

ПОЛИМЕРНИ ТВЪРДИ ЕЛЕКТРОЛИТИ И ВИСОКОКАПАЦИТИВНИ БАТЕРИИ НА ТЯХНА ОСНОВА. I. ИЗМЕРВАТЕЛНА КЛЕТКА ЗА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИ ЕЛЕКТРИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ

С. Узова¹, Б. Богданов², Х. Узов², А. Попов², Т. Ангелов³, С. Михалева²

SOLID POLYMER ELECTROLITES AND HIGH-CAPACITY BATTERIES ON THEIR BASIS. I. MEASURING CELL FOR HIGH TEMPERATURE ELECTRICAL RESEARCH

S. Uzova¹, B. Bogdanov², Chr. Uzo², A. Popov², T. Angelov³, S. Mihaleva²

¹PGT "Prof. dr. As. Zlatarov" – Burgas, 8000 Burgas, Bulgaria

²As. Zlatarov University, 8010 Burgas, Bulgaria

³Lukoil Neftochim Burgas, Burgas, Bulgaria

ABSTRACT

They were investigated the temperature and concentration dependence of the bulk conductivity and temperature transitions of binary mixtures of ultra-high molecular polyethylene oxide and salts of alkali metals on heating and cooling.

It was constructed and tested a measuring cell for for determining the bulk and surface conductivity of solid electrolytes. It was proposed a laboratory model of the secondary cell battery with a solid electrolyte ultra-high molecular polyethylene oxide and alkali metals salts.

Key words: *ultra-high molecular polyethylene oxide, alkali metal salts, binary mixtures, structure, conductivity.*

Въведение

Изследванията върху йонната електропроводимост на смеси и комплекси на полиетиленоксид и соли на алкалните метали придоби особен интерес във връзка с необходимостта от получаване на твърди електролити с повишена електропроводимост и производство на висококапацитивни батерии. Подобни изследвания са насочени предимно към изучаване на структурната зависимост на йонната електропроводимост.

В литературата за първи път се съобщава за образуването на комплекси между полиетиленоксида (ПЕО) и калиеви соли при смесването на техни соли от R. D. Lindberg и съавт. [1, 2]. Интензивни изследвания на йонните комплекси на ПЕО и соли на алкалните метали като твърди електролити са провеждани от P. V. Wright и съавт. [3-5]. Потенциална възможност за използването на тези и други електролити за висококапацитивни батерии и други електронни устройства се предлага от M. V. Armand и съавт. [6].

Значителен брой изследвания са насочени към изучаването на състава (стереохимията), структурата и свойствата на йонните комплекси на ПЕО и солите на алкалните метали. Значителни резултати са получени при фундаменталните изследвания на комплексите на ПЕО с литиеви соли. По-ограничено са изследвани комплексите му с NaCNS, KCNS, NaJ, KJ. Все още съществува нееднозначност относно състава и структурата на кристалните и аморфни йонни комплекси на ПЕО. Ограничени са изследванията върху структурните превръщания на тези системи при нагриване и охлаждане. Това ограничава съществуващите възможности за приложение на системите на ПЕО и солите на алкалните метали [7]. Едно от най-важните приложения на тези системи е използването им като твърди електролити. Изследвана е температурната зависимост на електропроводимостта на комплекси на ПЕО с NaJ, NaCNS, KCNS, NH₄CNS [8]. Изучена е електропроводимостта и механизмите ѝ на йонно свързани системи на ПЕО и соли на алкалните метали, получени от метанолни разтвори [8-17]. Съществуват различни конструктивни решения за измерване на електропроводимостта на твърдите електролити. От съществено значение е чистотата на компонентите и честотата на приложеното напрежение [18-20, 26]. Установено е, че йонната проводимост на системите

ПЕО – соли на алкалните метали се осъществява в аморфната фаза [20, 21]. Проводимостта на твърдите електролити пада при престой при стайна температура. Вероятно обяснение е склонността им към преохлаждане и кристализация между T_g и T_m [21]. Твърди електролити с различен състав са получени и от стопен ПЕО, съдържащ различни количества калиев роданид. И при него най-висока електропроводимост се наблюдава на аморфен комплекс при стайна температура (6,7 : 1 – молно съотношение). При 60°C йонната проводимост на аморфния комплекс е 2,25 пъти по-голяма от кристализирания (5 : 1 – молно съотношение), [22].

