

PACS numbers: 61.05.cf, 62.23.Pq, 64.75.Va, 72.22.-d, 77.84.Lf, 81.70.Pg, 82.35.Np

Вплив анізотричних нанонаповнювачів на структуру та властивості полімерних електролітів на основі поліпропіленгліколю

Е. А. Лисенков, Ю. П. Гомза, В. В. Давиденко, В. В. Клепко,
М. А. Рехтета*, Ю. А. Куницький**, І. М. Шабельник**

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна*

**Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського,
вул. Нікольська, 24,
54030 Миколаїв, Україна*

***Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

Використовуючи методи рентгеноструктурної аналізи, диференціальної сканівної калориметрії та імпедансної спектроскопії виконано дослідження структури та властивостей полімерних електролітів на основі поліпропіленгліколю (ППГ), LiClO_4 та анізотричних нанонаповнювачів. Показано, що структура систем на основі ППГ істотно залежить від вмісту та природи нанонаповнювача. Встановлено, що при вмісті 1% лапоніту в системі спостерігається екстремальна поведінка теплофізичних та діелектричних характеристик. Доведено, що в полімерних електролітах на основі ППГ– LiClO_4 та КНР мають місце два типи провідності — йонна та електронна.

The structure and properties of polymer electrolytes based on polypropylene glycol (PPG), LiClO_4 and anisometric nanofillers are studied using x-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and impedance spectroscopy. As shown, the structure and properties of polymer electrolytes based on PPG substantially depend on the nature and content of nanofiller. As revealed, the thermal and dielectric properties of a system filled with 1% of laponite demonstrate extreme behaviour. There are two types of the conductivity (ionic and electronic) in the polymer electrolytes based on PPG– LiClO_4 and CNT.

Используя методы рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и импедансной спектроскопии выполнены исследования структуры и свойств полимерных электролитов на основе полипропиленгликоля (ППГ), LiClO_4 и анизотрических нанонаполнителей. Показа-

зано, что структура систем на основе ППГ существенно зависит от содержания и природы нанонаполнителя. Установлено, что при содержании 1% лапонита в системе наблюдается экстремальное поведение теплофизических и диэлектрических характеристик. Доказано, что в полимерных электролитах на основе ППГ– LiClO_4 и КНР имеют место два типа проводимости — ионная и электронная.

Ключові слова: полімерні електроліти, поліпропіленгліколь, лапоніт, імпедансна спектроскопія, диференціальна сканівна калориметрія.

(Отримано 1 вересня 2010 р.)

1. ВСТУП

Бурхливий розвиток йонних пристроїв сприяє зростанню інтересу до розроблення нових полімерних електролітів (ПЕ) з покращеними властивостями [1]. Досліджено багато різних йон-провідних полімерних матеріалів, які можуть бути використані в якості електролітів [2–4]. Найбільш перспективним полімером є поліетиленоксид (ПЕО), який має високу густину полярних груп. Відомо, що ПЕО здатний сольватувати неорганічні солі і при цьому мати йонну провідність 10^{-4} – 10^{-7} См/см за кімнатної температури [4]. Однак, оскільки транспорт зарядів через електроліт відбувається переважно в аморфній фазі, то в кристалічному стані системи ПЕО–солі мають дуже низьку провідність (10^{-8} См/см) [4, 5]. Для вирішення даної проблеми були запропоновані різні методи. Одна з них – це додавання до електроліту на основі ПЕО різного роду рідких пластифікаторів [6, 7]. Хоча таким чином можна збільшити провідність за кімнатної температури на декілька порядків, проте висока реактивна здатність пластифікатора по відношенню до електроди призводить до її руйнування. Інша метода — використання полімерних матриць, здатних сольватувати неорганічні солі. Як одну з таких матриць використовують поліпропіленгліколь (ППГ), який за своєю природою є аморфним. Але, полімерні електроліти на основі ППГ та неорганічних солей мають провідність на декілька порядків нижчу, ніж електроліти на основі ПЕО [8–10].

