

УДК 541.135–16:546.34.004.12:541.1

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ПВДФ – ГФП И ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$

<sup>1</sup> О. Л. Андреев, <sup>1</sup> К. В. Дружинин, <sup>2</sup> S.-W. Roh

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Li-ion Storage Battery team, Corporate R&D Center of Samsung SDI Co., Ltd., 428–5, Shin-Dong, Yeongtong, Suwon-Si, Gyenggi-Do, 443–731, Korea

Поступила в редакцию 23.04.09 г.

Исследованы транспортные свойства литийпроводящего композиционного полимерного электролита на основе сополимера поливинилиденфторида — гексафторпропилена и твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  в температурном интервале 20–150°C при варьировании объемной доли твердого электролита от 20 до 80 %. Обнаружено, что при возрастании доли полимера в композиционном электролите энергия активации проводимости увеличивается. Найдено, что концентрационная зависимость проводимости композиционных полимерных электролитов описывается модифицированным уравнением смешения. Проводимость литий-ионных полимерных композиционных электролитов значительно снижается по сравнению с проводимостью керамики. Установлено, что введение твердого электролита понижает температуру стеклования полимера.

The intention of this work was to study transport properties of lithium conducting composite polymer electrolytes. The study was carried out on the polyvinylidenefluoride — hexafluoropropylene containing  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte over the range 20 to 80% (vol.) at 20–150°C. It was established that activation energy of lithium conductivity increases with fraction of copolymer. It has been found that concentration dependence of conductivity obeys the modified equation of mixing. The conductivity values of composite polymer electrolytes was established to be noticeably lower than that of ceramic sample of pure  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ . It has been shown that solid electrolyte addition decreases glass transition temperature of polymer matrix.

### ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы находят широкое применение благодаря высоким энергетическим характеристикам. Однако использование жидких электролитов не позволяет создать полностью безопасные устройства. Использование твердофазного электролита может не только существенно повысить безопасность литий-ионных аккумуляторов, но и повысить срок их службы за счет снижения деградационных процессов. Многие работы [1–4] посвящены исследованию литий-проводящих твердых электролитов. Проводимость некоторых из них достигает  $10^{-3}$  См/см при комнатной температуре.

Для практического применения в качестве литий-проводящей мембранны необходимо получение тонких и прочных пленок. Введение твердого литий-проводящего электролита в эластичную полимерную матрицу позволяет получить композиционный материал, механические свойства которого (гибкость, эластичность) значительно превосходят механические свойства керамической литий-проводящей мембранны.

Существует весьма незначительное количество публикаций по исследованию таких систем. Основная часть работ посвящена исследованию композитов на основе полимерного электролита [5–8]. В композиционных электролитах на основе полимерных электролитов транспорт ионов лития

происходит в полимерной матрице, в которой растворена неорганическая соль. Твердый электролит в таких системах является добавкой, предотвращающей нежелательную кристаллизацию в полимерном электролите.

В работах [9, 10] авторы исследуют композиционные системы полимер — литий-проводящее стекло с незначительными (до 15 мол. %) добавками полимера в качестве связующего. Количество полимера, превышающее 2 мол.%, по данным этих работ, значительно снижает электропроводность композиционных электролитов. В то же время наиболее оптимальными механическими свойствами обладают композиционные материалы с высоким содержанием полимера. Как показали наши предварительные исследования [11], при содержании полимера выше 20 об.% можно получить прочные тонкие пленки.

Целью данной работы является исследование транспортных свойств литий-ионных композиционных электролитов с высоким содержанием полимера и определяющих их факторов.

В качестве полимерной матрицы мы выбрали сополимер поливинилиденфторида и гексафторпропилена (ПВДФ — ГФП). Этот полимер является химически и электрохимически стабильным, обладает хорошими пленкообразующими свойствами, устойчив до температур 200°C [12, 13]. В качестве литий-ионного твердого электролита мы использовали твердый электролит семейства NASICON —

