



УДК 541.64
МРНТИ 31.25.15
DOI 10.37238/1680-0761.2023.89(1).20

¹Ернесова М.А. *, ²Суйеубаев О.Б.

¹Западно-Казахстанский университет имени М. Утемисова,
Уральск, Казахстан

²Алматинский университет энергетики и связи имени Г. Даукеева,
Алматы, Казахстан

*Автор-корреспондент: abulkhairkyzy@gmail.com

E-mail: abulkhairkyzy@gmail.com

ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ

***Аннотация.** В данной статье описываются свойства композитных полимерных электролитов, которые применяются для химических источников питания. Полимерные электролиты для литиевых химических источников тока делится на 3 класса: твердые полимерные электролиты; полимерные гель-электролиты; композитные полимерные электролиты. Твердые электролиты имеют низкую ионную проводимость и отличаются такими преимуществами, как токсичность, стабильность и т.д. Полимерные гель-электролиты – это наиболее подходящие материалы, которые используются для создания аккумуляторов с литий-ионом и металлическим литиевым анодом. В современной науке наиболее распространены полимеры на основе ПММА, ПЭО, ПВДФ, ПВХ, ПАН, полиакрилатов и органических растворителей. Композитные полимерные электролиты – это электролиты, которые производятся путем соединения неорганического наполнителя к первому или второму классу полимерных электролитов.*

Авторы статьи привели примеры исследовательских работ, где рассматриваются вопросы, как состав композитного полимерного электролита может повлиять на его механические и электрохимические свойства.

***Ключевые слова:** химические источники тока; полимерные электролиты; литий ионные аккумуляторы; ионная проводимость; композитные полимерные электролиты; твердые полимерные электролиты; полиэтиленоксид; электрод; композитная пленка; полимерная матрица; синтез; полимер-наполнитель.*

Введение

С каждым днем общее число автотранспортных средств значительно растет. Вместе с этим наблюдается высокий рост ухудшения экологической обстановки. Так переход человечества на нетрадиционные транспортные средства должен помочь повышению энергетической эффективности и стать одним из решений экологических проблем [1].

Обычно автономные источники энергии – это аккумуляторные батареи. Но, к сожалению, они не полностью удовлетворяют требования. Поэтому, в современном мире ученые все больше рассматривают безопасные, эффективные источники тока. Сегодня нашли свое применение свинцовые, никель-кадмиевые, никель-металлгидридные аккумуляторы. Они имеют низкую удельную энергию и содержат высокотоксичные элементы. Потому в мире все больше уделяют внимание на литиевые и литий-ионные аккумуляторы. В литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) используют жидкие электролиты,

которые представляют раствор солей лития в апротонных органических растворителях. Они имеют высокую удельную энергию, но из-за пассивности лития имеют невысокий ресурс. В литий-ионных аккумуляторах аноды сделаны из углеродного материала, что может интеркалировать-деинтеркалировать ионы лития. Также с помощью углерода снижается емкость, напряжение. Но в первом цикле заряда электролит образует анодную пленку и выделяет газы, и они в свою очередь могут привести к разгерметизации аккумулятора. Так что, литий-ионные аккумуляторы могут послужить человечеству до создания новых аккумуляторов [2,3].

Более целесообразно считается аккумуляторы с полимерными электролитами, которые компактны и выгодны при сборке.

Полимерные электролиты для литиевых аккумуляторов создались в 1978 году благодаря работам Арман и др. Они впервые создали комплекс соли лития и полимеры полиэтиленоксида в качестве твердых полимерных электролитов, и предложили их использовать (рис.1) [4].

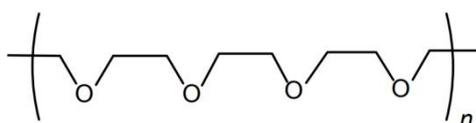


Рисунок 1 - Полиэтиленоксид [4].