Перспективною метою модифікації полімерного електроліту є введення неорганічних наповнювачів, зокрема нанорозмірних частинок оксидів, як, наприклад, SiO_2 або Al_2O_3 [11–14]. Введення наночастинок оксидів у полімер призводить до зростання провідності, катіонного транспорту та міжфазної стабільності на межі електрода–електроліт [15]. Перспективним, для вирішення даної проблеми є використання анізотричних нанонаповнювачів (органоглини, карбонанотрубки, нановолокна), завдяки тому що їх вплив виявляється при дуже малих концентраціях. Проте процеси структуроутворення та властивості систем на основі ППГ та анізотрич-

них нанонаповнювачів недостатньо вивчені.

Тому, метою даної роботи є встановлення природи впливу анізотричного нанонаповнювача на структуру та властивості полімерного електроліту на основі поліпропіленгліколю.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дослідження використовували нанокompозитні полімерні електроліти на основі ППГ, LiClO_4 та анізотричних нанонаповнювачів — органо модифікованого лапоніту та карбонанорурок (КНР).

Поліпропіленгліколь $M_w = 400$, виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. Перед використанням полімер зневоднювали нагріванням у вакуумі на протязі 2–6 годин при 80–100°C при залишковому тиску 300 Па. Перед розчиненням перхлорат літію (LiClO_4 , виробництва компанії Aldrich) сушився у вакуумі протягом доби при температурі 80°C. Після висушування сіль розчиняли в полімері при кімнатній температурі. Для розчинення солей, концентрація яких була більша за 10 мас.%, розчин нагрівали до 80°C.

Лапоніт (Laponite-RD Southern Clay Products) використовували як наповнювач без попереднього очищення. Для полегшення переводу лапоніту в органоформу, останній заздалегідь переводили в натрійову форму шляхом п'ятикратного оброблення водної дисперсії мінералу (0,1 моль/л) розчином хлориду натрію. Потім мінерал відділяли від оброблюваного розчину центрифугуванням з подальшим відмиванням від хлориду натрію до негативної реакції на хлор-йон з азотнокислим сріблом.

Для одержання органо модифікованого лапоніту, одержаний таким чином натрійовий лапоніт, обробляли стехіометричною кількістю органічної солі, зокрема, гексадецилтриметиламонійбромідом (виробництва компанії Merck), при температурі 75°C протягом 24 годин. Рихлий осад гексадецилтриметиламонійового лапоніту концентрували на центрифугі і піддавали сублімаційному сушінню для збереження його високої дисперсності і здатності диспергувати в органічних середовищах.

Багатошарові КНР виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлено методом CVD при вмісті мінеральних домішок 0,1% [16]. Питома поверхня — 190 м²/г, зовнішній діаметер — 40 нм, довжина — 5–10 мкм. Нанокompозитні полімерні електроліти готували методом змішування в розтопі за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44.

Для встановлення впливу наповнювача на структуру полімерної матриці в області малих (до 4 нм) просторових впорядкованостей застосовували методу ширококутного розсіювання Рентгенових променів (ШКРР). Використовували CuK_α -випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 0,154$ нм. Теплофізичні дослідження виконували в сухій

атмосфері повітря в інтервалі температур від -90°C до 30°C при швидкості нагрівання 5 K/хв. методом модульованої диференціальної сканівної калориметрії ДСК на приладі Q2000 TA Instrument. Дослідження діелектричних властивостей виконували методом імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000. Зразок розташовували між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Виміри виконували в температурному інтервалі від 0°C до 40°C і частотному діапазоні $1\text{ Гц}-2\text{ МГц}$. Постійний проміжок між електродами становив $0,11\text{ мм}$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено залежність провідності при постійному струмі від концентрації солі за різних температур для полімерного електроліту ППГ- LiClO_4 . Видно, що провідність суттєво збільшується зі зростанням температури. Це пов'язано зі збільшенням рухливості сегментів полімерного ланцюга. В області низьких концентрацій солі та низьких температур провідність монотонно зростає, досягаючи максимуму при вмісті LiClO_4 1 моль/кг .