Провеждани са изследвания на диелектричната проницаемост и проводимостта на чист ПЕО и негови комплекси с натриев роданид [23], калиев роданид [22], натриев йодид [22, 24], полиетилен- и полипропиленоксид с калиеви соли [25]. При измерване на електропроводимостта за електроди се използват различни метали: стомана – за соли на натрия и калия; литий – за соли на лития [7].

Други изследвани полимерни системи на основа ПЕО включват соли на двувалентни метали $\text{Ca}(\text{CNS})_2$, MgCl_2 , PbBr_2 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, ZnCl_2 , NiBr_2 и др. [26].

Изследването на D. E. Fenton и съавт. [1], показващо висока йонна проводимост на твърди полимерни електролити, основани на ПЕО с добавка на сол на алкален метал, последвано от предложението на M. Armand и съавт. [27] за използването на такива полимерни електролити в една изцяло твърда електрохимична батерия, стимулират развитието на твърдите Li-батерии. Една нова фамилия от полимерни материали, които могат да бъдат използвани като аноди и катооди са предложени от MacDiarmid A. G. и съавт. [28]. Разработени са акумулатори с използване на полимерни твърди електролити [29-33], използващи различни активни анодни и катодни материали [34, 35]. Постигната е отдаваща енергия 50 – 100 Вт.-ч./кг. и напрежение на елемента до 4 В [29]. Установено е, че при химичните източници на ток, на основата на ПЕО и натриев йодид, при температури близки до температурата на топене на солта, стабилността на връзките Na-ПЕО обезпечава протичането на обратима реакция разряд – заряд. При първите 20 разряда е измерена отдаваща енергия 290 Вт.-ч./кг. [19].

За изясняване на редица аспекти от структурната зависимост на йонната проводимост са планирани изследвания върху зависимостта от структурните превръщания на електропроводимостта при нагряване и охлаждане на бинерни системи от свръхвисокомолекулен полиетиленоксид и соли на алкалните метали в широк концентрационен и температурен интервал. За провеждането им е необходимо разработването на подходяща измервателна клетка за високотемпературни електрични измервания.

МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТА

Характеристика на изходните продукти:

Високомолекулен полиоксиетилен с характеристичен вискозитет – 54,52 сР, ММ – $3,2 \cdot 10^6$.

Натриев роданид – NaCNS ($M=81$, $T=323^\circ\text{C}$), х.ч.а.

Натриев йодид – NaJ ($M=149,9$, $T=601^\circ\text{C}$), х.ч.а.

Калиев роданид – KCNS ($M=97$, $T=179^\circ\text{C}$), х.ч.а.

Калиев йодид – KJ ($M=166,01$, $T=686^\circ\text{C}$), х.ч.а.

Метанол – CH_3OH ($M=32,04$), х.ч.а.

Получаване на смеси от ПЕО и соли на алкалните метали (NaCNS , NaJ , KCNS , KJ):

Еднопроцентен разтвор на ПЕО в метанол се смесва чрез разбъркване с наситен разтвор на съответната сол в CH_3OH . Сместа от двата разтвора се суши до пълното отделяне на разтворителя, след което се суши във вакуум сушилня при температура 50°C и вакуум - 1 кгс/см².

Формуване на фолия от меси на ПЕО и соли на алкалните метали:

Фолия с дебелина 0,5 – 0,8 мм се получават чрез пресуване на сухи смеси от ПЕО и соли на алкалните метали, получени по описания метод).

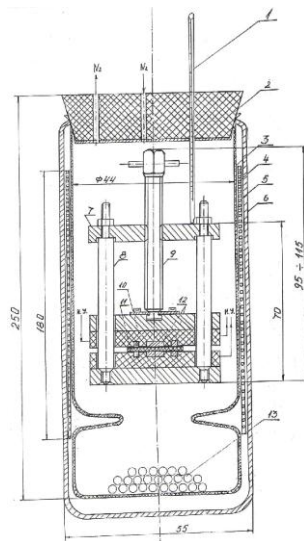
Примерен режим на пресуване: на смеси на ПЕО с NaCNS:

$T_{\text{пресуване}} = 200^{\circ}\text{C}$; $P = 200 \text{ ат}$; време на предпресовка $t_1 = 3 \text{ мин.}$; време на пресуване $t_2 = 3 \text{ мин.}$; скорост на охлаждане – 25град/мин.

ОБСЪЖДАНЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

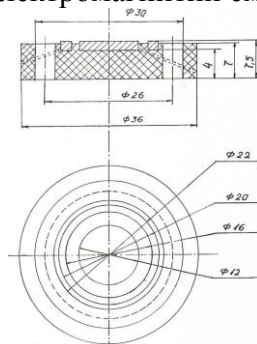
Измервателна клетка за определяне на температурната зависимост на електропроводимостта на твърди електролити от ПЕО и соли на алкалните метали.

Изработена е измервателна клетка за определяне на електропроводимостта на фолии от полиоксietиленови твърди електролити в температурен интервал от стайна температура до 250°C (принципна схема на клетката е представена на фиг. 1а, а на електрическата схема – на фиг.2).



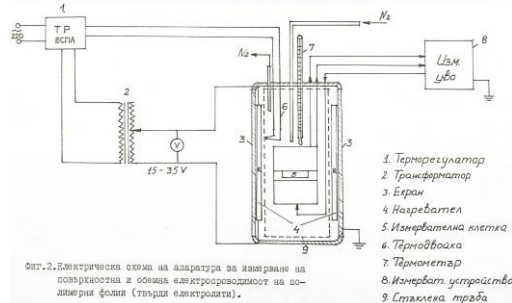
Фиг. 1а. Принципна схема на апаратура за измерване на електропроводимост на твърди полимерни електролити (1 – термометър; 2 – тапа; 3 – стъклена тръба; 4 – нагревател; 5 – изолатор; 6 – екран; 7 – метална плоча; 8 – шпилка; 9 – винт; 10 – държател на електроди; 11 – проба; 12 – електроди; 13 – сушител).

Измервателните електроди са изработени от бронз (или от неръждаема стомана) и са монтирани в електроизолирани подложки от тефлон (за температура от $100-150^{\circ}\text{C}$) или керамика Al_2O_3 за по-високи температури на измерване. С винт (9) се реализира необходимия натиск на електродите върху пробата. Измервателната клетка се поставя в стъклена тръба с електронагреватели. Температурата се измерва с прецизен термометър, а се регулира с регулатор ЕСПА с термодвойка Fe-константан като датчик на температурата. Цялата система на измервателната клетка и термостатиращата пещ се поставят в метален екран за отстраняване на външните електромагнитни смущения.



Фиг. 1б. Схема на държател на електроди за измерване на електропроводимост на твърди електролити.

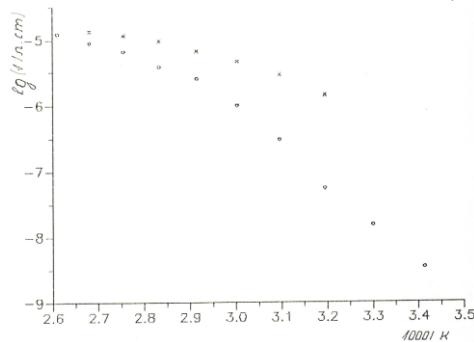
Традиционните методи за измерване на електропроводимост са неподходящи при твърди електролити. Причина за това е, че при някои от системите е възможно при комбинация твърд електролит – електроди регистриране на ЕДС, които оказват съществено влияние върху резултатите. При това най-подходящи уреди за измерване на електропроводимостта на такива обекти са променливо честотните.



Фиг. 2. Електрическа схема на апаратура за измерване на повърхностна и обемна електропроводимост на полимерни твърди електролити.

