

Полимерные электролиты для литиевых химических источников тока

В.Г.Сыромятников, Л.П.Паскаль, О.А.Машкин

Киевский университет им. Т. Шевченко

252017 Киев, ул.Владимирская, 64, Украина, факс (044)225–1273

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Украины

252142 Киев, просп. академика Палладина, 32/34, Украина, факс (044)444–3070

В обзоре рассматриваются свойства твердых полимерных электролитов, включающих (со)полимеры или смеси полимеров и сополимеров, допированных неорганическими солями лития. Такие электролиты используются для литиевых химических источников тока. Основное внимание уделено методам модификации структуры и состава этих систем путем использования аморфных и сетчатых (со)полимеров, аморфизирующих добавок, краун-эфиров, пластификаторов и керамических порошков, ведущих к увеличению ионной проводимости полимерных электролитов. Рассмотрены методы получения тонких пленок полимерных электролитов плазменной полимеризацией, а также пути модификации электродов литиевых химических источников тока с полимерными электролитами. Приводятся данные по ионной проводимости для описанных систем. Библиография — 129 ссылок.

Оглавление

I. Введение	265
II. Механизм ионной проводимости в твердых полимерных электролитах	266
III. Модификация полимерных электролитов, используемых в литиевых химических источниках тока	267
IV. Влияние чистоты компонентов полимерного электролита на его электрохимические характеристики	270
V. Получение тонких пленок полимерных электролитов плазменной полимеризацией	270
VI. Электрохимическая стабильность твердых полимерных электролитов	271
VII. Химическое взаимодействие на границе литиевый анод – полимерный электролит	271
VIII. Модификация электродов литиевых химических источников тока с полимерным электролитом	272

I. Введение

Значительные усилия специалистов в области разработки и производства химических источников тока (ХИТ) в настоящее время направлены на создание сверхминиатюрных автономных источников тока. Исследования последних десяти лет показали, что решение этой проблемы возможно при использовании пленочных полимерных электролитов (ПЭ). При этом достигаются высокие удельные характеристики (например, значение энергоемкости до $200 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ при глубоком разряде) и хорошая сохраняемость. Особый интерес представляет применение ПЭ для создания перезаряжае-

мых аккумуляторов с литиевым анодом. Основными преимуществами таких аккумуляторов являются практически полная безопасность эксплуатации, возможность изготовления ХИТ любой формы, отсутствие жидких и газообразных компонентов, высокая устойчивость к механическим воздействиям, работоспособность при высоких температурах. Наиболее эффективно применение литиевых аккумуляторов с ПЭ в электромобилях, военной и космической технике, микроэлектронике, средствах связи, в особенности в сочетании с солнечными батареями.

По оценкам ряда исследователей, литиевые источники тока с полимерным электролитом в будущем смогут заменить серно-натриевые ХИТ, аккумуляторы на основе систем типа Li/сульфид металла и даже частично никель-кадмиевые батареи.¹ Помимо использования в ХИТ, возможно применение ПЭ в сенсорных устройствах, конденсаторах и других твердотельных электрохимических устройствах.²

Основной задачей в области создания твердых ПЭ на сегодняшний день является поиск новых композиций с высокой ионной проводимостью по ионам различного сорта в широком интервале температур. Большое значение также имеет устойчивость ПЭ на воздухе, их дешевизна и технологичность. Следует отметить, что большими преимуществами рассматриваемого класса электролитов по сравнению с керамическими является возможность изготовления изделий из них в виде тонких пленок толщиной 0.5–100 мкм и эластичность. Кроме того, по транспортным свойствам ПЭ ненамного уступают жидким электролитам.

В.Г.Сыромятников. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии высокомолекулярных соединений Киевского университета. Область научных интересов: синтез и исследование полимеров со специальными свойствами. Телефон (044)274–8570, (044)221–0282

Л.П.Паскаль. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Область научных интересов: ионопроводящие и светочувствительные полимерные композиции.

О.А.Машкин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОНХ НАН Украины. Область научных интересов: электрохимия.

Дата поступления 6 января 1995 г.

В зависимости от природы ионогенного центра ПЭ можно разделить на две группы: 1) полимерные комплексы — комплексы функциональных полимеров с солями металлов; 2) композиционные ПЭ — композиции пленкообразующих полимеров с низкомолекулярными растворителями и электролитными солями.

Полимерные комплексы могут быть синтезированы на базе полиэфиров, полинитрилов, полиамидов, полисульфонов и других функциональных полимеров. Варьированием структуры полимерной матрицы и состава комплекса удается получить соединения с проводимостью (σ) до 10^{-2} См·см⁻¹. Однако существенным недостатком этого типа ПЭ является изменение свойств при постоянной токовой поляризации.

Композиционные ПЭ могут быть получены на основе самых разнообразных полимеров, растворителей и ионогенных солей. Это позволяет регулировать их свойства в широком интервале. Проводимость композиционных электролитов весьма чувствительна к их составу и способам получения. При длительном хранении, а также поляризации постоянным током в ряде случаев происходит необратимое изменение их структуры, приводящее к существенному уменьшению проводимости. Для получения твердых электролитов необходимы полимеры с высокой гибкостью цепи, низкой плотностью энергии когезии и т.д. Необходимые и достаточные условия использования различных полимеров в качестве матриц в полимерных электролитах для ХИТ наиболее полно рассмотрены в обзоре³.

В настоящем обзоре основное внимание уделено вопросам модификации твердых полимерных электролитов с целью повышения их проводимости, влияния чистоты компонентов ПЭ на ионную проводимость и электрические параметры ХИТ, а также химического взаимодействия в системе литиевый анод — полимерный электролит.

II. Механизм ионной проводимости в твердых полимерных электролитах

В композиционных ПЭ движущей силой растворения соли в полимере является окружение катионов лития атомами кислорода, азота или серы, входящими в молекулы полимера. Координационными группами в ПЭ являются оксоалканы —CH₂—CH₂—O—; азоалканы —CH₂—CH₂—NH—; тиоалканы —CH₂—CH₂—S—; сложные эфиры —CH₂—CH₂—OCO—. Для получения ПЭ используются следующие типы полимеров: линейные гомополимеры — полиэтиленоксид (ПЭО), полипропиленоксид (ППО), полиэтиленимин (ПЭИ); неупорядоченные полимеры — ПЭО/ППО; сетчатые полимеры (с поперечными связями); ячеисто-ветвистые блоки сополимеров.

Сами органические полимеры, используемые для получения ПЭ обычно являются изоляторами. Их незначительная проводимость (порядка 10^{-12} – 10^{-10} См·см⁻¹) обусловлена наличием примесей и вызвана диффузией ионов через свободный объем макромолекул. Поэтому достаточно хорошие ионные проводники можно получить диспергированием различных солей в полимерах на молекулярном уровне. Среди металлических ионов наименьшими размерами и низкой энергией активации обладают ионы лития, поэтому его соли наиболее часто используют для приготовления электропроводящих композиций различного назначения. С ростом размеров катионов увеличивается степень связывания солей с макромолекулами. Усложнение строения катионов снижает сольватацию низкомолекулярных ионов макромолекулами. Донорная способность (DN) растворителей также влияет на процесс комплексообразования. Например, в среде ацетонитрила ($DN = 14.3$), степень ассоциации полиэфиров низкомолекулярными солями выше, чем в метанолевых ($DN = 19.0$) растворах.^{4–6}

Механизм проводимости в полимерных электролитах, впервые предложенный Арманом,⁷ предполагает ионную проводимость в сплошных проводящих областях спиральной структуры ПЭО, а также то, что он осуществляется преимущественно в аморфной фазе системы ПЭО–соль. При этом ион мигрирует вдоль полимерной цепи благодаря сегментальным движениям полимерной матрицы. Возможно, что такое движение в полимере служит важным фактором, определяющим порядок ионной проводимости в твердом состоянии.

Брюс и Винсент⁸ изучали перенос в полимерных электролитах — аморфных комплексах ПЭО–LiClO₄ — методом ЭДС при различных составах комплексов. В данном случае стационарное значение тока при поляризации постоянным полем достигалось через несколько часов и определялось это подвижностью как ионов Li⁺, так и ClO₄⁻, а при высокой концентрации соли подвижны также и ионные пары.⁹ По данным работы¹⁰ при фиксированной температуре зависимость проводимости от концентрации перхлората является сложной функцией. В области низких концентраций с повышением содержания соли проводимость σ быстро убывает. Затем она возрастает, достигая максимума, положение которого зависит от температуры, а после этого снова падает. Вид обнаруженных зависимостей σ от температуры и концентрации перхлората, по мнению авторов, обусловлен переносом заряда с участием ионов Li⁺ и ClO₄⁻, на подвижность которых оказывает влияние неполная диссоциация соли и образование ионных кластеров Li(ClO₄)₂⁻ и Li₂(ClO₄)⁺.