Збільшення провідності електроліту в цьому концентраційному діапазоні пов'язано зі зростанням кількості носіїв заряду. Після досягнення максимуму провідність системи ППГ- LiClO_4 знижується з подальшим збільшенням вмісту солі. Таке зниження провідності пояснюється утворенням йонних асоціатів: відокремлених розчинником йонних пар, контактних йонних пар, триплетних йонних кластерів та агрегатів вищих порядків [17]. Отже, для подальших

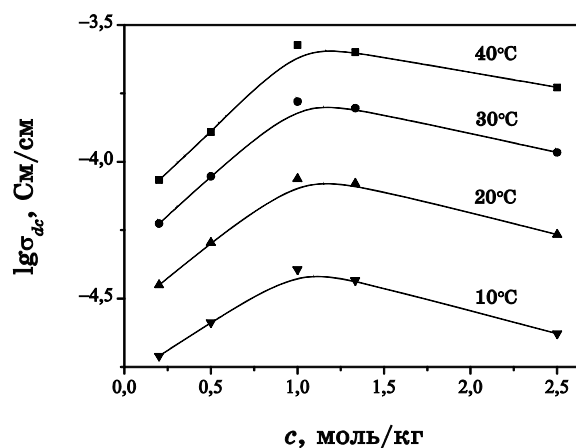


Рис. 1. Залежність провідності при постійному струмі від концентрації солі для електроліту ППГ- LiClO_4 за відповідних температур.

досліджень було обрано полімерний електроліт з вмістом LiClO_4 1 моль/кг, який показав максимальну провідність. При даній концентрації на кожні 20 мономерних ланок полімера припадає 1 катіон Li^+ , тобто співвідношення $[\text{O}/\text{Li}] = 20:1$.

На рисунку 2 наведено дані ширококутного розсіювання Рентгенових променів для електролітів на основі ППГ- LiClO_4 та ОЛП. Видно, всі досліджувані системи є аморфними. Зі збільшенням вмісту ОЛП профіль розсіювання модифікується, зростає інтенсивність розсіювання в малокутній області дифрактограми. Це свідчить про зростання дифузного розсіювання, джерелом якого є розупорядкований матеріал. На $I / I_0 = f(2\theta)$ кривих в області кутів $\sim 5^\circ$ не спостерігаються дифракційні піки, які відповідають за міжплощинну віддаль ОЛП. Це може бути опосередкованим свідченням ексfolіації шаруватого силікатного наповнювача у матриці ППГ- LiClO_4 [18].

Розміри зони кореляції для аморфних систем можна розрахувати використовуючи формулу Шеррера [19]. У таблиці 1 наведено значення півширин та розраховані розміри зони кореляції для систем на основі ППГ- LiClO_4 :

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_m}, \quad (1)$$

де β — кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), яке, зазвичай, визначається як ширина максимуму на половині його висоти («півширина» максимуму) після попереднього вирахування фонового розсіювання; k — коефіцієнт, залежний від форми зони кореляції (якщо форма невідома, то $k = 0,9$) [19].