На фиг.2 е показана блок-схема за измерване на обемна и повърхностна електропроводимост. Работи се по триелектродна схема, като в зависимост от това каква електропроводимост се измерва, със земя се свързват съответно: за обемна електропроводимост електрод (а), а за повърхностна електропроводимост електрод (b). Почистването на електродите преди измерване на всяка проба се извършва с разрежена азотна киселина и етилов алкохол. Пробата се изрязва с помощта на замба с диаметър по-голям от този на електродите. Преди монтирането на пробата се измерва нейната дебелина в три различни участъка.

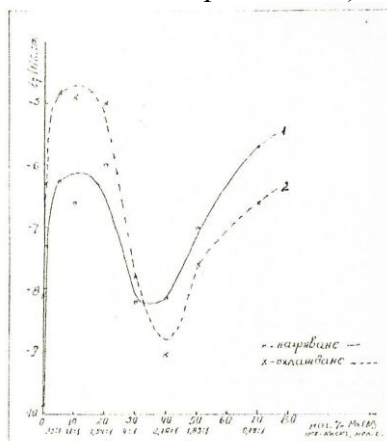
Чрез използване на изработена от нас измерителна клетка бяха определени температурните зависимости на обемната електропроводимост на изследваните бинерни системи от ПОЕ и NaCNS, KCNS, NaI и KJ при нагряване и охлаждане в интервал от 20 до 150°C. Резултатите са представени в координати $\log(\sigma) / [1000/T^{\circ}K]$ (на фиг. 3 са представени илюстративно част от резултатите за системите ПЕО - NaCNS).



Фиг. 3. Зависимост от температурата на общата обемна електропроводимост на фолии от системите ПЕО – NaCNS (7,54:1 мол. части).

Най-общо електропроводимостта на изследваните системи нараства с 3-4 порядъка при повишаване на температурата от 20 до 150°C. При едни и същи температури електропроводимостите, измерени при охлаждане на пробата са малко по-високи от електропроводимостите, измерени при нагряване. Това вероятно е свързано от една страна с наблюдаваната склонност към преохлаждане на изследваните системи от ПОЕ и соли на алкалните метали, а от друга страна може да се очаква и реализиране на по-добър контакт между пробата и електродите на измервателната клетка след стопяване на ПОЕ компонент. Трябва да се отбележи, че използваният ВМПОЕ, поради свръх високата си молекулна маса ($M=3.10^6$) е нетечлив или трудно течлив над температурата на стопяване в температурния интервал на измерване на електропроводимостта. Пробите запазват формата и размерите си в процеса на измерване на електропроводимостта в изследвания температурен интервал. В

следваща наша работа са представени детайлно подобни изследвания за изучаваните системи. Най-общо, енергията на активация на електропроводимостта е по-висока под температурата на прехода (T_p) на ПОЕ в сравнение с енергията на активация над тази температура. Концентрационни зависимости на електропроводимостта на изследваните бинерни системи на ПОЕ и NaCNS, KCNS, NaJ и KJ при 50-100°C са нелинейни (на фиг. 4 е представена илюстративно зависимостта на обемната електропроводимост на фоли от смес на ПЕО и NaCNS от концентрацията на солта при $T=50^{\circ}\text{C}$).



Фиг. 4. Зависимост на обемната електропроводимост на фоли от смес на ПЕО и NaCNS от концентрацията на солта при $T=50^{\circ}\text{C}$ (1 – нагряване; 2 – охлаждане).

Електропроводимостта нараства нелинейно и екстремно при повишаване съдържанието на алкална сол. Най-висока електропроводимост се наблюдава при съдържание около 10 мас.% NaCNS, 15-20% NaJ, 20% KCNS, 15-20% KJ при състави, които съдържат молекулен комплекс от ПОЕ и съответната алкална сол и свободен ПОЕ. Тези системи се характеризират с по-ниска степен на кристалност (ПОЕ и NaCNS, KCNS, NaJ или са некристализиращи ПОЕ – KJ).

ИЗВОДИ

1. Изработена е и е изпитана измерителна клетка за определяне на обемна електропроводимост на твърди електролити в интервал $10^{-9} - 10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ при нагряване и охлаждане от стайна температура до 150°C .
2. Установено е, че при 50 и 100°C най-висока електропроводимост се регистрира при съдържание около 10-20 мас.% алкална сол, при което системите съдържат и свободен ПОЕ.

