

УДК 681.01

## Релаксаційні властивості полімерних електролітів на основі триблоккополімерів ПЕО-ППО-ПЕО

В.В. Кленко<sup>1</sup>, О.М. Жигір<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

<sup>2</sup>НТУУ “Київський політехнічний інститут”

37, пр-т Перемоги, Київ, 03056, Україна

*Проведені дослідження релаксаційних властивостей полімерних електролітів на основі триблоккополімерів ПЕО-ППО-ПЕО та LiClO<sub>4</sub>. Показано, що концентраційна залежність часів релаксації провідності має екстремальний характер. Виявлено вплив вільного об'єму на процес переносу заряду в полімерних електролітах ПЕО-ППО-ПЕО/LiClO<sub>4</sub>. Показано, що такі системи можна віднести до «фрагільних».*

Основою більшості полімерних електролітів (ПЕ), що використовуються на практиці, є полімерні матеріали, які містять фрагменти поліетиленоксидних (ПЕО) ланцюгів [1–5]. Перш за все, це пов'язано з наявністю у складі останніх атомів кисню зі значною електронно-донорною енергією для утворення зв'язків з катіонами. Разом з тим, оскільки йонний транспорт у полімерних електролітах проходить, в основному, в аморфній області, то кристалічність високомолекулярного ПЕО має негативні наслідки. Одним із методів вирішення цієї проблеми є синтез на основі ПЕО блоккополімерів з використанням повністю аморфних макромономерів. Такий напрям найпривабливіший для отримання нових ПЕ, що задовольняли б високі вимоги сучасності [6].

У попередній публікації [7] нами було показано, що у полімерних електролітах ПЕО-ППО-ПЕО/LiClO<sub>4</sub> при досягненні Li/O = 1:8 системи повністю аморфні. При цьому, досягається найвищий рівень йонної провідності у порівнянні з ПЕ на основі окремих поліетиленгліколевих (ПЕГ) та поліпропіленгліколевих (ППГ) блоків.

Для встановлення механізму йонної провідності важливою характеристикою є обернено температурна залежність провідності при постійному струмі. Так, якщо залежність йонної провідності від оберненої температури відрізняється від лінійної Арреніусовської залежності, то можна стверджувати про вплив вільного об'єму на процес переносу заряду, а саме що рухливість йонів зумовлена рухливістю полімерного ланцюга (сегментальною релаксацією), а саму залежність йонної провідності від оберненої температури можна описати рівнянням Фогеля-Тамана-Фальчера:

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 \exp(-B/(T-T_0)), \quad (1)$$

де:  $B$  – енергія псевдоактивації, визначається природою матеріалу, а точніше долею вільного об'єму, характерною для даного полімеру;  $T_0$  – температура Фогеля, температура такого стану полімеру, в якому доля вільного об'єму дорівнює нулю;  $\sigma_0$  – провідність при постійному струмі при умові  $T \rightarrow T_0$  [5].

У свою чергу такі полімерні системи можна класифікувати за схемою С.А. Анджела, яка базується на поняттях “міцна” (strong) / “крихка” (fragile) рідина [8, 9]. Вважається, що чим більші зміни часів релаксації при наближенні до  $T_g$  (із боку високих температур), тим більша “фрагільність” полімерної рідини. Такий прийом дає змогу класифікувати рідини за рівнем відхилення від лінійної арреніусовської залежності, причому, рідина більш крихка, чим більше таке відхилення. Кількісно “фрагільність” рідини може бути охарактеризована параметром  $D$ :  $D=B/T_0$ . Згідно з [8, 9], система “фрагільна”, якщо  $D < 10$ .

Таким чином, використовуючи відповідний модельний підхід, можна встановити особливості динаміки ПЕ, що є невід'ємною складовою досліджень ПЕ, оскільки розуміння особливостей динаміки ПЕ дає змогу впливати на нього у потрібному напрямі, проводити модифікацію або формування ПЕ для отримання нових потужних джерел енергії, батарей, дисплеїв, сенсорів та ін. [3,4].