Методами бриллюэновской и фотон-корреляционной спектроскопии показано,¹¹ что для ионного транспорта необходимо кооперативное движение ~20 мономерных единиц полимера. При $n > 4$ в электролите возникают короткоживущие ион-полимерные шивки, ограничивающие подвижность сегментов полимера. Плотность шивок резко снижается с ростом температуры вследствие образования ионных пар, оказывающих пластифицирующее действие на электролит.

При изучении ионной ассоциации комплексов ППО с LiClO₄ отмечено постоянство количества диссоциированных ионов при изменении отношения мономер : соль от 1000 до 30 (см.¹²). С увеличением концентрации соли в ППО скорость образования ионных пар растет. Основной вклад в увеличение проводимости ПЭ в области низкой концентрации LiClO₄ вносится ростом числа диссоциированных ионов, а не их подвижностью. ИК-Спектры и спектры поляризованного КР комплексов ППО–LiCF₃SO₃ указывают на существование трех типов ассоциатов: двух различно координированных ионных пар и тройного иона. Авторы работы¹³ утверждают, что свободные ионы, которые, как считалось ранее существуют в этих полимерно-солевых комплексах, на самом деле являются катионно-анионными парами в которых катион слабо взаимодействует с концевой CF₃-группой аниона.

Данные авторов статьи¹⁴ по исследованию коэффициентов диффузии Li⁺ и PF₆⁻ в аморфном электролите ПЭО–LiPF₆ методом ЯМР ⁷Li и ³¹P с импульсным градиентом поля в широком интервале температур (25–100°C) и концентраций соли (до 0.25 моль·дм⁻³) свидетельствуют о различных механизмах переноса катиона и аниона при высокой концентрации соли. Обнаружены пониженная чувствительность диффузии катиона к концентрации соли и отклонение от соотношения Нернста–Эйнштейна. В качестве механизмов для объяснения полученных данных предложены перескоки катиона между ионными кластерами и диффузия нейтральных ионных пар.

III. Модификация полимерных электролитов, используемых в литиевых химических источниках тока

Основным препятствием на пути создания низкотемпературных твердотельных элементов с полимерным электролитом является сильное ухудшение его ионной проводимости в процессе хранения, обусловленное кристаллизацией ПЭ и резким увеличением размеров его частиц.¹⁵ Одним из путей решения этой проблемы является применение в качестве основы электролитов сложных полимерных соединений или модификация ими традиционно используемых ПЭ.

Обзор экспериментальных работ последних лет показал приоритетность применения комплексов ПЭО с солями лития в качестве твердых ПЭ, однако практическое их использование в производстве ХИТ затруднительно, во-первых, вследствие тенденции ПЭО к кристаллизации и во-вторых, из-за гигроскопичности пленок на его основе, в-третьих, из-за малых значений чисел переноса катионов.

На основе анализа литературных данных можно выделить следующие основные методы модификации, повышающие ионную проводимость полимерных электролитов: использование аморфных полимеров и аморфизирующих добавок; образование сетчатой системы (сшивки); введение краун-эфиров, пластификаторов, керамических порошков. Примерение таких методов позволяет использовать ПЭ в литиевых ХИТ при нормальной температуре.

Усилия разработчиков ПЭ направлены в основном на стабилизацию состояния полимеров, содержащих аморфные участки, или получение их в аморфном состоянии. Это связано с тем, что большинство полимерных электролитов, содержащих соли лития, имеют наибольшую ионную проводимость в случае, если они находятся в аморфном состоянии, что обуславливает уровень рабочих температур $\sim 100^\circ\text{C}$. Поэтому в последние годы обсуждаются возможности создания электролитов в стабильной аморфной форме, т.е. получение полимеров со вторичной структурой, обладающих оптимальными электрохимическими и механическими свойствами.^{18,19} В частности, аморфный однофазный твердый электролит с улучшенной ионной проводимостью, отсутствием кристалличности и хорошей эластичностью при 20°C получен при сополимеризации этиленоксида и других оксидов типа $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}-$, где R — алкил, алкенил или алкинил, имеющие от 1 до 12 атомов углерода, или $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}'-\text{R}$, где R' — полиэфир $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_p$ (p — целое число в интервале от 0 до 10) или циклический эфир, имеющий в кольце более трех атомов углерода.²⁰ Оксиды выбирают из группы тетрагидрофурана, диоксолана и их производных. Короткие поперечные связи в электролите обеспечиваются добавкой соединений кремния, кадмия, бора, титана, цинка, магния или олова. Полимерный электролит содержит от 1.5 до 25 мас.% LiClO_4 или LiCF_3SO_3 .

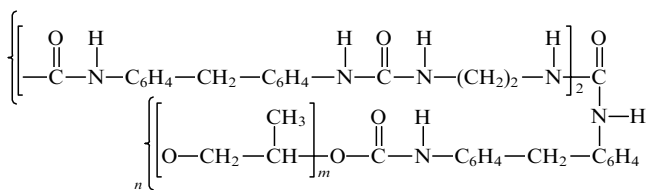
На основе аморфного сополимера оксидов этилена, пропилена и аллилглицидилового эфира (содержание аморфной фазы 98%) был получен ПЭ с LiClO_4 . Его максимальная проводимость оказалась равной $75 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C для композиции электролита с отношением лития к кислороду, равным 0.05 (см.²¹).

В работе²² полимерной матрицей является ПЭО, каждая мономерная единица основной цепи которого содержит боковую цепь $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_x-\text{R}$, где $1 < x < 20$, R — алкильный радикал. Связь между основной и боковой цепями в полимере осуществляется через эфирную группу. Молекулярная масса (M) основной цепи полимера равна $10^4-5 \cdot 10^6$, а M боковой цепи — 50–2000. Такой твердый ПЭ имеет высокую проводимость при 20°C и может быть использован в литиевых аккумуляторах.

Увеличение проводимости ПЭО– LiClO_4 и ПЭО– LiCF_3SO_3 при низких температурах оказалось возможным благодаря добавлению низкомолекулярных простых полиэфиров формулы $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ (см.^{23–25}). Полученные материалы вели себя подобно раствору солей в полиэтиленгликольдиметилевоом эфире ($\sigma = 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 40°C), однако их механические свойства оказались неудовлетворительными.

Модификация ПЭ на основе ПЭО возможна путем введения различных литиевых солей фторированных одноосновных кислот. Наибольшей проводимостью из изученных комплексов обладает комплекс ПЭО с LiCF_3SO_3 ($\sigma \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 100°C). Увеличение размера аниона в этих солях приводит к снижению σ . Это связывают с изменением взаимодействия и подвижности ионов. В случае смеси солей LiCF_3SO_3 и NaI существенно повышается электропроводность ПЭ на основе ПЭО и понижается микровязкость.²⁶ Предполагается, что наблюдаемый эффект связан с сильным увеличением доли аморфной «эластомерной» фазы, а также с неоднородным распределением различных катионов и анионов в разных фазах.

Сохранение ПЭ в аморфном состоянии возможно также за счет создания сегментных блок-сополимеров, в которых нарушена регулярность цепи и, следовательно, затруднена кристаллизация. Авторы работ^{27,28} изучили ряд материалов, в которых соблюдается этот принцип, особенно систему, использующую в качестве полимерного первичного кристалла сегментную полиэфирполиуретанмочевину, которая имеет структуру $(\text{A}-\text{B})_n$, где A — твердая сегментная полиуретанмочевина (~ 30 мас.%), а B — мягкий сегмент простого полиэфира.



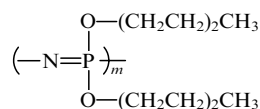
Сегменты полиуретанмочевины имеют тенденцию агрегировать за счет образования водородных связей и двухфазной микроструктуры, тем самым обеспечивая электролиту отличные механические свойства. Соли, такие как LiClO_4 , избирательно растворяются в простом полиэфире. Соотношение между морфологией, динамико-механическими свойствами и ионной проводимостью этих материалов приведены в работах^{28,29}.

Похожий матричный полимер — полиуретанмочевина (ПУМ) описан в работе³⁰. В качестве исходных веществ для его синтеза использовали 4,4-диметил-бис(фениленизоцианат)этилендиамин и полиэтиленгликоль ($M = 1000$). Полимер имеет молекулярную массу мягкого (полиэфирного) сегмента, равную 1000, и массовую долю твердого сегмента (полиуретанмочевина), равную 35, его температура плавления равна 180°C . Пленка, изготовленная из комплекса соли щелочного металла с ПУМ имеет высокую ионную проводимость ($\sigma = 1 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) при 33°C и достаточную механическую прочность.