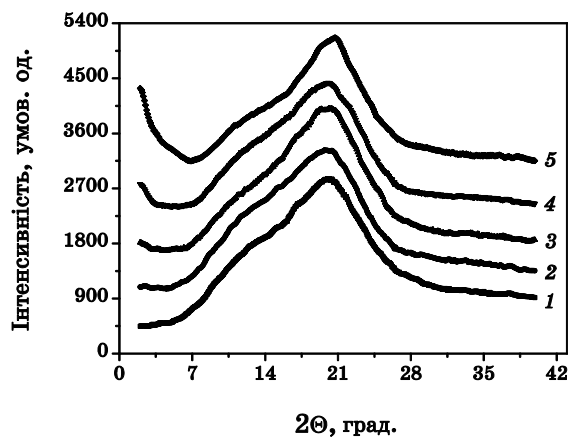
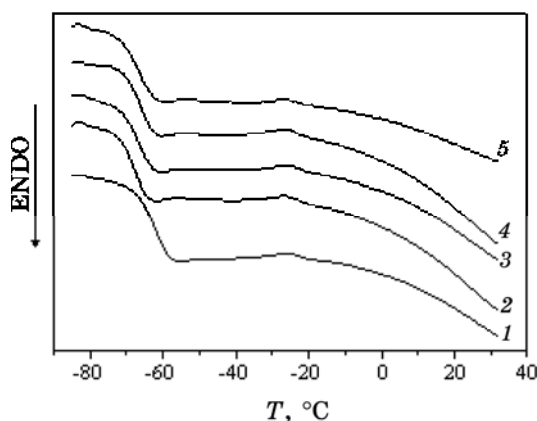


Рис. 2. Ширококутні дифрактограми електролітів на основі ППГ- LiClO_4 , наповнених лапонітом. Вміст наповнювача: 1 — 0%, 2 — 0,5%, 3 — 1%, 4 — 1,5%, 5 — 5%.

ТАБЛИЦЯ 1. Значення півширин та розмірів зон кореляції для електродолітів на основі ППГ–LiClO₄.

ППГ–LiClO ₄	β , ° ($\pm 0,1^\circ$)	θ_m , ° ($\pm 0,1^\circ$)	L , нм ($\pm 0,05$ нм)
0% ОЛП	10,9	19,7	0,75
0,5% ОЛП	10,1	19,8	0,85
1% ОЛП	9,6	19,8	0,90
1,5% ОЛП	9,3	19,9	0,90
5% ОЛП	8,6	19,9	1,00

З рисунка 2 видно, що кутове положення максимуму аморфного розсіювання ППГ практично не змінюється. Його півширина, у випадку наповнення ОЛП систематично зменшується зі збільшенням вмісту нанонаповнювача від 10,9° до 8,6°, що відповідає збільшенню зони кореляції від 0,7 нм до 1,0 нм (табл. 1). Даний факт є свідченням додаткового локального структурування аморфного матеріалу полімерної матриці під впливом плоскої поверхні нанонапов-

**Рис. 3.** Термограми ДСК електродолітів на основі ППГ–LiClO₄, наповнених лапонітом. Вміст наповнювача: 1 — 0%, 2 — 0,5%, 3 — 1%, 4 — 1,5%, 5 — 5%.**ТАБЛИЦЯ 2.** Теплофізичні характеристики поліелектродолітів на основі ППГ–LiClO₄.

ППГ–LiClO ₄	T_g , °C	ΔC_p , Дж/(г·°C)	ΔH_g , Дж/г	T_{il} , °C	ΔH_{il} , Дж/г
0% ОЛП	-59,37	0,6884	2,692	-26,00	0,7451
0,5% ОЛП	-64,94	0,6407	3,006	-26,33	0,9074
1% ОЛП	-63,37	0,5846	2,799	-25,99	0,7143
1,5% ОЛП	-63,35	0,6573	3,141	-26,45	0,9704
5% ОЛП	-63,08	0,5873	2,735	-26,51	0,4876

нювача. Подібна поведінка спостерігалася для системи ПЕГ-300, наповненої органомодифікованим монтморилонітом [20]. Вона пояснюється обмеженням рухливості полімерних ланцюгів під впливом розвиненої поверхні шаруватого силікатного наповнювача.