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ . Объемная электропроводность этого твердого электролита при комнатной температуре достигает  $10^{-3}$  См/см [14], а высокая электропроводность и стабильность на воздухе позволяют использовать его в качестве модельной фазы-наполнителя при исследовании свойств полимерных композиционных электролитов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  проводили по классической твердофазной технологии. В качестве исходных материалов использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  («ос.ч.») и  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  («х.ч.»). Все реагенты, кроме  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , предварительно сушили при  $100^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Смесь исходных реагентов тщательно перетирали в яшмовой ступке и проводили постадийный синтез с выдержкой реакционной смеси при различных температурах:  $300^\circ\text{C}$  — 48 часов;  $900^\circ\text{C}$  — 2 часа;  $1100^\circ\text{C}$  — 2 часа. После каждой стадии синтеза реакционную массу перетирали и осуществляли контроль прохождения синтеза с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Нагрев проводили в алюндом тигле на воздухе, все остальные операции с исходными веществами и твердым электролитом осуществляли в сухом аргоновом боксе. По данным РФА, конечный продукт являлся однофазным твердым раствором со структурой  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Для получения полимерной матрицы использовали гранулы ПВДФ — ГФП («Aldrich»). В качестве растворителя полимера использовали диметилформамид («х.ч.»).

Пленки композиционного полимерного электролита готовили модифицированным методом полива из смеси раствора полимера в безводном диметилформамиде и порошка твердого электролита. Избыток растворителя выпаривали, постоянно перемешивая смесь, при температуре  $80^\circ\text{C}$  — до образования вязкой массы. Эта процедура позволила избежать расслоения частиц твердого электролита по размерам в полимерной пленке. На заключительной стадии получившуюся вязкую массу помещали в форму из тefлона с контролируемой высотой стенок, что позволило получить пленки заданной толщины, и высушивали при температуре  $120^\circ\text{C}$ . Таким образом, получили несколько серий образцов с различной толщиной пленок, которая варьировалась от 45 до 200 мкм.

Отсутствие растворителя и воды в композитных пленках контролировали с помощью метода ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах готовых пленок воду и остаточный диметилформамид не

обнаружили. Все последующие операции с композитами проводили в сухом аргоновом боксе. Содержание твердого электролита варьировали от 20 до 80 об.%. Минимальная объемная концентрация твердого электролита определялась значением порога перколоции, величина которого для подобных систем составляет 17 об.% [15]. Верхняя граница содержания твердого электролита была обусловлена возможностью приготовления прочных пленок.

Для рентгенофазового анализа образцов использовали дифрактометр Rigaku с вертикальным гониометром,  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучение, интервал  $2\theta = 15\text{--}80^\circ$ . Для ИК-спектроскопии образцов использовали метод неполного внутреннего отражения. Съемку спектров вели на спектрометре Perkin-Elmer (с Фурье-преобразованием), используя приставку НАТР ( $\text{ZnSe}$ , область частот  $50\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ). Сканирующую электронную микроскопию проводили в режиме вторичных электронов на электронном микроскопе РЭМ BS-301 Tesla при ускоряющем напряжении 3 кВ. Распределение частиц твердого электролита по размерам определяли с помощью метода седиментации. Исследование диэлектрической релаксации исходного полимера и композитов проводили с помощью измерителя импеданса LCR — 819 («Goodwill Instruments») на частоте 10 кГц в температурном диапазоне  $20\text{--}120^\circ\text{C}$ .

Электропроводность композитов определяли двухэлектродным методом на постоянном токе с обратимыми электродами из металлического лития. Значение силы тока в системе определяли по падению напряжения на стандартном сопротивлении. Потенциал в системе задавали с помощью потенциостата ПИ-51. Он составлял 0.1 В, что значительно меньше напряжения разложения как твердого электролита, так и полимера в композите. Измерения проводимости проводили в герметичной измерительной ячейке в атмосфере аргона в температурном интервале  $20\text{--}150^\circ\text{C}$ . Выше  $150^\circ\text{C}$  наблюдалось взаимодействие литиевых электродов с образцом. Объемное сопротивление рассчитывали с помощью уравнения:

$$\rho = (R_2 - R_1)(S_2 - S_1)/l, \quad (1)$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление электролита,  $R$  — сопротивление образца,  $S$  и  $l$  — площадь контактов и толщина электролита с электродами соответственно.