У цій роботі подані результати аналізу динаміки полімерних електролітів ПЕО-ППО-ПЕО/LiClO<sub>4</sub>, проведеного на основі даних діелектричної релаксаційної спектроскопії [7]. Для порівняння також наведені результати аналізу даних діелектричної релаксаційної спектроскопії для електролітів на основі ПЕГ та ППГ з молекулярними масами, близькими до молекулярних мас індивідуальних блоків триблоккополімеру.

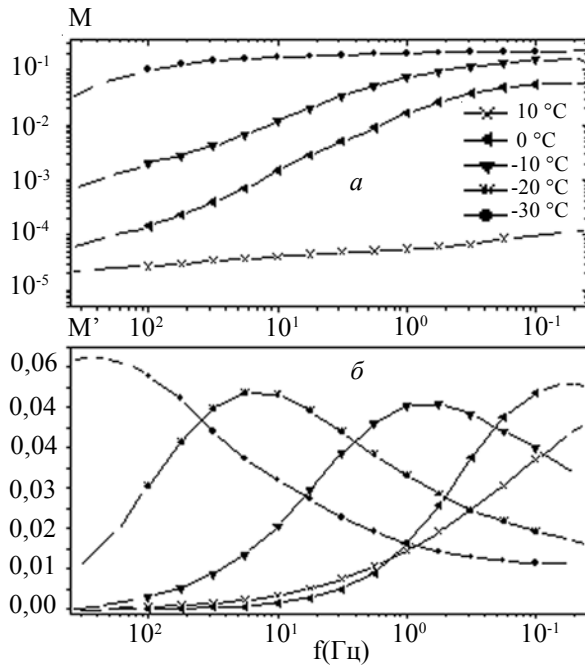


Рис. 1. Залежність дійсної (а) та уявної (б) частин комплексного електричного модуля від частоти системи ПЕО-ППО-ПЕО/ $\text{LiClO}_4$  при  $\text{Li/O} = 1:8$

**Експериментальна частина**

**Об'єкти дослідження.** Полімерні електроліти на основі триблоккополімеру  $\text{P}(\text{EO})_{20}\text{P}(\text{PO})_{70}\text{P}(\text{EO})_{20}$  середньої молекулярної маси  $M_w=5800$  та на основі окремих блоків триблоккополімеру: ПЕГ з  $M_w=1000$  та ППГ з  $M_w=4000$  і солі  $\text{LiClO}_4$  (всі полімери та сіль виробництва фірми Aldrich) готували згідно з [7].

**Методи дослідження.** Діелектричні дослідження було проведено за температури від  $-50$  до  $+80$  °C в частотному діапазоні  $10^2$ – $10^6$  Гц з використанням діелектричного спектроскопу на базі моста змінного струму P5083.

**Результати та їх обговорення**

Для запобігання маскуванню релаксації провідності ефектами просторового заряду при аналізі діелектричних даних звернемося до електричних модулів, які також широко використовуються через наявність аналогії результатів аналізу з механічними модулями:

$$M^* = M' + jM'' \quad (2)$$

де: дійсна частина електричного модуля:  $M' = \epsilon' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$ ;

уявна частина електричного модуля:  $M'' = \epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$ .

Діелектрична проникність ( $\epsilon'$ ) та діелектричні втрати ( $\epsilon''$ ) зразка визначались згідно з [7].

На рис. 1 подані дійсна та уявна частини комплексного електричного модуля для ПЕО-ППО-ПЕО/ $\text{LiClO}_4$  при  $\text{Li/O} = 1:8$ .