Далее ученые, которые изучают полимерные электролиты, разделили их на основные 3 класса (2 рис.) [5].



Рисунок 2 - Основные классы полимерных электролитов [5].

Первый класс – твердые электролиты позволяют создать твердотельное устройство при производстве. Преимущества данных электролитов:

- низкая воспламеняемость;
- токсичность;
- стабильность;
- способность создать хороший контакт с электродами.

Также большинство ТПЭ имеют низкую ионную проводимость при температуре 24-25°C, поскольку их бесполезно использовать в аккумуляторах практического использования. Для увеличения проводимости электролитов, в состав вводят пластификатор с высокой

температурой кипения и и высокой диэлектрической константой. Такие электролиты называются гель-электролитами (рис.3) [6].

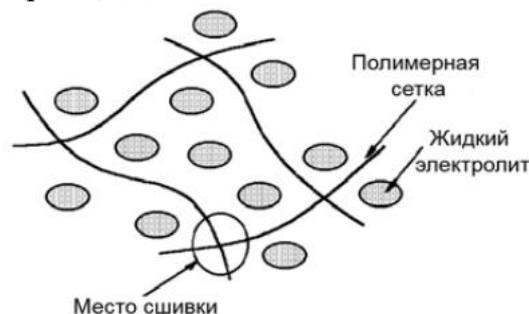


Рисунок 3 – Схема геля-электролитов [6].

Многие исследователи посвящали свои работы синтезированию ПГЭ, где получали гель-электролиты с высокой ионной проводимостью. Однако недостаток гель-электролита – летучесть органических растворителей все еще не смогли устранить. Поэтому создание композитных полимерных электролитов для химических источников тока является актуальной темой для ученых современного мира [7].

Композитные полимерные электролиты могут обеспечивать приемлемую ионную проводимость, высокую механическую прочность и благоприятный межфазный контакт с электродами, что может значительно улучшить электрохимические характеристики полностью твердотельных батарей по сравнению с элементами, основанными только на полимерном электролите или только на керамическом электролите.

Композитные полимерные электролиты состоят из полимерной матрицы, неорганического наполнителя и солей лития.

В исследованиях ученых в главе Хэн Х.В., получили КПЭ на основе ПЭО, минеральной глины и трифталата лития. В роли минеральной глины выступал – модифицированный мортмориллонит. Доказано, что при добавке ММТ увеличивается ионная проводимость электролита почти что в 16 раз. Это обусловлено тем, что между отрицательным зарядом на атомах глины и катиона лития образуется связь, что действует на растворимость литиевой соли и увеличивается количество свободных ионов [8].

А в работах Смит Л.Дж., Занотти Дж.-М. точно также исследовали КПЭ на основе ПЭО и глины. Но, значимость этой работы, заключается в том, что они оценили энергию активации ПЭО. ПЭО, интеркалированный глиной, показал более низкую энергию активации подвижности [9].

КПЭ на основе высокомолекулярного ПММА и соли LiClO_4 , пластификаторов ЭК/ПКИ, которые были модифицированы ММТ-глиной. Присутствие глины увеличило температуру стеклования. КПЭ на основе ПММА оказался устойчивым в границах с литием. Этот фактор является ключевым моментом в литиевых-полимерных аккумуляторах [10].