Измерения электронной составляющей проводимости проводили методом поляризации в ячейках с блокирующими никелевыми электродами. Для всех изученных образцов в диапазоне температур  $20\text{--}150^\circ\text{C}$  проводимость носила ионный характер.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотография порошка твердого электролита представлена на рис. 1. Доля частиц со средним размером 5–15 мкм составляет около 70 мас.%, остальная часть порошка образована конгломератами частиц со средним размером около 40 мкм. Так как средний размер частиц довольно велик, удельная площадь их поверхности незначительна и составляет, по нашим оценкам, порядка 2 см<sup>2</sup>/г.

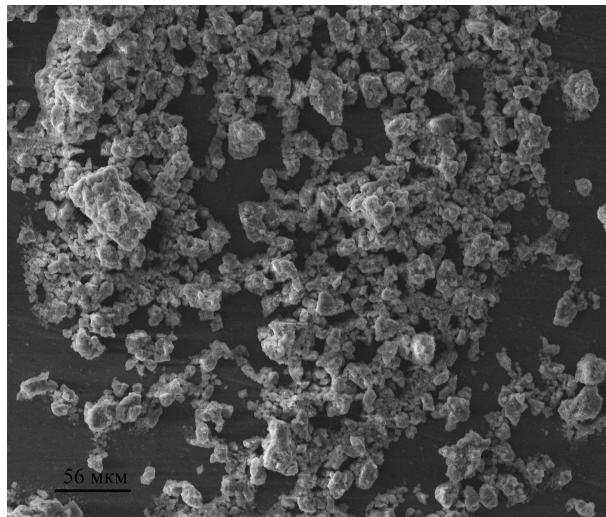


Рис. 1. Микрофотография порошка  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$

Композиционный полимерный электролит получил в виде прочных пленок с равномерным распределением зерен твердого электролита. На поверхности пленок видно некоторое количество поверхностных пор, появление которых, скорее всего, связано с неравномерным испарением растворителя (рис. 2).

Измерения электропроводности мы проводили на нескольких сериях образцов. Электропроводность композитов сравнивали с электропроводностью образца твердого электролита, спрессованного из порошка при давлении 100 кгс/см<sup>2</sup>. Температурные зависимости проводимости представлены на рис. 3. Энергия активации проводимости растет со снижением объемного содержания фазы-наполнителя. Энергия активации состава с 80 об.% твердого электролита составляет  $87 \pm 4$  кДж/моль, а для 30 об.% –  $133 \pm 12$  кДж/моль. Энергия активации проводимости прессованного образца твердого электролита составляет  $58 \pm 2$  кДж/моль. Увеличение энергии активации проводимости связано с затруднениями ионного переноса при возрастании доли полимерной матрицы в композиционном электролите.

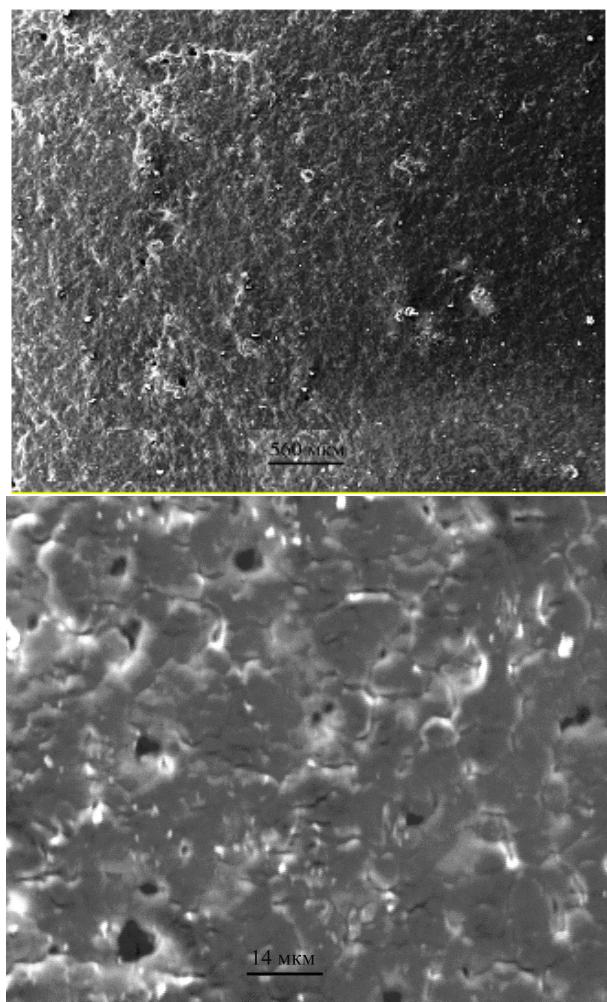


Рис. 2. Микрофотографии композиционного электролита с 70 об.%  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  при различных увеличениях

