

УДК 54-126:661.834:544.623

Іонпровідна полімерна система на основі аліфатичної епоксидної смоли та LiClO_4

Л.К. Матковська¹, М.В. Юрженко¹, Є.П. Мамуня¹, О.К. Матковська¹, Є.В. Лебедєв¹, G. Boiteux², A. Serghei²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres,
UMR CNRS 5223, IMP@LYON1, France

Синтезовано іонпровідний полімерний матеріал на основі епоксидного аліфатичного олігомеру – дигліцидилового ефіру поліетиленгліколю (ДЕГ), отвердненого поліетиленполіаміном за наявності перхлорату літію (LiClO_4). Методами диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) і широкосмугової діелектричної спектроскопії (ШДС) вивчено вплив вмісту LiClO_4 на електрофізичні властивості епоксидного полімеру. Наявність LiClO_4 впливає на структуру епоксидного полімеру, про що свідчить підвищення температури склування при збільшенні концентрації LiClO_4 внаслідок утворення координаційного комплексу {етерний кисень – катіон літію – етерний кисень}. Отриманий полімерний матеріал має високий рівень іонної провідності (10^{-3} См/см) і діелектричної проникності ($6 \cdot 10^5$) за підвищених температур (до 200 °С). Наявність етерного кисню в полімерному ланцюзі аліфатичного епоксиду ДЕГ надає йому структури, подібної до поліетиленоксиду (ПЕО), що забезпечує механізм переносу катіона літію за участі етерного кисню. На відміну від ПЕО, поліепоксид ДЕГ має високу термостійкість, а системи ДЕГ – LiClO_4 становлять інтерес як перспективні тверді полімерні електроліти, здатні функціонувати за високих температур.

Ключові слова: іонпровідний полімер, епоксидна смола, перхлорат літію, температура склування, електропровідність, діелектрична проникність.

Вступ.

На сьогодні один із найважливіших напрямів досліджень в області розробки та створення полімерних функціональних матеріалів – пошук нових твердотільних електроактивних полімерів з високою іонною провідністю за підвищених температур, зокрема актуальне розширення номенклатури матеріалів, що можуть бути використані для цього [1]. Так, наприклад, композитні матеріали на основі полімерів і неорганічних компонентів використовують для виготовлення іонпровідних мембран, які знаходять своє застосування в батареях, електролізерах, паливних елементах та акумуляторах [2–8]. Зазвичай, вони мають не тільки переваги, а й недоліки [1, 5] і не задовольняють повністю потреби індустрії в іонпровідних матеріалах.

Багато уваги приділяється створенню нових протонпровідних матеріалів для мембран паливних елементів. Наприклад, у [9] запропоновані мембрани на основі функціоналізованого полівініліденфториду із вмістом фосфорвольфрамової кислоти (ФВК) – джерела протонів, і додаванням деяких модифікаторів досягається провідність до 10^{-3} – 10^{-2} См/см за підвищених

температур 60–80 °С. У роботі [10] створено протонпровідну мембрану на основі сульфованого полімеру поліфталазінон етер кетону (ПФЕК), який містить ФВК. Досягнуто провідність 0,17 См/см за температури 80 °С, яка вища, ніж у промислового матеріалу Nafion 117. Сульфування ПФЕК сприяє закріпленню атомів ФВК у молекулярній структурі полімеру і запобігає їх вимиванню зі зразка у вологому стані. Схожі дані було отримано на сульфованому полімері поліетер етер кетоні (ПЕЕК) з ФВК, де протонна провідність становила $(1-5) \cdot 10^{-3}$ См/см за умов 95 %-вої вологості в температурному інтервалі 50–100 °С [11]. Протонпровідна мембрана для метанольного паливного елемента на основі хітозану і ФВК у повністю гідратованому стані має провідність на рівні 10^{-2} См/см за температури 20–80 °С [12]. Автори роботи [13] синтезували полімерний матеріал на основі полібензімідазолу і фосфорної кислоти з протонною провідністю $6 \cdot 10^{-2}$ См/см з відносним вмістом води 5–10 % у температурному інтервалі 160–200 °С, що є на рівні матеріалу Nafion 117 за 80 %-вої вологості в інтервалі температур 25–80 °С.

Інший шлях для досягнення високої іонної

провідності – диспергування солей в полімерній матриці на молекулярному рівні, де рухливість металевого іона забезпечує провідність [14–18]. Загалом, солі літію часто використовують для створення іонпровідних систем, оскільки іон літію характеризується найменшими серед іонів металів розмірами, низьким рівнем потенціальної ями та, відповідно, низькою енергією активації переносу заряду [5, 19–21].