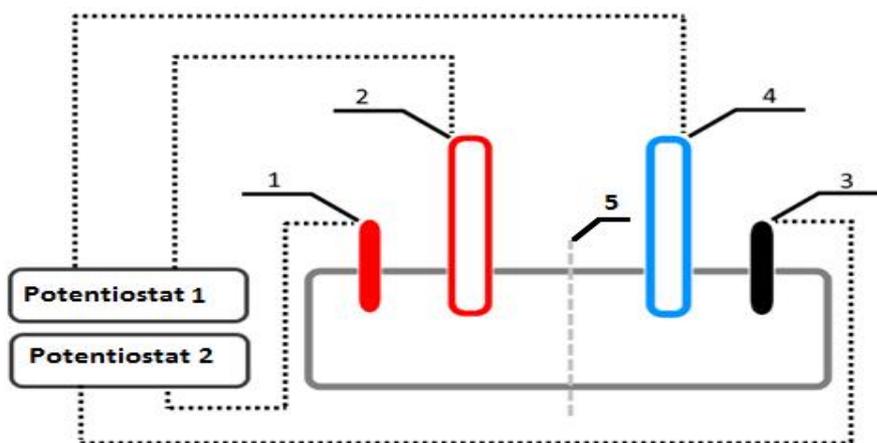
Материалы и методы исследования

В нашей работе важным является получение полимерных электролитов с высокой ионной проводимостью, поскольку расширяется сфера применения твердых полимерных композиционных полимерных электролитов, а спрос на них возрастает по сравнению с жидкими электролитами. В связи с этим в ходе работы в качестве матрицы был использован полимер, и стал осуществляться синтез полимерных электролитов с высокой электропроводностью (рис.4).



Рисунок 4 – Схема получения композитных пленок

Схему определения ионной проводимости полученных полимерных электролитов можно измерить в специальной ячейке, показанной на рис. 5. Ячейка ионной проницаемости состоит из двух тефлоновых камер, герметизированных между двумя тефлоновыми прокладками, с полимерной мембраной посередине. В рабочее пространство двух камер заливали электролит и устанавливали электроды. В качестве электролита был взят раствор 0,5M LiCl и NaNO₃. В качестве электрода используется рабочий платиновый электрод.



1 – рабочий платиновый электрод; 2, 4 – относительный хлор – серебряный электрод, 3 – вспомогательный платиновый электрод; 5 – КПЭ

Рисунок 5 – Схема электрохимической ячейки для определения ионной проводимости КПЭ в водном электролите

Результаты исследования

По этому чертежу планируется исследование электрохимических свойств полимерных пленок, полученных методом гальваноимпеданса. В дальнейшем будут определены термические и механические свойства электролитов с высокой ионной проводимостью.



Заклучение

Приведенный обзор показывает важность полимерных электролитов в автотранспортной технологии, что решает проблемы энергетике и влияет на экологию земли. Также подробно описывается наилучший класс, по результатам литературного обзора, полимерных электролитов – композитные полимерные электролиты. При применений композитных полимерных электролитов нужно добиться нужного уровня проводимости. Он может быть связан с кислотно-основным взаимодействием по Льюису между полимерными цепями и анионами соли. В соответствии с заменой жидких электролитов на твердые полимерные электролиты планируется синтезировать композиционную пленку на основе системы полимерная матрица-дополнительный полимер-наполнитель и определить ее электрохимические, механические и термические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Sodium-ion Batteries (a Review)* / Skundin, A. M., Kulova, T. L., Yaroslavtsev A. B. // *Russian J. Electrochemistry*. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 113–152.
- [2] *Nan Meng. Particles in composite polymer electrolyte for solid-state lithium batteries: A review* / Nan Meng, Xiaogang Zhu, Fang Lian // *Particuology*. – 2022. – Т. 60. – С. 14-36.
- [3] *Janakiraman S. Electroactive poly (vinylidene fluoride) fluoride separator for sodium ion battery with high coulombic efficiency* / S. Janakiraman, A. Surendran, S. Ghosh, S. Anandhan, A. Venimadhav // *Solid State Ionics*. – 2016. – Т. 292. – С. 130–135.
- [4] *Zhang J. J. In situ Formation of Polysulfonamide Supported Poly(ethylene glycol) Divinyl Ether Based Polymer Electrolyte toward Monolithic Sodium Ion Batteries* / Zhang J. J., Wen H.J., Yue L.P., Chai J.C., Ma J., Hu P., и др. // *Small*. – 2017. – Т. 13. – П. 2. Статья № 160153.
- [5] Гаркушин И.К. Электролиты для высокотемпературных химических источников тока: формирование и исследование систем, составы и свойства / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, Е.И. Фролов, А.И. Гаркушин, Н.Н. Баталов // *Электрохимическая энергетика*. – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 180-195.
- [6] *Merrill L.C. Polymer-Ceramic Composite Electrolytes for Lithium Batteries: A Comparison between the Single-Ion-Conducting Polymer Matrix and Its Counterpart* / L.C. Merrill, X.C. Chen, Y. Zhang, H.O. Ford, K. Lou, Y. Zhang, и др. // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – Т. 3, № 9. – С. 8871-8881.
- [7] Дружинин К.В. Композиционные полимерные материалы на основе фторполимера с наполнителем Li_2SiF_6 / К.В. Дружинин, Л.С. Стельмах // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2015. – № 42, часть 3.
- [8] *Chen H.W. The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay* / Chen H.W., Chang F.C. // *Polymer*. – 2001. – Т. 42. – С. 9763-9769.
- [9] *L. J. Smith. Characterization of Polymer Clay Nanocomposite Electrolyte Motions via Combined NMR and Neutron Scattering Studies* / L. J. Smith, J.-M. Zanotti, G. Sandí, K. A. Carrado, P. Porion, A. Delville, и др. // *Solid-State Ionics*. – 2003. – Т. 756.
- [10] *Wang M. Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/organomontmorillonite clays nanocomposite lithium polymer electrolytes* / Wang M., Zhao F., Guo Z., Dong S. // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Т. 49, № 21. – С. 3595-3602.