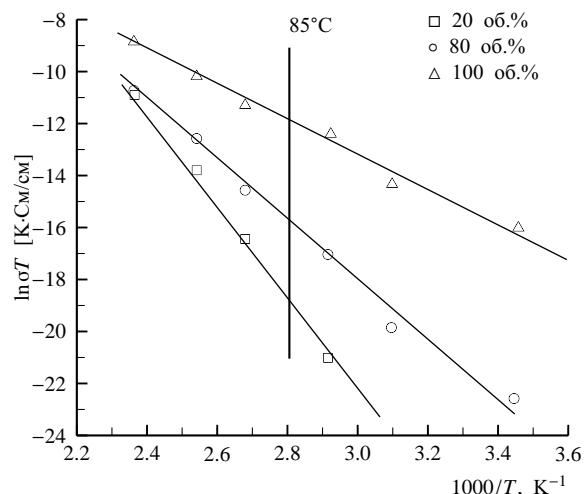


Рис. 3. Характерные температурные зависимости проводимости композитов с различным содержанием  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (толщина пленки 70 мкм). 100 об.% – образец прессованного порошка твердого электролита

Важнейшим свойством полимерной матрицы является появление локальной подвижности звеньев цепей полимера при температурах, превышающих температуру стеклования. Величина температуры стеклования полимера может изменяться с введением наполнителя. С помощью температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь мы определили температуру стеклования полимера в зависимости от объемного содержания твердого электролита. Резкое возрастание тангенса угла диэлектрических потерь свидетельствует о резком возрастании локальной подвижности полимерных цепей [16] и соответствует температуре стеклования полимера (рис. 4). Введение твердого электролита понижает температуру стеклования со 100 до  $\sim 84^\circ\text{C}$ , причем температура стеклования полимера в композите не зависит от концентрации наполнителя.

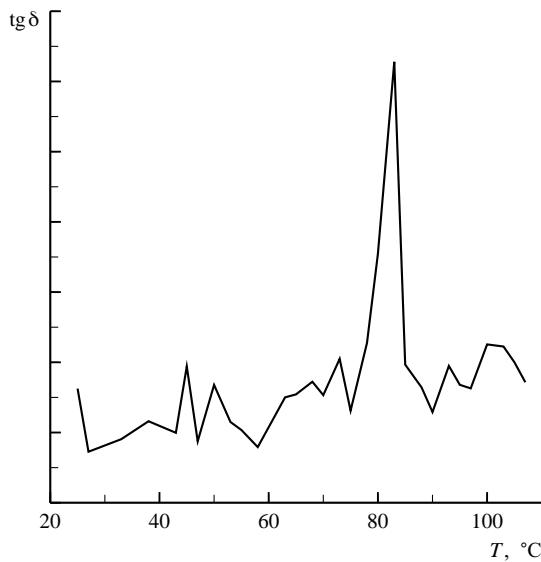


Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь композиционного электролита, содержащего 40 об.%  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$

На температурных зависимостях проводимости композиционных полимерных электролитов не наблюдается никаких перегибов в области температуры стеклования. Это показывает, что увеличение локальной подвижности цепей полимера не оказывает никакого влияния на ионный транспорт в композиционных полимерных электролитах. Полимерная матрица в таких системах служит только связкой между частицами твердого электролита.

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости электропроводности при различных температурах композитов разной толщины. Видно, что удельная электропроводность пленок различной толщины практически не различается, следовательно, проводимость не зависит от толщины пленок.