На рисунку 3 представлено дані ДСК для електролітів на основі ППГ- LiClO_4 та ОЛП в температурному інтервалі від -90 до 30°C . Видно, що всі досліджувані системи є аморфними, а на кривих ДСК спостерігається два температурних переходи. Перехід розкльовування відбувається в температурному інтервалі -76 — -73°C з наявністю надлишкової ентальпії. При подальшому нагріванні спостерігається так званий ll -перехід (перехід рідина-рідина), що відбувається в температурному інтервалі -25 — -10°C [21].

Введення нанорозмірних наповнювачів у ППГ- LiClO_4 , призводить до зміни теплофізичних характеристик даних систем. З ростом вмісту ОЛП спостерігається зменшення ентальпії при ll -переході та зсув температур скльовування. Зміну теплофізичних характеристик залежно від вмісту наповнювача наведено в табл. 2.

На рисунку 4 показано залежність провідності при постійному струмі від температури для полімерних електролітів на основі ППГ- LiClO_4 . Цю залежність можна описати за допомогою емпіричного рівняння Вогеля-Таммана-Фальчера (ВТФ) [22]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right). \quad (2)$$

де B — енергія псевдоактивації даного полімера, що визначається часткою вільного об'єму, характерного для даного полімера; T_0 — температура Вогеля (температура такого стану полімера, в якому частка вільного об'єму дорівнює нулю); σ_0 — провідність при постійному струмі за умови $T \rightarrow T_0$.

Розрахункові параметри для температурних залежностей провідності, апроксимованих рівнянням ВТФ наведено в табл. 3. З таблиці видно, що при вмісті наповнювача в електроліті 1%, параметри виявляють екстремальну поведінку. Так, за даної концентрації ОЛП, енергія псевдоактивації має мінімальне значення, а T_0 — максимальне. Ці дані корелюють з результатами теплофізичних досліджень, згідно з якими при вмісті 1% наповнювача, стрибок тепломісткості при скльованні також має мінімальне значення. Така зміна поведінки параметрів, на нашу думку, обумовлена впливом поверхні наповнювача на досліджувані теплофізичні та діелектричні характеристики.

При вмісті ОЛП $< 1\%$, наявність розвинутої поверхні наповнювача утруднює процеси теплового руху молекул полімерної матриці і, тим самим, впливає на її властивості. При концентрації ОЛП $\sim 1\%$, утворюється сітка, подібна до перколяційної сітки у карбо-

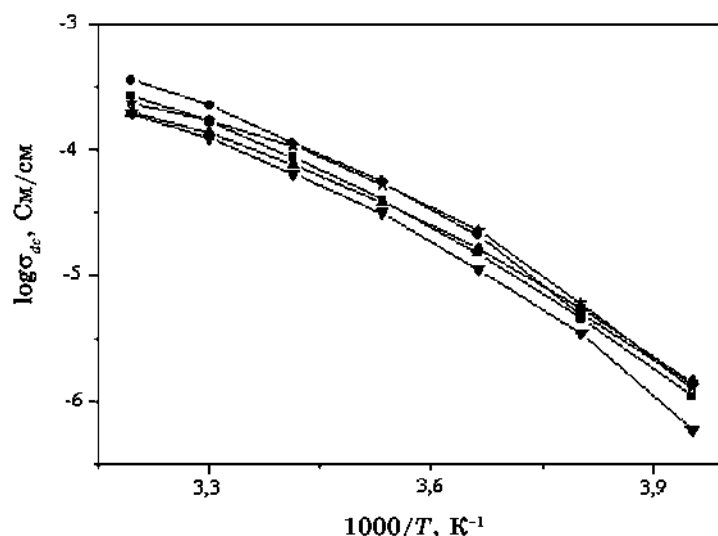


Рис. 4. Залежність провідності σ_{dc} при постійному струмі від температури для полімерних електролітів на основі ППГ– LiClO_4 : —■— ППГ + LiClO_4 ; —●— ППГ + LiClO_4 + 0,5% ОЛП; —★— ППГ + LiClO_4 + 1% ОЛП; —▲— ППГ + LiClO_4 + 1,5% ОЛП; —▼— ППГ + LiClO_4 + 5% ОЛП.