Предложен способ изготовления ПЭ путем механического смешивания в растворителе при комнатной температуре акрилового полиалкиленоксида и литиевой соли с полиуретаном (ПУ) или полиуретанмочевинной с последующей термической обработкой этой смеси.³¹ Полученный твердый электролит имеет $\sigma = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и удовлетворительные механические свойства. При введении в ПУ соли LiClO_4 ионная проводимость повышается на три порядка, $\sigma_{\text{max}} = 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C достигается в смесях ПУ : $\text{LiClO}_4 = 8 : 1$ (см.³²). При больших содержаниях LiClO_4 проводимость падает в связи с увеличением вязкости.

Разница в проводимости ПЭ на основе ПЭО и ПУ особенно существенна при температурах ниже 80°C, так как по мере снижения температуры происходит резкое (в ~10 раз) уменьшение проводимости ПЭО за счет структурной перестройки. Эксперименты, в которых использовались литиевые электроды, позволили установить, что числа переноса катиона лития при 50–100°C составляют 0.5–0.8. Для предотвращения ухудшения характеристик элементов с ПЭ в результате длительного хранения предложено в качестве электролита использовать полимер, имеющий уретаноподобную структуру, в которой атомы водорода замещены атомами щелочного или щелочноземельного металла.³³

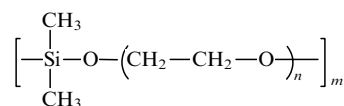
На основе полимеров, главная цепь которых имеет низкую температуру стеклования, могут быть получены более гибкие гребенчато-разветвленные системы, которые, вероятно, дают в результате электролит с наивысшей проводимостью.³⁴ С целью синтеза таких ПЭ авторы работ^{35–37} изучили системы на основе фосфазеновых и силоксановых полимеров. Один из наиболее удачных ПЭ был синтезирован путем замещения атомов хлора в поли(дихлорфосфазене) на алкильные группы под действием натриевой соли 2-(2-метоксизетокси)этанола в присутствии тетра-*n*-бутиламмонийбромида с получением соединения формулы



Этот полимер образует однофазные аморфные электролиты с различными одно-, двух- и трехвалентными солями.³⁵ Была изучена зависимость ионной проводимости твердофазных полимерных комплексов олигоэтиленоксидного привитого сополимера с полифосфазеном от температуры и концентрации соли.³⁸ Наибольшее значение σ ($\sigma_{\text{max}} = 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) наблюдалось для комплексов сополимеров с LiClO_4 при 25°C и содержании соли 15%. Для комплексов LiClO_4 (содержание соли 7.5%) с полифосфазеном, модифицированным привитой олигооксизетиленом со степенью олигомеризации, равной 7, величина σ равна $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Для комплексов полициклотрифосфазена сложного строения с LiClO_4 величина σ составляла $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 90°C), причем с ростом температуры максимум σ сдвигался в сторону большей концентрации соли.³⁹

Основные достижения в области ионных полимерных проводников на основе линейных фосфазенов и полиакрилатов, содержащих в боковых цепях в качестве заместителей ПЭО с различной степенью полимеризации, рассмотрены в обзорах^{40, 41}. Показано, что комплексы указанных полимеров с солями LiCF_3SO_3 и AgCF_3SO_3 обладают аномально высокой проводимостью по катионам металла (до $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Эти результаты хорошо согласуются с экспериментально определенными коэффициентами диффузии указанных катионов. Полимерный электролит, состоящий из смеси комплексной соли поли-[бис(метоксизетокси-этоксид)-фосфазола] (I) и ПЭО(II) и допированный LiCF_3SO_3 или LiClO_4 , отливали из раствора I+II в ацетонитриле и сушили в вакууме при 100°C.⁴² При отношении I:II = 1:1 удельная проводимость электролита составляла $2 \cdot 10^{-4}$ (при 20°C) и $5 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 100°C). Предложен синтез олигоэтиленоксиполифосфазена (ОПФ), содержащего аллильные группы.⁴³ Методика включает стадию превращения гексахлортрифосфонитрила в дихлорфосфонитрил и взаимодействие последнего с соответствующими алкоголями. В процессе синтеза в ОПФ вводится до 5 мас.% LiClO_4 , что обеспечивает достаточно высокую проводимость ПЭ по ионам лития.

Посредством поликонденсации диметилдихлорсилана с полиэтиленгликолем получены полимеры, имеющие очень низкую температуру стеклования.⁴⁴



Высокая гибкость главной цепи и отсутствие кристалличности (вследствие нерегулярности цепи) обеспечивают высокую проводимость таких полимеров (значительно выше, чем проводимость поли-[бис(метоксизетоксиэтоксид)фосфазена]).³⁵ Проводимость сравнима с проводимостью гребенчато-разветвленных силоксанов.⁴⁵ Однако практическое использование этих систем сдерживается вследствие высокой чувствительности силоксанов к гидролизу.

Для реализации аккумуляторных батарей предлагаются также ПЭ на основе поли-*n*-фениленвинилена (ПФВ).⁴⁶ Пленки готовят из смеси водных растворов полимеров-предшественника ПФВ (водорастворимая сульфониевая соль) и водорастворимого полимера, такого как ПЭО, метилцеллюлоза или гидроксипропилцеллюлоза, взятых в отношении 1:1. Для получения ПФВ из предшествующей солевой формы осуществляют термическую обработку. Лучшие результаты были получены для смесей ПФВ с ПЭО, допированных LiClO_4 . Такие смеси устойчивы к термической деструкции (до 225°C) и обладают хорошими механическими свойствами.

Полимерные электролиты с аморфной структурой образуются из сополимера акрилонитрила с сульфалкилметакрилатом.⁴⁷ При этом проводимость различных солевых форм ПЭ меняется в ряду соли лития > соли натрия > соли калия и повышается при увеличении отношения кислорода к литию в пределах 20–100. Новые ПЭ на основе сополимеров с поливиниловым спиртом, ПВА и полиакриламидом обладают высокой термостабильностью при достаточно высокой проводимости.⁴⁸

Одним из методов замедления перехода полимера из аморфного состояния в кристаллическое является поперечная сшивка полимера-матрицы, например сшивка ПЭО, под действием γ -облучения или пучка электронов.⁴⁹ В этом случае получают ПЭ с улучшенной проводимостью по иону лития при пониженной температуре. Механизмы радиолитической деградации и сшивания ПЭО в твердом состоянии и в водном растворе изучены методом ЭПР.⁵⁰ Уменьшение кристалличности, улучшение механических свойств и повышение проводимости при 20°C шитых полимерных материалов свидетельствует, что γ -облучение является простым и эффективным способом получения высокопроводящих и механически стабильных ПЭ. Однако в сообщении⁵¹ эффект от γ -облучения образцов ПЭ на основе ПЭО и солей лития (LiClO_4 и LiCF_3SO_3) при 78°C не подтвержден.

В работе⁵² описана сшивка композиции полимера, состоящего из звеньев ПЭО с концевыми группами $\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ ($\text{R} = \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{OCH}_3$), $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{NC})=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{NC})=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$. Сшивка происходит под действием ускоренных электронов или УФ-облучения. Получен тонкопленочный ПЭ (в смеси с солями лития) со степенью сшивки 90% и ионной проводимостью, равной $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C.

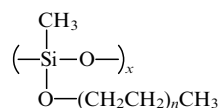
В ряде работ описаны химические методы сшивки полимера-матрицы. Например, смешением продукта сополимеризации полиглицерина с оксидом этилена или смеси оксидов этилена и пропилена с полифункциональным сшивающим агентом (полиизоцианатом) при 50–200°C и давлении $> 10 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$ получен пленочный ПЭ с удовлетворительной проводимостью при 30°C,⁵³ а также прочный и эластичный ПЭ с $\sigma = 6 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C.⁵⁴ Способы получения ПЭ на основе солей лития и полиэтиленгликолей, шитых силоксантетраизоцианатом, описаны в работе⁵⁵.

В качестве основы полимерного электролита для литиевого аккумулятора предложено использовать попеременно-сшитый сополимер этиленоксида и пропиленоксида.⁵⁶ В сочетании с литиевой солью такой ПЭ обеспечивает удельную проводимость ионов лития порядка 10^{-5} См·см⁻¹ при 25°C. Продуктом сополимеризации винилового эфира $R-(O-CH_2-CH_2)_n-O-CH=CH_2$ (R — Me или Et, $n = 1 \div 16$) с дивиниловым эфиром $[CH_2=CH-(O-CH_2-CH_2)_n-O-CH=CH_2]$ ($n = 1 \div 16$) является попеременно-сшитый полиэфир с температурой стеклования, равной 60–80°C, который был использован в качестве матрицы для получения твердого ПЭ.⁵⁷ Описана сшивка смол на основе ПЭО виниловыми мономерами.⁵⁸ Перед сшивкой (ПЭО-400)-малеатизофтальтатных смол стиролом (Ст), винилпирролидоном (ВП) или винилпирридином (ВПД) в смолы добавляли LiClO₄. Для отношений $[ПЭО]/[Li^+] = 50$ проводимость полученных ПЭ возрастает в ряду ВПД < ВП < Ст. Эта последовательность коррелирует с возрастанием силы связывания Li⁺ при переходе к более полярным сомономерам.