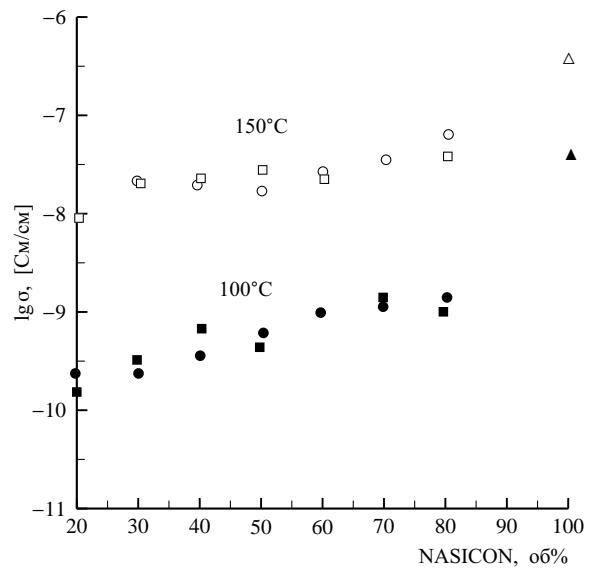


Рис. 5. Концентрационные зависимости проводимости композитов при 100 и 150°C пленок толщиной 70 (кружки) и 120 мкм (квадраты), а также проводимость прессованого порошка  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (треугольники)

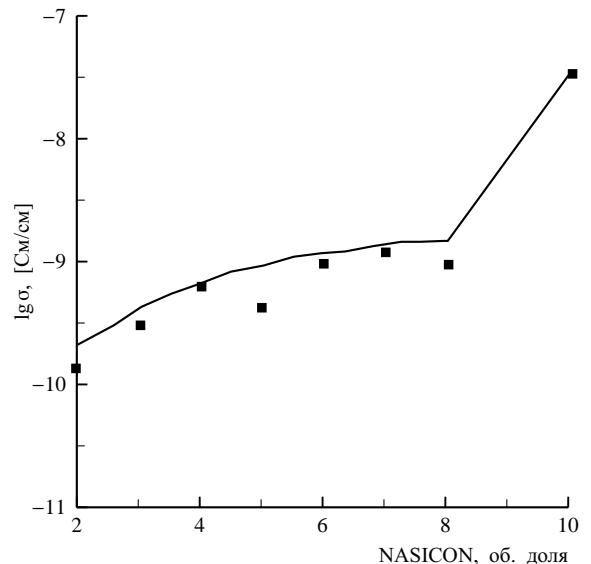


Рис. 6. Экспериментальная зависимость (■) проводимости от концентрации при 100°C для полимерного композиционного электролита в сравнении с данными, рассчитанными по уравнению (3) (сплошная линия),  $\alpha_1 = 0.38$  и  $\alpha_2 = -0.01$

При увеличении концентрации твердого электролита от 20 до 80 об.% электропроводность увеличивается всего в 10 раз. Такое поведение композиционной системы не описывается с помощью стандартного переколяционного уравнения [17]:

$$\sigma(f) = \sigma_1(1 - f/f_c)^t, \quad (2)$$

где  $\sigma_1$  — сквозная проводимость твердого электролита,  $f$  — объемная концентрация твердого электролита,  $f_c$  — порог переколяции,  $t$  — переколяционный компонент (обычно 1, 6–2).

Авторы [18] описывают поведение похожей системы (йодид серебра — политетрафторэтилен) с помощью модифицированного уравнения смешения, представленного в [19]:

$$\sigma^{\alpha_1(1-f)+\alpha_2f} = f\sigma_1^{\alpha_1(1-f)+\alpha_2f} + (1-f)\sigma_2^{\alpha_1(1-f)+\alpha_2f}, \quad (3)$$

где  $f$  — концентрация твердого электролита,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — удельные проводимости твердого электролита и полимера соответственно, параметры  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  определяются морфологией гетерогенных включений. Уравнение (3) применимо к случаям, когда морфология частиц композита меняется с концентрацией. Значения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  определяют степень изменения геометрических параметров частиц двух взаимопроникающих фаз. В предельном случае геометрия частиц в системе не зависит от концентрации.

Так как при увеличении концентрации твердого электролита геометрические параметры полимерной матрицы значительно меняются, мы описали полученную нами концентрационную зависимость электропроводности с помощью уравнения (3). В качестве удельной проводимости твердого электролита мы взяли проводимость прессованного порошка, проводимость полимера приняли равной нулю. Как видно из рис. 6, мы получили хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Таким образом, уравнение (3) может быть использовано для описания зависимости проводимости от концентрации твердого электролита в композиционных электролитах с полимерной матрицей и фазой-наполнителем различной природы. Численное значение коэффициента  $\alpha_1$  у авторов [18] составляло 0.55, у нас значение коэффициента  $\alpha_1$  составило 0.38. Различие коэффициентов обусловлено разной природой полимерной матрицы.