ТАБЛИЦЯ 3. Розрахункові параметри для залежностей $\sigma(T)$, апроксимованих рівнянням ВТФ та значення D , f_g для електролітів на основі ППГ– LiClO_4 .

ППГ– LiClO_4	$\sigma_0 \cdot 10^{-3}$, См/см	E_a/k_B , К	T_0 , К	D	f_g , %
0% ОЛП	43	538	205	2,6	1,6
0,5% ОЛП	70	609	199	3,0	1,4
1% ОЛП	5	375	206	1,2	0,9
1,5% ОЛП	6	446	203	1,6	1,7
5% ОЛП	570	1043	177	5,9	3,1

нанотрубок [20]. При вмісті наповнювача більшому ніж 1%, пластинки ОЛП починають утворювати агрегати (можливо незмочувані матрицею), що призводить до зменшення поверхні наповнювача, яка здатна до взаємодії з матрицею. З ростом концентрації наповнювача вище величини порогу перколяції теплофізичні та діелектричні характеристики композицій змінюються практично до величин, що відповідають ненаповненій матриці ППГ– LiClO_4 .

Для оцінки параметрів фрагільності D і вільного об'єму f_g чистого та наповненого ППГ, використовували підхід, запропонований в [23]. Використовуючи вирази: $D = B / T_0$ і $f_g = (T_g - T_0) / B$ (T_g — температура склування), були розраховані параметри D та f_g . За

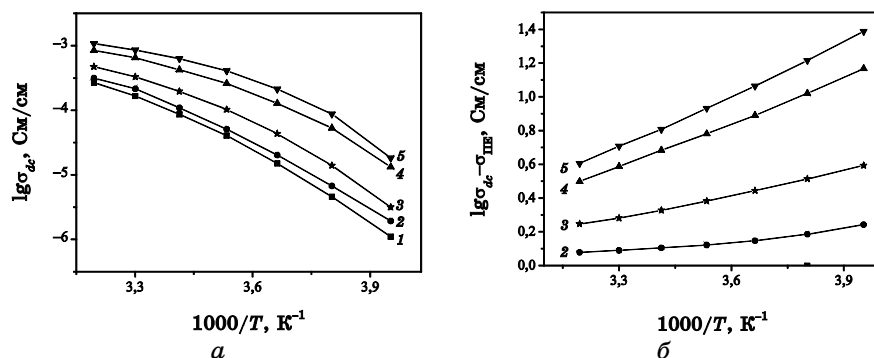


Рис. 5. Залежність провідності при постійному струмі від температури для електролітів на основі ППГ–LiClO₄, наповнених КНР (а) та результат віднімання провідності ненаповненого ПЕ (б). Вміст наповнювача: 1 — 0%, 2 — 0,1%, 3 — 0,5%, 4 — 1%, 5 — 1,5%.

класифікацією, запропонованою Енжелом [24], цю систему можна віднести до «фрагільних», що свідчить про значний вплив вільного об'єму на процеси переносу заряду в системі. Аналіза параметрів D та f_g (табл. 3), дозволяє зробити висновок, що при вмісті 1% ОЛП в полімерному електроліті, вони виявляють екстремальну поведінку. Цей факт є ще одним свідченням впливу поверхні наповнювача на властивості даної системи.