Полимерный электролит со стабильными характеристиками,⁵⁹ способный работать длительное время без снижения емкости, получен на основе полиэфира с поперечными связями уретанового типа. Он имел повторяющееся звено (O—CO—NR) (R — инертная группа или элемент первой группы Периодической системы, кроме водорода). Электролит содержит также неорганическую соль и инертную добавку.

Полимерный электролит — модифицированная сетка полиуретана, полученная из полидиметилсилоксана, содержащего привитой ПЭО, сшитого алифатическим диизоцианатом и включающего 10% LiClO₄, — имел ионную проводимость 10^{-5} См·см⁻¹ при температуре 30°C. Он и был использован в литиевых твердотельных электрохимических батареях. Анализ данных вольтамперометрии показал, что по окончании синтеза сетки полиуретана непрореагировавший сшиватель может помешать процессу диффузии ионов лития на границе раздела фаз электрод–электролит. По катодным ветвям вольтамперограммы были определены предельные токи. По разрядным кривым аккумулятора RuO₂/Li с ПЭ, снятых при 60 и 80°C, определено его внутреннее сопротивление, которое оказалось равным 5 кОм. После двух разрядных циклов с глубинами разряда 95 и 73% адгезия пленки ПЭ на RuO₂ и на Li оставалась неизменной.

Морфология и физические свойства электролитов из линейных сегментированных полиуретанов на основе ПЭГ и солей щелочных металлов достаточно подробно описаны в работе⁶¹. Системы на основе силоксановых полимеров можно получать смешением в общем растворителе солей лития с органополисилоксаном, содержащим более двух групп COOH в молекуле.⁶² Проводимость такого ПЭ при 25°C составляет $5.6 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹. Жидкие гребенчатые разветвленные полимеры типа



могут быть дополнительно сшиты в результате нагревания до 150°C (для образования каучукообразных пленок).⁴⁵ Длина боковой цепи в этом случае незначительно влияет на проводимость электролитов. Для такого ПЭ, содержащего в качестве ионогенной добавки LiClO₄, $\sigma = 1 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹ при 25°C.

Рядом авторов запатентованы жидкие отверждающиеся органосилоксаноксилкленовые сополимеры с акрилатными функциональными группами, в которые введены LiCF₃SO₃ и динитрил азобисизомаляной кислоты. После отверждения при 85–90°C в течение 30 мин были получены

эластичные пленки толщиной 1 мм с $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹.

Следует заметить, что отнесение того или иного полимерного электролита по способу модификации к первой или второй группе условно, так как возникновение сшивок между макромолекулами является средством закрепления аморфного состояния.

Одним из перспективных путей модификации ПЭ является введение добавок краун-эфиров, значительно повышающих ионную проводимость.⁶⁴ Исследования электрических и электрохимических свойств пленок ПЭ, состоящих из ПЭО и солей LiCF₃SO₃, LiBF₄ или LiClO₄, содержащих и не содержащих 12-краун-4 (12К4), показали,⁶⁵ что при постоянной температуре величина σ для каждой соли зависит от концентрации краун-эфира и достигает максимума при отношении концентраций $[12К4]:[Li] = 0.003$.

В работе⁶⁶ исследовалась кинетика комплексообразования катионов щелочных металлов с макроциклическими лигандами: 12-краун-4, 18-краун-6 и 15-краун-5. Краун-эфирные группы (16-краун-5) вводились также в полифосфазены (ПФ) в качестве боковых групп.^{67,68} Исследована температурная зависимость проводимости таких ПЭ, содержащих LiClO₄ или NaClO₄. Зависимость $\lg \sigma$ — $1/T$ линеаризовали с помощью уравнения Вогеля–Таммана–Фульчера. Наибольшее значение σ достигалось в случае ПФ–NaClO₄, что связано с большой ионизацией соли, связанной макроциклической частью полифосфазена. Введение 12-краун-4-эфира как в твердый ПЭ, состоящий из ПЭО и LiBF₄, так и в катодную композицию, состоящую из Li_xCoO₂, ПЭО и LiBF₄, улучшает ионную проводимость ПЭ.⁶⁹ Электролит имеет очень низкий ток утечки. Добавка краун-эфира улучшает работу ячейки, снижает пик диссоциации и сопротивление переносу зарядов, повышает ток и обратимость ячейки (это наблюдается в случае катодов из CoO₂ и из TiS₂).

Помимо краун-эфиров в качестве добавки можно использовать бициклическое соединение — криптант, — также образующий комплексное соединение с ионами лития.⁷⁰

Добавление низкомолекулярных пластификаторов, таких как этилен- и пропиленкарбонат, в электролиты на основе ПЭО,^{71,72} ПАН, политетраэтиленгликольдиакрилата или поливинилпирролидона, а также в гибридные пленки на основе ПММА, полистирола, ПВХ, ПВА, ПАН и поливинилденфторида в количестве до 30 мол.% повышало σ до 10^{-5} – 10^{-3} См·см⁻¹ (см.⁷⁴). О пригодности использования гибридных пленок в качестве ПЭ в твердотельных батареях свидетельствует устойчивое напряжение гальванической ячейки Li/образец/MnO₂, работавшей свыше 70 ч без разложения электролита. Исследована возможность пластификации композиций на основе ПЭО путем введения полиэтиленгликоля с разной молекулярной массой.^{75,76} Такая пластификация повышает σ благодаря повышению содержания аморфной фазы в электролите и одновременному возрастанию в ней концентрации соли.

Изучение проводимости твердых полиэлектролитных комплексов солей щелочных металлов NaSCN, NaCF₃SO₃ и LiCF₃SO₃ с полимерами на основе метоксиполиэтиленгликольметакрилата $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nCH_3$ ($n = 8$ (ПМГ-8) и $n = 22$ (ПМГ-22)) в зависимости от температуры и концентрации солей показало,⁷⁷ что системы на основе сополимеров ПМГ-22 с полистиролом, так же как системы, пластифицированные полипропиленкарбонатом, имеют намного большее значение σ по сравнению с системами на основе гомополимеров. В работе⁷⁸ описана композиция на основе смеси алкилакрилатного (алкил C_{1–8}) и/или алкоксиакрилатного (алкокси C_{2–5}) полимера с 5–100% (от массы акрилатного полимера) LiClO₄ или литиевой соли полимерной кислоты (полистиролсульфокислоты, полиэтилсульфокислоты) с высокой проводимостью, используемая в качестве тонкопленочного электролита. Пластификатором и растворителем является органический растворитель с высокой диэлектрической постоянной.

Интересное явление — резкое повышение проводимости ПЭ при смешении его с порошком Al_2O_3 — наблюдали авторы ряда работ. Такие ПЭ исследовали методами импедансной спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей и ЯМР. Показано,⁷⁹ что проводимость полимерного электролита ПЭО–NaI при смешении с Al_2O_3 возрастает, достигая при комнатной температуре значения $> 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Повышение проводимости и хорошие механические свойства проявляет также ПЭ состава $(\text{ПЭО})_8\text{LiClO}_4$, в который был введен порошкообразный $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с малым ($< 5 \text{ мкм}$) размером зерен путем смешения с раствором ПЭО и LiClO_4 в ацетонитриле.⁸⁰ Добавка Al_2O_3 (см.⁸¹) и керамических микросфер LiAlO_2 диаметром 1 мкм (см.⁸²) (до концентрации $10\text{--}30\%$) положительно сказывается на механических свойствах и проводимости твердых ПЭ. Увеличение проводимости на порядок достигается введением в ПЭ на основе ПЭО в качестве наполнителей $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ионных стекол $\text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ и ионообменных смол в литиевой форме.^{83, 84} Исходя из того, что соотношение между предэкспоненциальным множителем проводимости и энергией активации удовлетворяет правилу Меяера–Неддела во всем диапазоне концентрации наполнителей, авторы делают вывод о неучастии ионпроводящих наполнителей в переносе заряда через твердый электролит, их присутствие приводит лишь к большей аморфности композитов.

IV. Влияние чистоты компонентов полимерного электролита на его электрохимические характеристики

Выше отмечалось, что композиция для получения ПЭ, как правило, состоит из полимерного связующего, ионогенной соли щелочного металла и растворителя. Наиболее часто используемым в ПЭ и наиболее изученным полимером является ПЭО, однако он весьма гигроскопичен, так же, как и многие другие полимеры, используемые в ПЭ; гигроскопичны и соли лития. Стабильность свойств пленок ПЭ определяется в основном степенью чистоты компонентов и содержанием в них влаги. Поэтому все манипуляции с компонентами ПЭ, как правило, выполняются в сухой или инертной атмосфере.