Поведение композиционных полимерных электролитов связано с особенностями строения. Значительное (на 2 порядка) снижение проводимости композитов по сравнению с прессованным твердым электролитом объясняется адгезией полимерных цепей к поверхности частиц твердого электролита. При этом значительно снижается площадь контакта между зернами твердого электролита. Сопротивление площади контакта зерен твердого электролита является лимитирующим и определяет общую проводимость всего композита. Вследствие незначительной удельной поверхности твердого электролита заметная поверхностная проводимость в этой системе не проявляется.

Электропроводность полимерных твердых электролитов можно повысить одним из следующих способов: оптимизировать геометрические

параметры зерен твердого электролита для увеличения площади контакта между зернами или значительно снизить размеры зерен для реализации механизма поверхностной проводимости.

## ВЫВОДЫ

1. Проводимость литий-ионных полимерных композиционных электролитов значительно снижается по сравнению с проводимостью керамики вследствие уменьшения площади контактов между зернами твердого электролита. Энергия активации проводимости значительно увеличивается с ростом содержания полимера.

2. Удельная проводимость композиционного полимерного электролита с 80 об.% наполнителя, измеренная на постоянном токе, составляет  $1.3 \times 10^{-9}$  См/см при 100°C.

3. Концентрационная зависимость проводимости полимерного композиционного литий-проводящего электролита описывается модифицированным уравнением смешения (3), представленным в работе [19].

4. При введении твердого электролита в полимер наблюдается снижение температуры стеклования последнего со 100 до  $\sim 84$ °C, причем температура стеклования полимера в композите не зависит от концентрации наполнителя.

*Работа выполнена по заказу Samsung SDI и при поддержке Программы фундаментальных исследований ОХН РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов», а также Целевой программы поддержки междисциплинарных проектов, выполняемых УрО РАН в сотрудничестве с учеными СО РАН и ДВО РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурмакин Е. И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992.
2. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2000.
3. Галицкий И. Н., Морачевский А. Г., Демидов А. И. Твердые электролиты с проводимостью по ионам лития. Л.-1984.-50 с. Деп. В ВИНИТИ 15.06.84. № 3990-84.
4. Agrawal R. C., Gupta R. K. // J. Material Science. 1999. Vol. 34. P. 1131.
5. Kojima S., Kitade T., Ikeda Y. et al. // Solid State Ionics. 2002. Vol. 154-155. P. 1.
6. Marwanta E., Mizumo T., Ohno H. // Solid State Ionics. 2007. Vol. 178. P. 221.
7. Hayashi A., Harayama T., Misyro F. et al. // J. Power Sources. 2006. Vol. 163. P. 289.
8. Nairn K., Forsyth M., Every H. et al. // Solid State Ionics. 1996. Vol. 86-88. P. 589.
9. Imada T., Takada K., Kajiyama A. et al. // Solid State Ionics. 2003. V. 158. P. 275.
10. Inada T., Takada K., Kajiyama A. et al. // J. Power Sources. 2003. Vol. 119-121. P. 948.

11. Дружинин К. В., Андреев О. Л., Баталов Н. Н. // Химия твердого тела и функциональные материалы-2008: Сб. тез. докл. Всерос. науч. конф. / Под ред. Г. П. Швейкина, В. Л. Кожевникова, В. Г. Бамбурова. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. С. 104.
12. Бюллер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры / Пер. с нем. М.: Химия, 1984.
13. Колеснин В. С., Кострюкова Н. В., Легостаева М. В. // Электрохим. энергетика. 2004. Т. 4, №. 2. С. 90.
14. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Adachi G. // J. Electrochem. Soc. 1989. Vol.136. P. 590.
15. Бушкова О. В., Андреев О. Л., Попова А. А., Корякова И. П., Софронова Т. В., Баталов Н. Н. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы VI Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2005. С. 53.
16. Малышкина И. А., Маркин Г. В., Кочервинский В. В. // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. С. 1127.
17. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
18. Бузник В. М., Фомин В. М., Уваров Н. Ф. и др. Металлополимерные нанокомпозиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
19. Уваров Н. Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 353. С. 213.