На залежностях  $M'(f)$ , що відповідають температурам  $-10$  та  $0$  °C, в частотному діапазоні спостерігається область дисперсії, яку, згідно з дослідженням

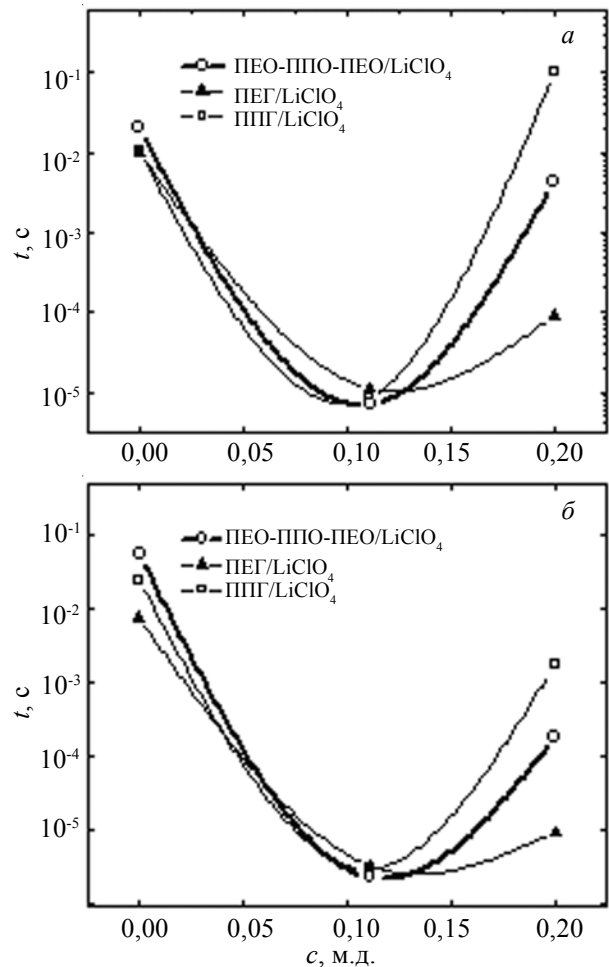


Рис. 2. Залежності часу релаксації йонної провідності досліджуваних систем: за температури:  $0$  (а) і  $20$  °C (б)

ПЕ на основі ПЕГ та ППГ з молекулярними масами, близькими до молекулярних мас індивідуальних блоків триблоккополімеру, проведених у [10, 11], можна пов'язувати з релаксацією провідності. Зі зниженням температури спостерігається зсув відповідної області дисперсії в область нижчих частот. Так, на ізотермі, що відповідає температурі  $-30$  °C, можна побачити лише верхнє плато, а на ізотермі, що відповідає температурі  $+10$  °C, – лише нижнє плато.

В той же час, на залежностях  $M''(f)$  у відповідному частотному діапазоні для ізотерм  $-20$  і  $-10$  °C спостерігаються максимуми, які, згідно з [10, 11], пов'язують з ефектами релаксації провідності. З ростом температури вершини цих максимумів зсуваються в область високих частот, що традиційно для ПЕ [1–5]. Так, за температури  $0$  °C можна побачити ознаки максимуму, пов'язаного з ефектами релаксації провідності при частоті, більшій за  $10^5$  Гц, у той же час ознаки характеристичного максимуму для ізотерми  $-30$  °C спостерігаються при частоті, меншій за  $10^2$  Гц.

Визначені за методикою, наведеною в [12],

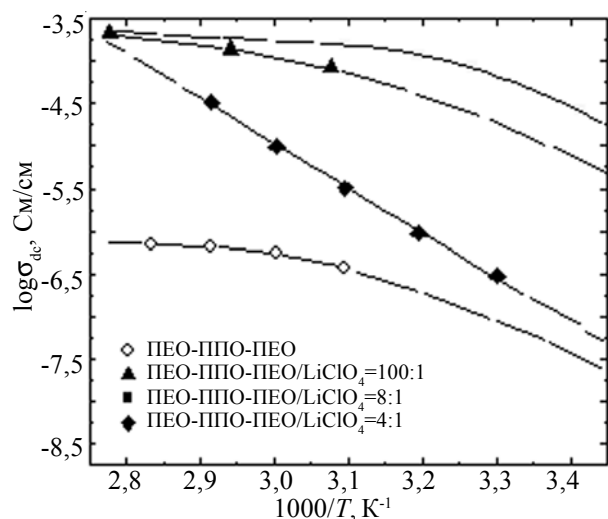


Рис. 3. Залежність провідності при постійному струмі від оберненої температури для системи ПЕГ-ППГ-ПЕГ/ $\text{LiClO}_4$