Высокомолекулярный высокочистый ПЭО получают анионной полимеризацией. Механизм поглощения воды полимерами, в том числе и полиэтиленоксидом, и влияние на этот процесс структуры полимера описаны в работе⁸⁵. Показано, что водопоглощение сильно зависит от состава водного раствора: при повышении концентрации соли оно падает и тем больше, чем выше заряд ионов. Процессы взаимодействия ПЭО с водой изучали методами ДСК- и ЯМР-спектроскопии.⁸⁶ Пластифицированный ПЭО характеризовали отношением числа молей D_2O к числу молей мономерных единиц (R). Результаты ДСК показывают, что увеличение R до 0.6 приводит к монотонному снижению температуры плавления ПЭО от 56 до 35.9°C . При $R > 0.135$ появляется другая низкотемпературная эндотерма плавления, которая связывается с разрушением эвтектической смеси. При этом обнаружено, что рост R приводит, с одной стороны, к снижению температуры плавления с 22.7 до 11.9°C , а с другой стороны — к линейному росту энтальпии плавления. Отсутствие низкотемпературной эндотермы при более низких R связывается с малым размером пор, по которым идет диффузия D_2O . Анализ формы линий ЯМР указывает на наличие дублета при $R = 0.07$ и 0.096 , который объясняется малой скоростью обмена (в масштабах эксперимента ЯМР) между связанной и несвязанной водой.

Исследования показали, что способ получения ПЭО фактически не влияет на свойства полимерного электролита ПЭО–соль лития.⁸⁷ В то же время степень очистки используемого для приготовления композиции растворителя — ацетонитрила — сильно отражается на свойствах образую-

щихся полимерных комплексов. В «сухих» растворителях образуются комплексы с высокими температурами плавления и кристалличностью, а во «влажных» — с низкой температурой плавления. В качестве электролита, работающего при 120°C и выше, больше подходят комплексы с низкой температурой плавления.

Обезвоживание пленок ПЭ необходимо, так как на литиевом аноде при соприкосновении с влагой создается изоляционное покрытие из гидроксида лития. Для защиты литиевого электрода от окисления японские исследователи⁸⁸ ввели в жидкий электролит соли олова. Ионы олова замещаются металлическим литием, и на поверхности отрицательного электрода образуется тонкое покрытие из металлического олова, подавляющее образование гидроксида лития.

Изучение влияния процессов гидратации и дегидратации на проводимость пленок твердого электролита на основе ПЭО показало, что в результате гидратации ПЭ исходного состава $(\text{ПЭО})_8\text{NiBr}_2$ образуются по крайней мере два типа связанной воды:⁸⁹ слабосвязанная, удаляемая при температурах $\sim 80^\circ\text{C}$, и прочносвязанная, которая может быть удалена лишь при $130\text{--}140^\circ\text{C}$. Предполагается, что прочносвязанная вода присутствует в виде комплекса $(\text{ПЭО})_8\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ионная проводимость сильно зависит от степени гидратации электролита, она увеличивается на $\sim 8\text{--}10$ порядков в процессе увлажнения. В работе⁹⁰ описана методика получения безводных пленок полимеров (ПЭО, ППО) и солей (перхлораты ртути и натрия) из их гидратированных форм.

Таким образом, электрохимические свойства пленок полимерных электролитов могут быть легко воспроизведены при четком контроле содержания воды в компонентах и растворителе, а также при работе с пленками в сухой инертной среде.

V. Получение тонких пленок полимерных электролитов плазменной полимеризацией

Одним из наиболее важных вопросов при разработке твердых полимерных электролитов является получение тонких пленок с высокой механической прочностью. Японскими исследователями разработана технология получения тонких полимерных пленок с ионной проводимостью для литиевых аккумуляторов методом плазменной полимеризации.⁹¹ Гибридные слои полимерного продукта, обладающие ионной проводимостью, получают в три последовательные стадии: 1 — плазменная полимеризация (ПМ) мономера в среде инертного газа в вакууме, 2 — распыление над слоем полимера (0.5 мкм) раствора соли лития, 3 — плазменная полимеризация новой порции мономера. Установлены характеристики твердых ПЭ, зависящие от параметров плазмы.⁹¹ Относительное увеличение энергии тлеющего разряда приводит к росту числа шивков в поли[трис(2-метоксиэтоксивинил)силане] и снижению его проводимости. Сверхтонкие пленки ($\sim 1 \text{ мкм}$) однородного ПЭ получали плазменной полимеризацией метилакрилата (МА) и трис(2-метоксиэтоксивинил)силана (ТМВС).⁹² По данным ИК-спектроскопии структура полученного полимера близка к структуре сополимера МА и ТМВС. На полимерный слой напылением наносили слой LiI, а затем еще один слой полимера. Трехслойный композит выдерживали 24 ч в вакууме ($10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$). При этом эфирная группа COOCH_3 , при взаимодействии с LiI переходит в карбоксилатную. Проводимость такого ПЭ при 20°C равна $10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что ниже значения для комплекса $\text{ТМВС} - \text{LiClO}_4$ ($10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$).

Технология изготовления ультратонких твердотельных литиевых аккумуляторов с использованием плазменно-полимеризованного твердого полимерного электролита описана в работе⁹³. На подложку из боросиликатного стекла вакуумным напылением наносили слой TiS_2 ($\sim 12 \text{ мкм}$) из паров $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{S}$; на него плазменной полимеризацией наносили

слой твердого ПЭ (~1.5 мкм) из смеси ТМВС и Ag (1 : 10) в вакууме. Затем на полимерную пленку напыляли 3%-ный метанольный раствор LiClO_4 при 60°C, еще один слой полимера и слой лития (~1.5 мкм). После выдержки в вакууме при 80°C полученный твердый ПЭ имел проводимость 10^{-4} – 10^{-3} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 20°C. Аккумуляторы работали при плотности тока 100 $\text{мА}\cdot\text{м}^{-2}$.

Свойства тонкой трехслойной пленки ПЭ с высокой проводимостью, нанесенной на стеклянную пластину с осажденным золотом из высокочастотной плазмы в потоке золота и паров ТМВС, изучены в работе⁹⁴. Отмечается, что в полимерной пленке отсутствуют алкеновые группы, а распределение ионов ClO_4^- по толщине близко к однородному, что соответствует и однородному распределению ионов лития. Методом электронной микроскопии проколов в пленке не обнаружено. Для пленок, содержащих 7% LiClO_4 , при температурах 100, 50 и 10°C величины σ равны соответственно $4.4 \cdot 10^{-5}$; $4.5 \cdot 10^{-6}$ и $3 \cdot 10^{-7}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$.

Кроме плазменных полимеров ТМВС в качестве твердого полимерного электролита для литиевых ХИТ методом плазменной полимеризации в условиях глеющего разряда получены пленки из полиоктаметилциклотетрасилоксана и LiClO_4 . Проводимость таких пленок, достигающая 10^{-6} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$, определяется содержанием LiClO_4 (см.⁹⁵). Описан также твердотельный литиевый аккумулятор с тонкопленочным (10–15 мкм) катодом из TiS_2 и пленки ПЭ, полученной плазменной полимеризацией октаметилциклотетрасилоксана с последующей прививкой комплекса оксида полипропилена с LiClO_4 .^{96,97} Структура этого плазменного полимера подобна структуре полидиметилсилоксана. Ионная проводимость гибридного ПЭ достигает $2.6 \cdot 10^{-6}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 60°C. При плотности тока 8 $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$ и комнатной температуре разрядная площадь на первом разряде аккумулятора соответствовала 85% использования катодного материала. Заряжаемость аккумулятора — удовлетворительная, но внутреннее сопротивление его достаточно велико.

Запатентован ХИТ с увеличенными сроком службы, емкостью и количеством циклов перезарядки,⁹⁸ в котором твердый ПЭ состоит из полимеризованного плазмой слоя органического соединения, имеющего в своем составе ион щелочного металла и элемент с высокой электроотрицательностью.

VI. Электрохимическая стабильность твердых полимерных электролитов

При использовании полимерных электролитов в литиевых аккумуляторах возникают сложные проблемы, связанные с электрохимической стабильностью электролитов. Однако число публикаций, посвященных этому вопросу, незначительно.