Литература

1. Fenton D.E., Parker J.M. and Wright P.V. , Polymers, 1973, v.14, 589
2. Lundberg R.D., Bailey F.E., Callagd R.W., J.Polym.Sci. A1, 1966 v.4, №6, 1563.
3. Wright P.V, Lee C.C., Polymer, 1978, v.19, № 2, 1978.
4. Parker J.M., Wright P.V, Lee C.C., Polymer, 1981, v.22, № 10, 1305.
5. Lee C.C., Wright P.V, Polymer, 1982, v.23, № 5, 681.
6. Michael Armand, Solid state ionics, 1983, 9-10, 745-754.
7. Багатуров Е.А., Легкуниц Р.Е., Асоциация полимеров с малыми молекулами, Алма-Ата, Наука, 1983, 155-163, 198.
8. Wright P.V, Br. Polymer J., 1975, 7, 319-327.
9. Katsumichi Ono, Konami H., Murakati K., J.Physical Chemistry, 1979, v.83, №20, 2665
10. Hirishi Awano, K.Ono, Murakami K., Chemistry Letters, 1982, v.14, 152.
11. Chatani Yozo, Kazaky Chemistry, 1985, 40, №12, 832.
12. Tada H., Figino K., Kawahara H., J.Polym.Sci., 1987, A27, №7, 1745.
13. Masajoshi W., Karaky to kore, Chem. And Chem., Ind., 1987, 40, №1, 148.

14. Masajoshi W., Polym Appl., 1987, 36, № 10, 501.
15. Sun Fang Fend Linxian, Yang Shinin, Chin.J.Appl.Chem., 1987, 4, №4, 40.
16. Eishin T., Norihisa K., Hiroyuki O., Macromolecules, 1988, 21, №1, 96-100.
17. Yuankang H., Zhusheng C., Mater. Solid States Batteries, Proc.Reg.Workshop, Singapore, 2-6 June, 1986, 333-340.
18. Armstrong R.D., Clarke M.D., Solid State Ionics, 1984, 11, №4, 301-303.
19. West K., Zahau B., J.Electrochem.Soc.:Accelerated Brie Communication, 12, 1985, 3061-3062.
20. Ito Y., Kanchori, Miyanchi K., Kudo T., J.Materiels Sci., 22, 1987, 1845-1849.
21. Mehaute A., Grepy G., Marcellin G., Hamaide T., Polymer Bulletin, 14, 1985, 233-237.
22. Fauteux D., J.Electrochem. Soc.,Electrochemical Sci. and Technology, 134, №11, 187, 2761-2766
23. Wong T., Brodwin M., Parke B.L., Shriver D.F., Solid State Ionics, 1981, 5, 689-692.
24. L.Charles Hardy and Duward F.Shriver, J.Am.Chem.Soc., v.108, №11, 1986, 2887-2893.
25. Tsuchida E., Kabayashi N., Ohno H., Single-Ion Conduction, Macromol., v.21, №1, 1988, 96-100.
26. Martins M.A. and Sequera C.A., Chemistry and Energy, 1991, 1, 163.
27. Armand M., Chabagno J.M., Duclot, Fastion Transport in Solids, Amsterdam, 1979, 131.
28. Niguy P.J., Maclines D., Nairns D.P., MacDiarmid A.G., J. Electrochem. Soc., 128, 1981, 1651.
29. Passiniemi P., Finn.Chem.Letters, 1985, №3-4, 94-95.
30. Glasse M.D., Latham R.I., Linford R.G., Patrick A.J., заявка 2157066, от публ.16.10.85, N8508841.
31. A.Hooper, Chem. And Ind., 1986, №6, 198-201.
32. Aboyasi N., Ono H., Toda H., Kabinsi kako, Polym. Appl., 1986, 35, №1, 7-13.
33. Bonino F., Scrosati B., Mater.Solid States Batteries, Proc. Reg. Workshop, Singapore, 2-6 June, 1986, 41-52.
34. Takehaza Z., J.Power Sources, 1989, 26, 257.
35. Tofield B.C., Dell R.M., Jensen J., Engines and Batteries, v.2, VDI Verlag, Dusseldorf, 1984, 198.