значення часів релаксації йонної провідності подані у вигляді залежностей від вмісту солі на рис. 2. Як видно, підвищення вмісту солі до концентрації  $\text{Li}/\text{O} = 1:8$  у досліджуваних системах спочатку супроводжується зменшенням часу релаксації провідності внаслідок зростання кількості носіїв заряду, проте, подальше підвищення вмісту солі супроводжується зростанням часу релаксації провідності внаслідок того, що домінуючим стає процес комплексоутворення [10, 11]. Це узгоджується з даними, отриманими при аналізі концентраційної залежності йонної провідності, проведеного в [7].

Аналіз часу релаксації провідності досліджуваних систем без солі (за температури 0 і 20 °C) свідчить про підвищення йонної рухливості з переходом від системи ПЕО-ППО-ПЕО до ППГ внаслідок підвищення молекулярної рухливості [10, 11, 13], найвищий рівень йонної рухливості спостерігається для ПЕГ внаслідок високої сольватуючої здатності останнього.

У випадку досліджуваних ПЕ при  $\text{Li}/\text{O} = 1:8$  найбільша йонна рухливість спостерігається в електроліті на основі ПЕО-ППО-ПЕО. З переходом до ПЕ на основі ППГ йонна рухливість зменшується внаслідок послаблення сольватуючої здатності полімерної молекули. Подальше зменшення йонної рухливості спостерігається з переходом до ПЕ на основі ПЕГ, що в свою чергу може бути пояснено тим, що процес зменшення молекулярної рухливості стає домінуючим над процесом збільшення сольватуючої здатності.

Проведені дослідження (за температури 0 і 20 °C) ПЕ при  $\text{Li}/\text{O} = 1:4$  свідчать про підвищення йонної рухливості в ряду ППГ/ $\text{LiClO}_4$ , ПЕО-ППО-ПЕО/ $\text{LiClO}_4$ , ПЕГ/ $\text{LiClO}_4$ . Останнє може бути пояснено тим, що процес посилення сольватуючої здатності полімерного ланцюга домінує над процесом зменшення молекулярної рухливості.