REFERENCES

- [1] Skundin, A. M., Kulova, T. L., & Yaroslavtsev A. B. (2018). *Sodium-ion Batteries (a Review)*. *Russian J. Electrochemistry*, 54, 2, 113–152 [in English].
- [2] Nan Meng, Xiaogang Zhu, & Fang Lian. (2022). *Particles in composite polymer electrolyte for solid-state lithium batteries: A review*. *Particuology*, 60, 14-36 [in English].



- [3] Janakiraman S., Surendran A., Ghosh S., Anandhan S., & Venimadhav A. (2016). Electroactive poly (vinylidene fluoride) fluoride separator for sodium ion battery with high coulombic efficiency. *Solid State Ionics*, 292, 130–135 [in English].
- [4] Zhang J. J., Wen H. J., Yue L. P., Chai J. C., Ma J. Hu P., et al. (2017). In situ Formation of Polysulfonamide Supported Poly(ethylene glycol) Divinyl Ether Based Polymer Electrolyte toward Monolithic Sodium Ion Batteries. *Small*, 13, 2. Article № 160153 [in English].
- [5] Garkushin I.K., Gubanov T.V., Frolov E.I., Garkushin A.I., & Batalov N.N. (2015). Jelektrolity dlja vysokotemperaturnyh himicheskikh istochnikov toka: formirovanie i issledovanie sistem, sostavy i svoystva [Electrolytes for high-temperature chemical current sources: formation and study of systems, compositions and properties]. *Jelektrohimicheskaja jenergetika. – Electrochemical energy*, 15, 4, 180-195 [in Russian].
- [6] L.C. Merrill, X.C. Chen, Y. Zhang, H.O. Ford, K. Lou, Y. Zhang, et al. (2020). Polymer-Ceramic Composite Electrolytes for Lithium Batteries: A Comparison between the Single-Ion-Conducting Polymer Matrix and Its Counterpart. *ACS Applied Energy Materials*, 3, 9, 8871-8881 [in English].
- [7] Druzhinin, K.V., & Stel'mah L.S. (2015). Kompozicionnye polimernye materialy na osnove ftorpolimera s napolnitelem Li_2SiF_6 [Composite polymer materials based on fluoropolymer with Li_2SiF_6 filler]. *Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal. – International research journal*, № 42, 3 [in Russian]
- [8] Chen H.W., & Chang F.C. (2001). The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay. *Polymer*, 42, 9763-9769 [in English].
- [9] L. J. Smith, J.-M. Zanotti, G. Sandí, K. A. Carrado, P. Porion, A. Delville, et al. (2003). Characterization of Polymer Clay Nanocomposite Electrolyte Motions via Combined NMR and Neutron Scattering Studies. *Solid-State Ionics*, 756 [in English].
- [10] Wang M., Zhao F., Guo Z., Dong S. (2018). Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) organomontmorillonite clays nanocomposite lithium polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 49, № 21, 3595-3602 [in English].