Так, Арманд отмечает,⁹⁹ что полиэфиры по своей электрохимической стабильности сравнимы с такими апротонными растворителями как тетрагидрофуран и пропиленкарбонат. Кинетика электрохимического процесса, проходящего в литиевой ячейке с использованием твердого электролита ПЭО– LiClO_4 , как правило, контролируется диффузией ионов.¹⁰⁰ Исследование пленок ПЭ на основе фосфазенов с LiCF_3SO_3 показали, что пределы электрохимической стабильности обусловлены восстановлением соли лития.¹⁰¹ Молекулярные комплексы литиевых солей с поли[бис(метоксиэтоксид)фосфазеном] (МЭЭФ) и его аналогами имеют высокую ионную проводимость, но они нестабильны.^{102,103} Для усиления устойчивости полимерной структуры МЭЭФ сшивали полиэтиленгликолем ($M = 1000$), так как сшитые макромолекулы обладают значительной стабильностью. Это позволило использовать их комплексы с LiCF_3SO_3 как ионные проводники до температуры 140°C. Стабильные полимерные электролиты для литиевых ХИТ, у

которых хорошо сохраняются размеры в процессе эксплуатации и проводимость составляет $6.7 \cdot 10^{-5}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 25°C, получены на основе МЭЭФ и ПЭО– $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ (см.¹⁰⁴). Циклические вольтамперограммы свидетельствуют о стабильности ПЭ при потенциалах до 4.5 В относительно Li^+/Li -электрода. Их использование в литиевом элементе Li/TiS_2 обеспечивает 200 заряд-разрядных циклов.

Предварительные данные по циклическости и стабильности получены для ПЭ на основе $\text{Li}/\text{поли}[\text{N}-3,6\text{-диоксагептилпиррола}]$ с добавками (полиэтиленоксид-стирольный макромономер)₂₀ — LiClO_4 (см.¹⁰⁵). Показана возможность использования таких ПЭ при комнатной температуре.

При помощи вольтамперометрии с малой скоростью развертки были исследованы пленки на основе комплекса (ПЭО)₉ LiCF_3SO_3 в интервале температур 100–170°C.¹⁶ В широком интервале внешних условий и при условии, что не превышалось некоторое пороговое напряжение, наблюдалось обратимое восстановление электролитов. Показано, что стабильность восстановления ПЭ лимитируется разрядом Li^+ , а окисления — разрядом CF_3SO_3^- . При температурах около 140°C область окислительно-восстановительной стабильности пленок превышает 3.3 В. В интервале 140–160°C область стабильности уменьшается на 1 В в результате окисления CF_3SO_3^- . Авторы работы¹⁶ считают, что благодаря высокой электрохимической стабильности и хорошим механическим свойствам исследованные пленки ПЭ могут найти применение в твердотельных батареях.

Для создания батарей аналогичного типа, способных работать с хорошими эксплуатационными характеристиками в течение длительного времени, необходимо подавить процесс кристаллизации в ПЭ, что достигается добавлением эластомера (сополимера бутадиена с акрилонитрилом) и макромономера на основе стирола и ПЭО.¹⁰⁶ Методом дифракции рентгеновских лучей показано, что при добавлении эластомера и макромономера ячейка кристалла ПЭО остается моноклинной. В течение 15 мес дифракционные картины и величины проводимости оставались неизменными. Стабилизации проводимости удалось добиться также при частичной замене ПЭО на олигоэтиленоксид (ОЭО) с концевыми стирольными группами, при сохранении неизменными весового отношения этиленоксидное звено/ Li^+ (см.¹⁰⁷). Лучшие результаты ($\sigma = 2 \cdot 10^{-4}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) получены при использовании LiCF_3SO_3 и введении от 20 до 50% низкомолекулярного олигоэтиленоксида с $M = 550$.

VII. Химическое взаимодействие на границе литиевый анод – полимерный электролит

В обзоре¹⁰⁸ рассмотрены электрохимические реакции на поверхности раздела электрод/полимерный электролит. Показано, что хотя и наблюдается аналогия с реакциями в жидком электролите, первые реакции более сложные. При этом в условиях разомкнутой цепи на границе раздела литий/полимерный электролит наблюдается образование и рост пассивирующей пленки. Кинетика роста зависит от природы и состава электролита, что хорошо согласуется с данными по фазовой диаграмме системы ПЭО–электролит.¹⁰⁹ Установлено, что поведение пассивирующей пленки при поляризации литиевого электрода нельзя описать, используя простую модель твердоэлектролитной или полимерной поверхностной пленки, поэтому предложена модель ионопроводящей пленки модифицированного полимерного электролита, обладающего высоким сопротивлением. С помощью импедансной спектроскопии при комнатной температуре изучена¹¹⁰ стабильность напыленного в вакууме литиевого электрода в ультратонкой пленочной электрохимической ячейке вида $\text{Ni}/\text{ПЭ}/\text{Li}$ с ПЭО, ППО и сополимером оксипропилен–оксиметилен в качестве полимерного электролита. Наиболее интенсивные реакции на границе раздела наблюдаются в случае ППО. Это обусловлено быстрой

реакцией между литием и аморфным сополимером, что было показано с помощью циклической вольтамперометрии. Фарадеевский КПД из-за явления пассивации в значительной степени зависит от скорости развертки потенциала, снижение ее от 20 до 5 мВ · с⁻¹ приводит к уменьшению степени восстановления лития от 85 до 30%.¹¹¹

Исследование сопротивления на границе раздела фаз литий/ПЭ проведено на примере тонких вторичных ХИТ с твердым ПЭ (ПЭО–LiClO₄).¹¹² Показано, что в процессе хранения происходит ухудшение разрядных характеристик ХИТ. Это связано, по-видимому, с увеличением внутреннего сопротивления полимерного электролита.

С целью улучшения взаимной адгезии и снижения омического сопротивления на границе раздела отрицательный электрод/ПЭ, было предложено формировать на поверхности электрода промежуточный слой из галогенида того же металла, из которого выполнен анод (Li, Na, K, Ag). Такой слой обладает катионной проводимостью и выполняет роль твердого электролита.¹¹³ Между этим слоем, с одной стороны, и металлическим анодом и ПЭ, с другой, устанавливаются небольшие переходные сопротивления.

В целом, изучение процессов на границе раздела литий/ПЭО приводит к выводу, что характеристики литиевых аккумуляторов с ПЭ лимитируются не столько собственной ионной проводимостью полимерного электролита, сколько переносом заряда на межфазной границе раздела.

VIII. Модификация электродов литиевых химических источников тока с полимерным электролитом

При подборе ПЭ для использования в твердотельных батареях, необходимо учитывать не только их ионную проводимость и числа переноса, но и совместимость с анодными и катодными материалами.

Для сборки первичных элементов на основе ПЭО и солей лития в качестве анода используют металлический литий или его сплав с алюминием, а в качестве катода — MnO₂ (см.¹¹⁴), TiS₂, MoO₂ или V₆O₁₃ (см.^{115,116}). Композиционный катод, как правило, содержит оксид металла, сажу и полимерный электролит. Например, активная масса положительного электрода содержит 45 об.% V₆O₁₃, 5 об.% ацетиленовой сажи и 50 об.% композиции ПЭО–LiClO₄ (см.^{32,116}) или 75 мас.% TiS₂, 10 мас.% графитовой пудры, 15 мас.% ПЭО + NaI (см.¹¹⁷).

Улучшение таких параметров элементов, как плотность тока и удельная емкость достигается совершенствованием методов приготовления композиционного катода.¹¹⁸ При первом цикле разряда достигается 100%-ное использование активного материала катода при плотности тока 0.27 мА · см⁻² и 50%-ное при 0.8 мА · см⁻². Увеличение размеров элементов от 1 до 100 см не ухудшает свойств элемента. Золь-гель-технология приготовления положительных электродов описана в работе¹¹⁹.

Японскими исследователями¹²⁰ предложены пять вариантов составов отрицательного активного вещества: щелочной металл, сплав щелочного металла, электропроводный полимер, комплекс щелочного металла и электропроводного полимера, слоистое соединение внедрения. В статье¹²¹ изучены характеристики тонкопленочных перезаряжающихся аккумуляторов, работающих при 20°C и использующих твердые полимеризационные редокс-электроды. Аноды изготавливались из различных веществ: продукта полимеризации соли, синтезированной взаимодействием 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола с LiOH; сажи; смеси полиэтиленоксида с солью лития. Такие аккумуляторы выдерживали 100 циклов перезарядки без существенного ухудшения параметров.

Фирмы Bridgestone Corp. и Seiko Electronic Components Ltd (Япония) совместно разработали ряд перезаряжаемых

полимерных литиевых источников тока,¹²² имеющих в 3 раза большую емкость по сравнению с существующими литиевыми аккумуляторами и в 2–3 раза большее напряжение по сравнению с никель-кадмиевыми. В новых литиевых аккумуляторах в качестве отрицательного электрода используется Li–Al-сплав, обеспечивающий высокую емкость, а в качестве положительного — проводящий полимер. Номинальное напряжение аккумуляторов 3 В, емкость 2 мА · ч.