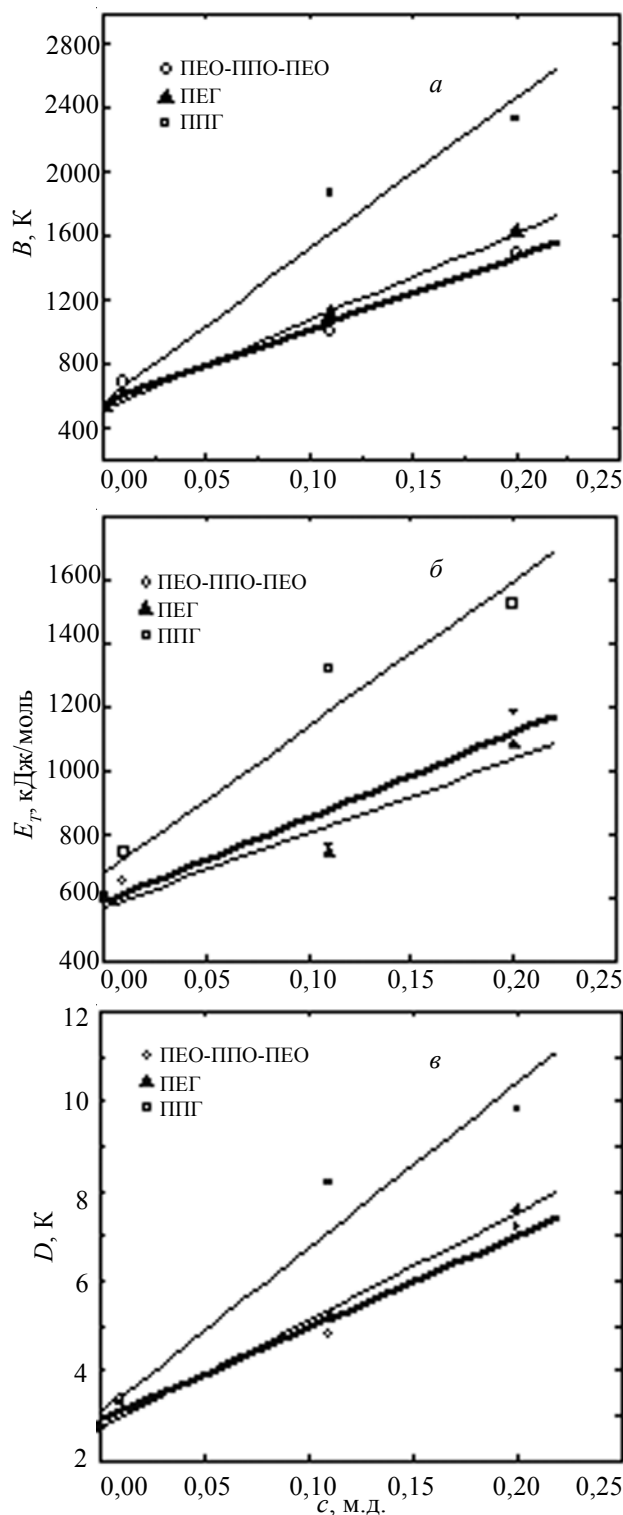


Рис. 4. Залежності енергії псевдоактивації (а), енергії активації за кімнатної температури ( $E_T = \text{RB}(T/(T-T_0))^2$ ) (б) та параметра “фрагільності”  $D$  (в) від вмісту солі для систем триблоккополімер/сіль та індивідуальні блоки/сіль

Таким чином, найвища йонна рухливість серед досліджуваних ПЕ, як і рівень йонної провідності, досліджений у [7], спостерігається в системі

ПЕО-ППО-ПЕО/LiClO<sub>4</sub> при концентрації Li/O = 1:8.

Для встановлення механізму йонної провідності було проведено аналіз обернено температурної залежності визначених у попередній публікації [7] значень йонної провідності при постійному струмі. Залежності провідності при постійному струмі аморфного стану досліджуваних систем (рис. 3) описуються рівнянням Фогеля-Тамана-Фальчера (1), що говорить про вплив вільного об'єму на процес переносу заряду [1–5]. Визначення параметрів рівняння Фогеля-Тамана-Фальчера проводилось за методикою, наведеною в [14], згідно з якою параметр  $T_0$  не залежить від вмісту солі, і є постійним для даного полімеру.

Залежність енергії псевдоактивації  $B$  від вмісту солі представлена на рис. 4а. Спостерігається підвищення енергії псевдоактивації  $B$  з вмістом солі, внаслідок посилення процесу йонізації солі [14, 15]. Причому найменший вплив зміни концентрації солі на енергію псевдоактивації спостерігається для системи ПЕО-ППО-ПЕО/LiClO<sub>4</sub>, як і у випадку залежності температури склування від вмісту солі, наведеної в [7].

При температурах, близьких до кімнатної, при аналізі нелінійної залежності  $\log \sigma_{dc}(1000/T)$  часто звертаються до поняття Арреніусівської енергії активації в даній точці [15]:

$$E_T = RB(T/(T-T_0))^2, \quad (3)$$

де:  $R$  – газова постійна.

Відповідні значення параметрів енергії активації за кімнатної температури від вмісту солі наведені на рис. 4б. Можна побачити, що разом зі зростанням енергії псевдоактивації (рис. 4а) відбувається зростання і Арреніусівської енергії активації за кімнатної температури з підвищенням вмісту солі. В той же час в ряду ППГ, ПЕО-ППО-ПЕО, ПЕГ незалежно від вмісту солі спостерігається зменшення Арреніусівської енергії активації.