На рисунку 5, а зображені залежності провідності при постійному струмі в Арреніусових координатах для полімерних електролітів на основі ППГ–LiClO₄ та КНР. З рисунка видно, що зі збільшенням вмісту наповнювача провідність електроліту поступово зростає. Для з'ясування внеску провідності КНР у загальну провідність системи із кривих на рис. 5, а, вираховували провідність ненаповненого ПЕ. Результати віднімання зображені на рис. 5, б. Видно, що при введенні максимального вмісту КНР 1,5%, провідність системи зростає приблизно на половину порядку при високих температурах та на півтора порядку — при низьких. Хоча КНР і мають електронну провідність, проте її внесок у загальну провідність незначний. Значне збільшення провідності, на нашу думку, відбувається за рахунок утворення додаткових (провідних) каналів транспорту йонів, які утворюються навколо КНР. Отже, в полімерних електролітах на основі ППГ–LiClO₄ та КНР присутні 2 типи провідності — йонна та електронна.

4. ВИСНОВКИ

Введення нанорозмірних наповнювачів призводить до локального структурування аморфного матеріалу полімерної матриці під впли-

вом розвиненої поверхні ОЛП. Використання нанонаповнювачів з анізотрією форми (ОЛП, КНР) призводить до суттєвого впливу на процеси структуроутворення в полімерних композитах. Встановлено, що під час приготування нанокомпозитів відбувається ексfolіація ОЛП. Введення нанорозмірних наповнювачів у ППГ, призводить до екстремальної зміни теплофізичних та діелектричних характеристик даних систем. Показано, що в системах ППГ–LiClO₄ та КНР мають місце два типи провідності — йонна та електронна.

Автори висловлюють щире подяку співробітникам інституту біоколоїдної хімії НАН України М. І. Лебовці та Ю. П. Бойку за надані зразки модифікованого лапоніту, а також корисну дискусію.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**: 359 (2001).
2. P. V. Wright, *Br. Polym. J.*, **7**: 319 (1975).
3. D. Baril, C. Michot, and M. Armand, *Solid State Ionics*, **94**: 35 (1997).
4. F. M. Gray, *Polymer Electrolytes* (Letchworth: The Royal Society of Chemistry: 1997).
5. F. M. Gray and M. Armand, *Energy Storage Systems for Electronics* (Amsterdam: Gordon & Breach Sci. Publ.: 2000).
6. G. B. Appetecchi, G. D. Dautzemberg, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 6 (1996).
7. P. P. Prosini and S. Passerini, *Solid State Ionics*, **146**: 65 (2002).
8. A. Webber, *J. Electrochem. Soc.*, **138**: 2586 (1991).
9. P. Johansson and P. Jacobsson, *Electrochim Acta*, **46**: 1545 (2001).
10. T. Mizumo and H. Ohno, *Polymer*, **45**: 861 (2004).
11. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**: 456 (1998).
12. G. B. Appetecchi, F. Croce, L. Persi, F. Ronci, and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **45**: 1481 (2000).
13. B. Kumar and L. G. Scanlon, *J. Power Sources*, **52**: 261 (1994).
14. Q. Quartarone, P. Mustarelli, and A. Magistris, *Solid State Ionics*, **110**: 1 (1998).
15. B. Kumar and L. G. Scanlon, *J. Electroceramics*, **5**: 127 (2000).
16. А. В. Малежик, Ю. И. Семенцов, В. В. Янченко, *Прикладная химия*, **78**: 938 (2005).
17. Е. А. Лисенков, В. В. Клепко, *Наукові вісті НТТУ «КПІ»*, **3**: 88 (2010).
18. Е. А. Лисенков, Ю. П. Гомза, В. В. Клепко, Ю. А. Куницький, Л. Ю. Куницька, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, № 3: 675 (2010).
19. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов. Теория и практика* (Москва: Физматгиз: 1961).
20. Е. А. Лисенков, Ю. П. Гомза, В. В. Давиденко, В. В. Клепко, *Полімерний журнал*, **32**, № 2: 99 (2010).
21. В. А. Берштейн, В. М. Егоров, *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров* (Ленинград: Химия: 1990).
22. F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications* (New York: VCH: 1991).
23. C. A. Angell, C. T. Imrie, M. D. Ingram, *Polymer Int.*, **47**: 9 (1998).
24. C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **131–132**: 13 (1991).