004. С. 160.
 25. Андреев О.Л., Бушкова О.В., Софронова Т.В., Жуковский В.М., Баталов Н.Н. Термодинамическое моделирование взаимодействий в катодном полуэлементе литий-ионных аккумуляторов // Тез. докл. IV семинара СО РАН – УрО РАН «Химия твердого тела и функциональные материалы-2004», Екатеринбург, 25-28 октября, 2004. С. 14.
 26. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Андреев О.Л., Жуковский В.М. Термодинамические характеристики LiC_6 // Тез. докл. IV семинара СО РАН – УрО РАН «Химия твердого тела и функциональные материалы-2004», Екатеринбург, 25-28 октября, 2004. С. 380.
 27. Софронова Т.В., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Механизмы переноса в твердых полимерных электролитах на основе сополимера акрилонитрила и бутадиена (40:60) и LiAsF_6 // Тез. докл. XII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола, 27 июня-2 июля, 2005. С. 204.

Из фондов Российской национальной библиотеки

Подписано в печать 16.05.06. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,25.
Тираж 100 экз. Заказ №123.
Копировальный центр «Таймер»,
г. Екатеринбург, ул. Луначарского, 136.