За схемою С.А. Анджела всі досліджувані системи можна віднести до “фрагільних” (рис. 4в). Аналіз впливу кількості солі на параметр “фрагільності” показав підвищення останнього з додаванням солі, тобто зменшення рівня відхилення від лінійної Арреніусівської залежності. В той же час, при досягненні вмісту солі Li/O = 1:8, система ПЕО-ППО-ПЕО/LiClO<sub>4</sub> стає найбільш “фрагільною” у порівнянні з ПЕ на основі індивідуальних блоків.

При  $T=T_g$  рівняння Фогеля-Тамана-Фальчера для процесу провідності при постійному струмі можна подати як:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(B/(T_g - T_0)). \quad (4)$$

У цьому випадку:

$$T_g = T_0 + kB, \quad (5)$$

де:  $k$  – стала, що визначається як:

$$k = 1/\ln(\sigma_{dc}/\sigma_0). \quad (6)$$

При вивченні властивостей полімерів часто використовують поняття міри вільного об'єму (як постійну

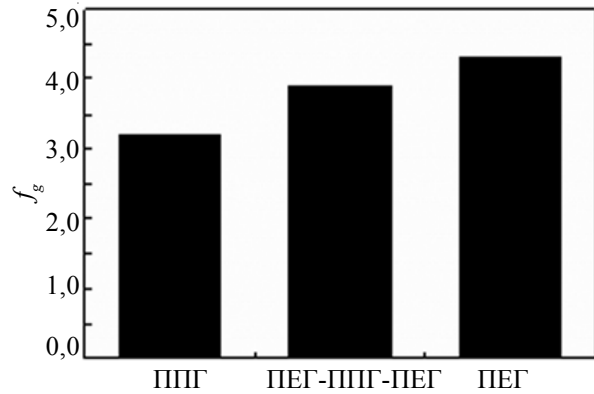


Рис. 5. Значення міри вільного об'єму  $f_g$  для залежності  $\sigma_{dc}(1000/T)$  систем чистого триблок-кополімеру і індивідуальних блоків

для даного полімеру, що не залежить від вмісту солі) [14, 15]:

$$f_g = k = (T_g - T_0)/B. \quad (7)$$

Відповідні значення міри вільного об'єму наведені на рис. 5. Можна побачити, що в ряду ППГ, ПЕО-ППО-ПЕО, ПЕГ спостерігається збільшення значення міри вільного об'єму.

Таким чином, дослідження особливостей динаміки полімерних електролітів, які містять фрагменти поліетиленгліколевих та поліпропіленгліколевих ланцюгів показало, що підвищення вмісту солі в системі ПЕО-ППО-ПЕО/LiClO<sub>4</sub> до Li/O = 1:8 супроводжується зменшенням часу релаксації провідності внаслідок зростання кількості носіїв заряду, проте, з переходом від системи ПЕО-ППО-ПЕО/LiClO<sub>4</sub> з вмістом солі Li/O = 1:8 до системи ПЕО-ППО-ПЕО/LiClO<sub>4</sub> з вмістом солі Li/O = 1:4 спостерігається підвищення часу йонної релаксації (через посилення комплексоутворення). Встановлено, що поєднання гнучкості ППО ланцюга з високою сольватуючою здатністю ПЕО в триблоккополімері ПЕО-ППО-ПЕО дає змогу спостерігати найвищу йонну рухливість в системі ПЕО-ППО-ПЕО/LiClO<sub>4</sub> при концентрації Li/O = 1:8. Дослідження механізму йонної провідності свідчить про вплив вільного об'єму на процес переносу заряду у досліджуваних системах. Причому, з додаванням солі відбувається зростання енергії псевдоактивації та Арреніусівської енергії активації при кімнатній температурі для всіх досліджуваних систем. В ряду ППГ, ПЕО-ППО-ПЕО, ПЕГ незалежно від вмісту солі спостерігається зменшення Арреніусівської енергії активації та збільшення міри вільного об'єму. В той же час, найбільш крихкою (“фрагільною”) системою при досягненні вмісту солі Li/O = 1:8 є ПЕ на основі ПЕО-ППО-ПЕО, що може бути пояснено найбільшим впливом вільного об'єму на процес переносу заряду.