Разработка литиевых аккумуляторов затрудняется плохой перезаряжаемостью отрицательного электрода, связанной с образованием дендритов лития при плотности тока > 0.5 мА · см⁻² (см.¹²³). Поэтому предложено использовать отрицательный электрод из соединений внедрения лития. В качестве материала таких электродов предлагается применять сплавы Вуда (Pb–Sn–Cd–Bi), имеющие низкую температуру плавления и обеспечивающие большую величину коэффициента диффузии лития.

Обратимость литиевого электрода, работающего в паре с полимерными электролитами (ПЭО)_x · LiCF₃SO₃, где 4 < x < 16, была исследована в работе¹²⁴ методами потенциометрии и полярографии в температурном интервале 100–170°C. Получены удовлетворительные результаты.

В последние годы наметилась тенденция использования в ХИТ с полимерными электролитами полимерных электродов. Так, описан¹²⁵ аккумулятор с ПЭ, отрицательный электрод которого изготовлен из щелочного металла (Li, Na, K) и проводящего полимера или композиционного соединения проводящего полимера со щелочным металлом, а катодная масса представляет собой композиционное соединение проводящего полимера и полимерного электролита. Композитный катод для твердотельных литиевых аккумуляторов может также состоять из полипиррола (ПП),¹²⁶ в который включены добавки от 0 до 50% ПЭО или полибитиофена (ПБТ).¹²⁷ При этом показано, что емкость электродов из ПБТ в контакте с твердым ПЭ ниже, чем в контакте с жидким электролитом (пропиленкарбонат — LiClO₄), но возрастает при увеличении температуры от 50 до 70°C.

Возможность создания тонкопленочных полимерных батарей с высокой энергоемкостью на основе комплекса ПЭО с LiClO₄ описана в статье¹²⁸. Использование TiS₂ или V₆O₁₃ в качестве катодов и металлического лития в качестве анода позволяет создавать батареи, которые при 80–100°C обеспечивают плотность тока 0.5–1.0 мА · см⁻² и могут реализовать до 250 заряд-разрядных циклов.¹²⁹ Фарадеевский КПД составляет 80–90%, а удельная энергоемкость — не менее 100 Вт · ч · кг⁻¹. Замена LiClO₄ на LiCF₃SO₃ в полимерном комплексе ухудшает характеристики элемента (КПД < 15%) и требует повышения рабочей температуры до 130°C. Авторы предполагают, что новые ПЭ на основе ПЭО позволят создать ХИТ, работающие при комнатной температуре и перспективные для использования в транспортных системах.

Приведенные материалы свидетельствуют о несомненном росте интереса к научным и практическим исследованиям в области создания новых твердых полимерных электролитов и реализации высокоэнергетических ХИТ на их основе.

Литература

1. J. Power Sources, **20**, 345(1987)
2. A. West. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **93**, 1235 (1989)
3. P. Bruce, C. Vincent. Electr. India, **29(11)**, 25 (1989)
4. Т.К. Джумадилов, С.С. Исагулова, Е.А. Бектуров. В кн. Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений. Ростов-на-Дону, 1987. С.324
5. Т.К. Джумадилов, Е.А. Бектуров. Химия и физическая химия мономеров и полимеров. Изд-во Ан Каз.ССР, Алма-Ата, 1987

6. Р.М.Кенжегалиев, Т.К.Джумадилов, Е.А.Бектуров. *Изв. АН КазССР. Сер. хим.*, (6), 38 (1987)
7. M.V.Armand, J.M.Chabagno, M.Y.Duclot. *Fast Ion Transport in Solid*, 131 (1981)
8. P.G.Bruce, C.A.Vincent. *Solid State Ion.*, **40–41**, 607 (1990)
9. P.G.Bruce. *Synth. Met.*, **45**, 267 (1991)
10. F.M.Gray. *Solid State Ion.*, **40–41**, 637 (1990)
11. L.M.Torell, P.Jacobsson, D.Sidebottom, G.Petersen. *Solid State Ion.*, **53–56**, 1037-1043 (1992)
12. S.Schantz. *J. Chem. Phys.*, **94**, 6296 (1991)
13. Y.Manning, R.Frech. *Polymer*, **33**, 3487 (1992)
14. S.Arumugam, J.Shi, D.P.Tunstall, C.A.Vincent. *J. Phys., Condens. Matter.*, **5**, 153 (1993)
15. A.Le Mehaute. In *Solid State Batteries. Proc. NATO Adv. Study Inst. Alcabideche*. Dordrecht, 1985. P.527
16. C.A.C.Seguire, J.M.North, A.Hooper. *Solid State Ion.*, **13**, 175 (1984)
17. B.Scrosati. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2774 (1989)
18. P.G.H.Ballard, P.Cheshire, T.S.Mann, J.E.Przeworski. In *33-rd IUPAC Int. Symp. Macromol. (Book Abstr.)*. Montreal, 1990. P.147
19. В.В.Запольских, В.С.Колосницын, Г.В.Леплянин. *Журн. физ. химии*, **65**, 518 (1991)
20. Пат. 4758483 США; *Chem.Abstr.*, **102**, 25701 (1985)
21. Xiong Jing, Zhang Yuxi, Zhao Xiaojiang, Wang Fosong. *Acta Polym. Sci.*, (1), 7 (1991)
22. Пат. 63193954 Япония; *Chem.Abstr.*, **110**, 61106 (1989)
23. I.Kelly, J.R.Owen. *2-nd Int. Meeting on Lithium Batteries*. Paris, 1984. C.16
24. I.Kelly, J.R.Owen. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **168**, 467 (1984)
25. I.Kelly, J.R.Owen. *J. Power Sources*, **14**, 13 (1985)
26. D.P.Tunstall, A.S.Tomlin, P.M.Gray, C.A.Vincent. *J. Phys., Condens. Matter.*, **1**, 4035 (1989)
27. M.Watanabe, S.Ochashi. *Macromolecules*, **18**, 1945 (1985)
28. M.Watanabe, K.Sanui, N.Ogata. *Macromolecules*, **19**, 815 (1986)
29. M.Watanabe, N.Ogata. In *Polymer Electrolyte Reviews. V.1*. (Eds J.R.Mac Callum, C.A.Vincent). Elsevier, London, 1987
30. Liu Linsheng, Gu Qinghao, Mo Tiantin. In *5th Int. Meet. on Lithium Batteries*. Beijing, China, 1990. P.200
31. Пат. 1-169879 Япония. *Chem.Abstr.*, **112**, 9858 (1990)
32. A.W.McLennaghan, A.Hooper, R.A.Pethrick. *Eur. Polym. J.*, **25**, 1297 (1989)
33. Пат. 1-197974 Япония; *Chem.Abstr.*, **110**, 98881 (1989)
34. L.Smid, D.Fish, G.B.Zhou, D.W.Xia. In *33rd IUPAC Int. Symp. Macromolecules. (Book Abstr.)*. Montreal, 1990. P.108
35. P.M.Blonsky, D.F.Shriver, P.Austin, H.R.Allcock. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984)
36. P.M.Blonsky, D.F.Shriver, P.Austin, H.R.Allcock. *Solid State Ion.*, **18–19**, 258 (1986)
37. H.R.Allcock, P.E.Austin, T.X.Neenan, J.T.Sisko, D.F.Shriver. *Macromolecules*, **19**, 1508 (1986)
38. M.Hara. *Synth. Met.*, **18**, 731 (1987)
39. K.Inoue, Y.Nishikawa, T.Tanigaki. *Macromolecules*, **24**, 3464 (1991)
40. М.Ватанабэ. *Кагаку то коге*, **39**, 623 (1986)
41. Х.Оно. *Кагаку*, **45**, 163 (1990)
42. K.M.Abraham, M.Alamgir, S.J.Perrotti. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 535 (1988)
43. Пат. 4840856 США; *Chem.Abstr.*, **110**, 96027 (1989)
44. K.Nagaoka, H.Naruse, M.Watanabe. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **24**, 699 (1984)
45. P.G.Hall, G.R.Davies, J.E.McIntyre. *Polym. Commun.*, **27**, 98 (1986)
46. J.V.Sehlenoff, J.M.Machado, P.J.Glatkouski. *J. Polym. Sci., Part B*, **26**, 2247 (1988)
47. Zhang Shegshui. *Polym. J.*, **23**, 73 (1991)
48. J.Przyluski, W.Wieczorek. *Solid State Ion.*, **53–56**, 1071 (1992)
49. Пат. 2207547 Великобритания; *Изобрет. за рубежом*, **130**, 12 (1989)
50. P.Ferloni, A.Magistris, G.Chiodelli, A.Faucitano, A.Buttafava. *Radiat. Phys. Chem.*, **37**, 615 (1991)
51. E.Kronfli, K.V.Lovell, A.Hooper. *Br. Polym. J.*, **20**, 275 (1988)
52. Пат. 63195117 Япония; *Chem.Abstr.*, **110**, 41402 (1989)
53. Пат. 63189323 Япония; *РЖХим.*, 9Т396 (1991)
54. Заявка 234661 Япония; *РЖХим.*, 9Т398 (1991)
55. D.W.Xia, J.Smid. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **32**, 168 (1991)
56. Пат. 63-175535 Япония; *РЖЭнергетика*, 8Ф182 (1991)
57. Пат. 312160 Европа; *Chem.Abstr.*, **111**, 61016 (1989)
58. Hu Chum Pu, P.V.Wright. *Br. Polym. J.*, **21**, 421 (1989)
59. Пат. 4844995 США; *Chem.Abstr.*, **110**, 98881 (1989)
60. A.Bouridah, F.Dalard, D.Deroo, H.Cheradame. *Solid State Ion.*, **15**, 233 (1985)
61. A.W.McLennaghan, R.A.Pethrick. *Eur. Polym. J.*, **24**, 1063 (1988)
62. Заявка 280462 Япония; *РЖХим.*, 14Т476 (1991)
63. Пат. 4906718 США; *РЖХим.*, 1С544П (1991)
64. Zhou Gnanbin, Khan Ishrat M., J.Smid. In *197th ACS Nat. Meet.*, (Abstr. Pap). American Chemical Society, Washington, DC, 1989. P.879
65. G.Nagasubramanian, S.Di Stefano. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3830 (1990)
66. E.M.Eyring. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 2237 (1990)
67. J.M.G.Cowie. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 387 (1988)
68. J.M.G.Cowie. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **53**, 43 (1992)
69. G.Nagasubramanian, A.I.Attia, G.Halpert. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3043 (1992)
70. Пат. 63-14467 Япония; *Изобрет. за рубежом*, **130**, 2 (1989)
71. Пат. 2201287 Великобритания; *Chem.Abstr.*, **109**, 173606 (1988)
72. Yu D., Qiu W., Liu Q., Yang L., Qiu B., Liang W. *Synth. Met.*, **47**, 1 (1992)
73. K.M.Abraham, M.Alamgir. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1657 (1990)
74. M.Watanabe, M.Kanda, H.Matsuda, K.Tsunemi, K.Mizoguchi, E.Tsuchida, I.Shinohara. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 741 (1981)
75. E.Tsuchida. *Solid State Ion.*, **11**, 227 (1983)
76. W.Conghua, L.Qingguo, C.Qijuan, M.Qingan, Y.Leiling. *Solid State Ion.*, **53–56**, 1106 (1992)
77. D.W.Xia. *Solid State Ion.*, **14**, 221 (1984)
78. Пат. 1-249851 Япония; *Chem.Abstr.*, **112**, 141038 (1990)
79. J.Plocharski, W.Wieczorek. *Appl. Phys. A*, **49**, 55 (1989)
80. F.J.Croce. *J. Power Sources*, **32**, 381 (1990)
81. W.Wieczorek, K.Such, J.Przyluski, Z.Florianczyk. *Synth. Met.*, **45**, 373 (1991)
82. F.Capuano, F.Croce, B.Scrosati. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1918 (1991)
83. W.Wieczorek. *Mater. Sci. Eng. B*, **15**, 108 (1992)
84. Z.Florianczyk, W.Wieczorek. *Polym. Tworz. Wielkocast.*, **37**, 318 (1992)
85. Y.Fujiura. *Soc. Fiber Sci. Technol., Jpn.*, **44**, 350 (1988)
86. M.J.Hey, S.M.Plett, M.Mortimer, G.Oates. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2673 (1990)
87. Q.E.Weston, B.C.H.Steele. *Solid State Ion.*, **7**, 81 (1982)
88. Пат. 62-200663 Япония; *Chem.Abstr.*, **108**, 59445 (1988)
89. R.Hug, G.C.Farrington. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 524 (1988)
90. F.M.Gray. *Eur. Polym. J.*, **24**, 1009 (1988)
91. Y.Uchimoto, Z.Ogumi, Z.Takehara. *Solid State Ion.*, **35**, 417 (1989)
92. Y.Uchimoto. *Solid State Ion.*, **40–41**, 624 (1990)
93. Z.Ogumi, Y.Uchimoto, Z.Takehara, Y.Kanamori. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1673 (1989)
94. Z.Ogumi, Y.Uchimoto, Z.Takehara. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 358 (1989)
95. Y.Uchimoto, Z.Ogumi. *J. Electrochem. Soc. B*, **134**, 407 (1987)
96. Z.Ogumi. *J. Power Sources*, **26**, 457 (1989)
97. Z.Ogumi. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2649 (1988)
98. Пат. 4906537 США; *РЖХим.*, 4Л305 (1991)
99. M.V.Armand. In *The 2nd Int. Meet. Lithium Batteries. (Extend. Abstr.)*. Paris, 1984. P.14
100. C.Arbizzani, M.Mastragostino. *Synth. Met.*, **28**, 663 (1989)
101. R.A.Reed, T.T.Wooster, R.W.Murray. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2565 (1989)
102. J.S.Tonge, D.F.Shriver. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 269 (1987)
103. D.F.Shriver, J.S.Tonge. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **28**, 438 (1987)
104. K.M.Abraham, M.Alamgir. *Chem. Mater.*, **3**, 339 (1991)
105. C.Arbizzani, A.M.Marinangeli, M.Mastragostino. *Synth. Met.*, **41**, 1147 (1991)
106. C.Carre, T.Hamaide, A.Guyot A. *Br. Polym. J.*, **20**, 269 (1988)
107. A.Le Mehaute, G.Cрепу. *Polym. Bull.*, **14**, 233 (1985)
108. C.Arbizzani. *Electrochim. Acta*, **35**, 1781 (1990)

