

Н.І. ГЛОБА, канд. техн. наук, **В.Д. ПРИСЯЖНИЙ**, член-кор. НАН України, директор МВЕЕ НАН України, Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
Н.С. КЛИМЕНКО, канд. хім. наук,
В.В. ШЕВЧЕНКО, член-кор. НАН України,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

ПОЛІМЕРНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ ЛІТІЄВИХ ХДС НА ОСНОВІ ОЛІГОМЕРНИХ СУЛЬФОВМІСНИХ ПРЕКУРСОРІВ

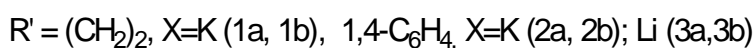
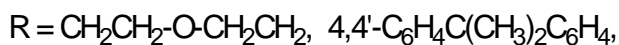
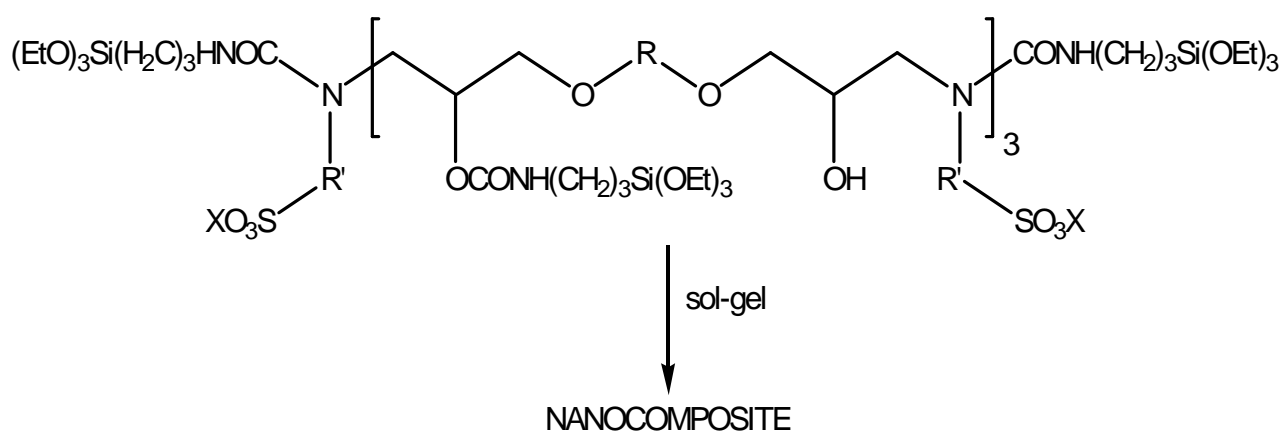
Розроблено метод синтезу плівкотвірних органо-неорганічних поліптерів, що містять в органічній частині солі сульфокислот літію або калію, а також електронодонорні по відношенню до йонів металів групи (етерний кисень, третинна амінна, гідроксильна). Проаналізована термічна стабільність та електровідність синтезованих полімерних плівок в залежності від їх складу.

Organic-inorganic film forming polyethers containing in organic part lithium or potassium salts of sulphonic acid and electrodonating groups for metal ions (ether oxygen, hydroxylic and *tert*-amine) were synthesized by sol-gel method. Thermal stabilities and conducting of synthesized polymeric films in depending from their chemical content was analyzed

Вступ. Полімерні електроліти розглядаються як один із перспективних напрямків розробки електролітів для літійових джерел струму. До їх основних переваг відноситься: практично повна безпечність при експлуатації, відсутність рідинних та газоподібних компонентів, а також працездатність в широкому діапазоні температур. Як перспективні матеріали в якості полімерних електролітів можуть розглядатися плівкотвірні органо-неорганічні поліетери (ОНК). ОНК відносяться до полімерів з однойонним механізмом провідності, оскільки сульфогрупа ковалентно зв'язана з ланцюгом полімеру. Синтез даних йономерів базується на отриманні органічного прекурсору з кінцевими триетоксисилільними групами на кінцях і вздовж ланцюгу олігоетера з наступним формуванням ОНК золь-гель методом.