## Література

1. Choi B.-K., Kim Y.-W. // *Electrochim. Acta.* – 2004. – Vol. 49. – P. 2307–2313.
2. Dissanayake M.K.A.L., Jayathilaka P.A.R.D., Bokalawela R.S.P. // *Electrochim. Acta.* – 2005. – Vol. 50. – P. 5602–5605.
3. Edman L., Doeff M.M., Ferry A., Kerr J., De Jonghe L.C. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – **104**, № 15. – P. 3476–3480.
4. Di Noto, V.J. // *Phys. Chem. B.* – 2002. – 106, № 43. – P. 11139–11154.
5. Kumar J.S., Subrahmanyam A.R., Reddy M.J., Rao U.V.S. // *Materials Letters.* – 2006. – Vol. 60. – P. 3346–3349.
6. Guilherme L.A., Borges R. S., Mara S.Moraes E., Silva G.G., Pimenta M.A., Marletta A., Silva R.A. // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 53. – P. 1503–1511.
7. Кленко В.В., Жигир О.М., Гомза Ю.П., Міненко М.М., Фоменко А.О., Коломієць Д.Р. // Композиц. полімер. матеріали. – 2007. – **29**, № 4. – С. 311–316.
8. Angell C.A., Imrie C.T., Ingram M.D. // *Polymer Int.* – 1998. – Vol. 47. – P. 9–12.
9. Angell C.A. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1991. – Vol. 131–132. – P. 13–31.
10. Furukawa T., Imura M., Yuruzume H. // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 36. – P. 1119–1125.
11. Fu Y., Pathmanathan K., Stevens J.R. // *J. Chem. Phys.* – 1991. – **94**, № 3. – P. 6323–6329.
12. Havriliak S., Nagami S. // *J. Polym. Sci. C.* – 1966. – Vol. 14. – P. 99–117.
13. Kao H.-M., Chao S.-W., Chang P.-C. // *Macromolecules.* – 2006. – **39**, № 3. – P. 1029–1040.
14. Cruickshank J., Hubbard H.V. St.A., Boden N., Ward M. // *Polymer.* – 1995. – **36**, № 19. – P. 3779–3781.
15. Miller A.A. // *Macromolecules.* – 1978. – **11**, № 5. – P. 859–862.

Надійшла до редакції 27 травня 2008 р.

## Релаксационные свойства полимерных электролитов на основе триблоксополимеров ПЭО-ППО-ПЭО

В.В. Кленко<sup>1</sup>, О.М. Жигир<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>НТУУ “Киевский политехнический институт”

37, пр-т Победы, Киев, 03056, Украина

*Проведены исследования релаксационных свойств полимерных электролитов на основе триблоксополимеров ПЭО-ППО-ПЭО и LiClO<sub>4</sub>. Показано, что концентрационная зависимость времен релаксации проводимости имеет экстремальный характер. Выявлено влияние свободного объема на процесс переноса заряда в полимерных электролитах ПЭО-ППО-ПЭО/LiClO<sub>4</sub>. Показано, что такие системы можно отнести к «фрагильным».*

## Relaxation properties of polymer electrolytes based on block-copolymers PEO-PPO-PEO

V.V. Klepko<sup>1</sup>, O.N. Zhygir<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

<sup>2</sup>NTUU “Kyiv polytechnical institute”

37, Prospect Peremogy, Kyiv, 03056, Ukraine

*The relaxation properties of polymer electrolytes based on block-copolymers PEO-PPO-PEO and LiClO<sub>4</sub> were studied. It is shown, that the concentration dependence of relaxation times of conductivity has extreme character. The influence of free volume to process of ionic transport in polymer electrolytes PEO-PPO-PEO/LiClO<sub>4</sub> is detected. It is shown, that such systems can be referred to “fragile”.*