109. D.Fautenx. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2231 (1988)
110. K.R.Murugesamoorthi, J.R.Owen. *Br. Polym. J.*, **20**, 227 (1988)
111. F.Bonino, M.Ottaviani. *J. Power Sources*, **20**, 333 (1987)
112. J.R.Upton, J.R.Owen. *J. Electrochem. Soc. B*, **134**, 407 (1987)
113. Пат. 62-230953 Япония; *РЖХим.*, 15Л280 (1990)
114. P.Novak. *J. Power Sources*, **28**, 279 (1989)
115. M.Gauthier, D.Fauteux. *J. Power Sources*, **14**, 23 (1985)
116. A.Hooper. *J. Power Sources*, **27**, 3 (1989)
117. Пат. 4303748, США; *Chem.Abstr.*, **93**, 207454 (1980)
118. A.Hooper, J.M.North. *Solid State Ion.*, **9**, 1161 (1983)
119. M.G.Minett, J.R.Owen. *J. Power Sources*, **28**, 397 (1989)
120. Пат. 1-272048 Япония; *Chem.Abstr.*, **112**, 102152 (1990)
121. M.M.Doeff, S.I.Visco, L.C.De Jonghe. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1808 (1992)
122. *Зарубежный опыт, Electronics*, **22**, 6211 (1987)
123. M.H.Chapean, E.Chainet, J.C.Poignet. *J. Heyrovsky. Centennial Congr. Polarogr. Organ Jointly 41st Meet. Int. Soc. Electrochem. Prague, 1990*. P.127
124. C.A.C.Segueira, A.Hooper. *Solid State Ion.*, **9–10**, 1131 (1983)
125. Пат. 61-244380 Япония; *РЖХим.*, 10Л233 (1990)
126. P.Novak. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1341 (1987)
127. C.Arbizzani. *Electrochim. Acta.*, **35**, 251 (1990)
128. K.Shinozaki, A.Kabumoto. *Furukawa Rev.*, **8**, 34 (1990)
129. M.Gauthier, P.Ricoux, J.Chabagno. *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1333 (1985)

POLYMERIC ELECTROLYTES FOR LITHIUM-CONTAINING CHEMICAL POWER ELEMENTS

V.G.Syromyatnikov, L.P.Paskal, O.A.Mashkin

Kiev T. Shevchenko University

64, Ul. Vladimirska, 252017, Kiev, Ukraine, Fax +7(044)225-1273

Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Ukraine

32/34, Prosp. acad. Palladin, 252142 Kiev, Ukraine, Fax +7(044)444-3070

The properties of solid polymeric electrolytes (PE) for Li-containing chemical power elements, including (co)polymers or polymer and copolymers mixtures doped by inorganic lithium salts are described. A particular attention is devoted to the methods of the structural and composition modification of these systems by using amorphous and network (co)polymers, amorphous-making additives, crown ethers, plasticizers and ceramic powders leading to an improvement in the ionic conductance of PE. The methods of obtaining of PE thin films by the plasma polymerization are described as well as modifying of electrodes for the lithium-containing chemical power supplies with the polymeric electrolytes. The data on the ionic conductance in the described systems are present.

Bibliography — 129 references.

Received 6th January 1995