Методологічна частина. Органічну складову ОНК синтезували реакцією епоксидів різної хімічної будови з первинними амінами, що містять сульфогрупи у своєму складі, при заданому їх співвідношенні. В отриманні аміно- і гідроксилвмісні олігоетери вводили триетоксисилільні групи за рахунок

реакції з (3-ізоціанатопропіл)триетоксісиланом. Як епоксидну складову мембран використовували промислові ароматичну діанову (ДЕР з молекулярною вагою 380) і аліфатичну (ДЕГ-1) епоксидні смоли. Для забезпечення в рівній мірі міцності, та регулювання рівня йонної провідності синтезованих ОНК використовували також їхню суміш. Амінною компонентою слугували первинні аміни: аліфатична аміноетилсульфо кислота (АЕС) та ароматична сульфанилова кислота (СК), які використовувалися в реакціях з епоксидами у вигляді солей літію або калію. Узагальнену формулу прекурсорів і її перетворення в ОНК можна подати наступним чином (1а, 1в, 2а, 2в, 3а, 3в – номери зразків):



Кінцеві полімери були отримані у вигляді плівок, міцність яких визначалася хімічною природою епоксидної складової та амінних подовжувачів ланцюга. Полімери, що характеризувалися наявністю у своєму складі ароматичних фрагментів мали підвищену міцність, з аліфатичними фрагментами – мали меншу міцність і значну еластичність.

Результати та обговорення. Синтезовані сполуки є термічно стійкими полімерами. Початок розкладу синтезованих сполук, що відповідає 5 % втрати маси знаходиться в межах 240 – 260 °С. Температури максимальної швидкості розкладання зразків знаходяться між 20 % і 50 % втрати маси і відповідають інтервалам температури 270 – 400 °С. Термостабільність зразків визначається їхньою будовою, підвищенню термостабільності сприяє введення в полімер ароматичного кільця.

Електропровідність σ_{ds} синтезованих мембран була визначена з використанням методу імпедантної спектроскопії в інтервалі 14 – 120 °С. Зразки мембрани розміщували між двома плоскопаралельними електродами, виготовленими з нікелевої фольги, нержавіючої сталі або платини, які поміщали в циліндричну тефлонову комірку. Перед кожним виміром проводили визначення товщини мембрани з використанням мікрометра. Для вимірів використовували Імпедансметр Z2000 (Росія) з інтервалом частот від 1 МГц до 1 Гц. Розрахунок σ_{ds} проводили згідно з рівнянням:

$$\sigma_{ds} = L/RA$$

де: σ_{ds} – (См/см) – провідність мембрани, L – (см) товщина мембрани, R – (Ω) опір, A – (см) поверхня електроду. Отримані результати представлені в таблиці.

Таблиця

Значення електпровідності (σ_{ds}) для синтезованих зразків

Зразок	Залежність σ_{ds} від температури, См/см,					
	20 °С	40 °С	60 °С	80 °С	100 °С	120 °С
1а	$3,2 \times 10^{-5}$	$4,4 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-4}$
1в	$4,2 \times 10^{-5}$	$6,4 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$
2а	$2,8 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$
2в	$3,3 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$
3а	$3,9 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$
3в	$1,5 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-4}$

Як впливає з даних таблиці, σ_{ds} досліджуваних органо-неорганічних композитів визначається хімічною будовою вихідного прекурсорів і температурним інтервалом вимірювання. При температурі 20 °С усі досліджувані зразки характеризуються приблизно однаковими значеннями σ_{ds} , що мають порядок 10^{-5} См/см. З підвищенням температури значення σ_{ds} поступово зростає, що свідчить про йонний механізм електропровідності. При 120 °С значення σ_{ds} досліджуваних зразків збільшується і знаходиться в межах $5,4 \times 10^{-3}$ – $6,1 \times 10^{-4}$ См/см. При цьому найменшим значенням σ_{ds} характеризується зразок 3в, до складу якого входить суміш епоксидів і ароматичний амін у вигляді літієвої солі. При однаковому складі полімерного ланцюга значення σ_{ds} зразків синтезованих у вигляді калієвих солей виявляється вищим за значення σ_{ds} їх літієвих аналогів (2а – 3а, 2в – 3в).