Ернесова М.А., Сүйеубаев О.Б.

ХИМИЯЛЫҚ ТОҚ КӨЗІ ҮШІН ҚАЖЕТТІ КОМПОЗИТТІ ПОЛИМЕРЛІ ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДІҢ ҚАСИЕТТЕРІН СИПАТТАУ

Аңдатпа. Бұл мақалада химиялық ток көздері үшін қолданылатын композитті полимерлі электролиттердің қасиеттері сипатталады. Литий химиялық ток көздеріне арналған полимерлі электролиттер 3 класқа бөлінеді: қатты полимер электролиттер; полимерлі гель-электролиттер; композитті полимерлі электролиттер. Қатты электролиттер төмен иондық өткізгіштікке ие және уыттылық, тұрақтылық сияқты артықшылықтарымен ерекшеленеді. Полимерлі гель-электролиттер литий-ионды және металдық литий анодты батареяларды жасау үшін қолданылатын ең қолайлы материалдар болып табылады. Қазіргі ғылымда ПММА, ПЭО, ПВДФ, ПВХ, ПАН, полиакрилаттар және органикалық еріткіштер негізіндегі полимерлер ең көп таралған. Композитті полимерлі электролиттер – бұл бейорганикалық толтырғышты бірінші немесе екінші класс полимер электролиттерімен біріктіру арқылы алынатын электролиттер.

Мақала авторлары композитті полимерлі электролиттің құрамы оның механикалық және электрохимиялық қасиеттеріне қалай әсер ететінін қарастыратын зерттеу жұмыстарының мысалдарын келтірді.

Кілт сөздер: химиялық ток көздері; полимерлі электролиттер; литий-ионды батареялар; иондық өткізгіштік; композитті полимерлі электролиттер; қатты полимерлі электролиттер; полиэтилен оксиді; электрод; композициялық пленка; полимер матрицасы; синтез; толтырғыш полимер.



Yernessova Madina, Suieubayev Olzhas

**DESCRIPTION OF THE PROPERTIES OF COMPOSITE POLYMER
ELECTROLYTES REQUIRED FOR CHEMICAL POWER SOURCES**

Annotation. *This article describes the properties of composite polymer electrolytes that are used for chemical power sources. Polymer electrolytes for lithium chemical current sources are divided into 3 classes: solid polymer electrolytes; polymer gel electrolytes; composite polymer electrolytes. Solid electrolytes have low ionic conductivity and are distinguished by such advantages as toxicity, stability, etc. Polymer gel electrolytes are the most suitable materials that are used to create batteries with lithium-ion and a lithium metal anode. In modern science, the most common polymers based on PMMA, PEO, PVDF, PVC, PAN, polyacrylates and organic solvents. Composite polymer electrolytes are electrolytes that are produced by combining an inorganic filler with a first or second class of polymer electrolytes.*

The authors of the article gave examples of research papers that consider how the composition of a composite polymer electrolyte can affect its mechanical and electrochemical properties.

Keywords: *chemical current sources; polymer electrolytes; lithium ion batteries; ionic conductivity; composite polymer electrolytes; solid polymer electrolytes; polyethylene oxide; electrode; composite film; polymer matrix; synthesis; filler polymer.*