Отже, вивчення структури, механізму іонної провідності та діелектричної проникності в таких композитних системах важливе для створення нових ефективних електроактивних матеріалів. Відомо, що використання таких органічних сполук як олігоетиленоксида надає можливість існування іонної провідності за безводних умов [14], що розширює діапазон експлуатаційних умов та, відповідно, сфери їх практичного застосування. В роботі [15] вперше було запропоновано використання композитного матеріалу на основі ПЕО та комплексу солі літію як іонпровідну полімерну систему. Вибір для цієї мети ПЕО зумовлено значною здатністю до сольватації неорганічних солей і, як наслідок, високою іонною провідністю матеріалів на його основі [5]. Оскільки перенос заряду в полімерних електролітах відбувається, головним чином, через аморфні області [4, 5, 16, 18], то кристалічність високомолекулярного ПЕО, а також утворення його комплексів із солями лужних металів значно знижує рівень іонної провідності за кімнатних температур [5], але надає можливість існування досить високої провідності за підвищених температур.

У роботі [22] було запропоновано модель механізму переносу зарядів у системі ПЕО–сіль (ПЕО–Li⁺), яка враховує вірогідність іонної асоціації. За цією моделлю перенос заряду крізь полімерну матрицю може відбуватися чотирма шляхами: рух катіона літію вздовж одного й того ж полімерного ланцюга ПЕО; рух катіона літію від одного полімерного ланцюга до іншого; рух катіона літію вздовж полімерного ланцюга ПЕО між іонними кластерами (катіон-аніон); рух катіона літію між іонними кластерами і полімерним ланцюгом.

Як зазначається в роботі [5], рівень іонної провідності визначається трьома факторами: сегментальною рухливістю полімерної матриці, концентрацією носіїв зарядів і кількістю рухів, які треба зробити сегменту для передачі одного катіона (“decoupling index” [23]). Для врахування впливу цих факторів на загальні електричні та діелектричні властивості композитних матеріалів і знаходження оптимального співвідношення між цими факторами необхідно брати до уваги хімічну структуру полімеру. Згідно з [16, 22], наявність у складі ланок ПЕО атомів етерного кисню зі значною електродонорною здатністю сприяє утворенню зв’язків з катіонами іону літію та його руху в полімері за механізмами, наведеними вище. Останній

Таблиця 1. Порівняння хімічної будови ПЕО та ДЕГ

Назва олігомеру	Хімічна формула
Поліетиленоксид (ПЕО)	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n-\text{H}$
Аліфатичний двофункціональний епоксидний олігомер, дигліцидиловий ефір поліетиленгліколю (ДЕГ)	

фактор дуже важливий при забезпеченні високого рівня провідності полімерної системи за рахунок катіонів літію.

Крім ПЕО, такою хімічною сполукою, яка містить у складі ланцюга фрагменти з етерним киснем, є епоксидний двофункціональний аліфатичний олігомер – дигліцидиловий ефір поліетиленгліколю (ДЕГ). Його хімічна будова схожа на будову ПЕО (табл. 1), що дає змогу припустити можливість такого самого механізму переносу іона літію, як і в ПЕО, причому полімер ДЕГ, отриманий на основі олігомеру, має хороші механічні властивості та високу термостійкість. Крім того, ДЕГ – аморфний полімер, тоді як кристалічність високомолекулярного ПЕО заважає досягненню високого рівня іонної провідності [5]. У роботі [24] показано, що епоксидні полімери можуть бути перспективними при створенні іонпровідних матеріалів.

Отже, метою досліджень було вивчення електричних, діелектричних і теплофізичних властивостей полімерної епоксидної системи на основі ДЕГ із різним вмістом LiClO₄.

Матеріали та синтез.

Для створення епоксиполімерного іонпровідного матеріалу використовували епоксидний олігомер – дигліцидиловий ефір поліетиленгліколю (ДЕГ) та сіль перхлорату літію (LiClO₄), які попередньо сушили за температури 80 °С у вакуумі протягом доби (оскільки перхлорат літію гігроскопічний і утворює кристалогідрати). Хімічна структура аліфатичного олігомеру ДЕГ наведена в табл. 1. Після висушування сіль розчиняли в олігомері ДЕГ. Отримували розчини ДЕГ–LiClO₄ із вмістом солі від 0 до 20 м.ч. на 100 м.ч. ДЕГ.

Як отверджувач використовували поліетиленполіамін (ПЕПА). Вміст ДЕГ і ПЕПА у всіх випадках становив 90 і 10 м.ч. відповідно.

Теплофізичні характеристики вивчали методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) на приладі TA Instruments DSC Q2000 в інтервалі температур від -70 до +100 °С зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв. Температури склування (T_g) визначали на ДСК кривих при другому нагріванні.

Дослідження електричних (активна частина комплексної провідності σ') та діелектричних (діелектрична

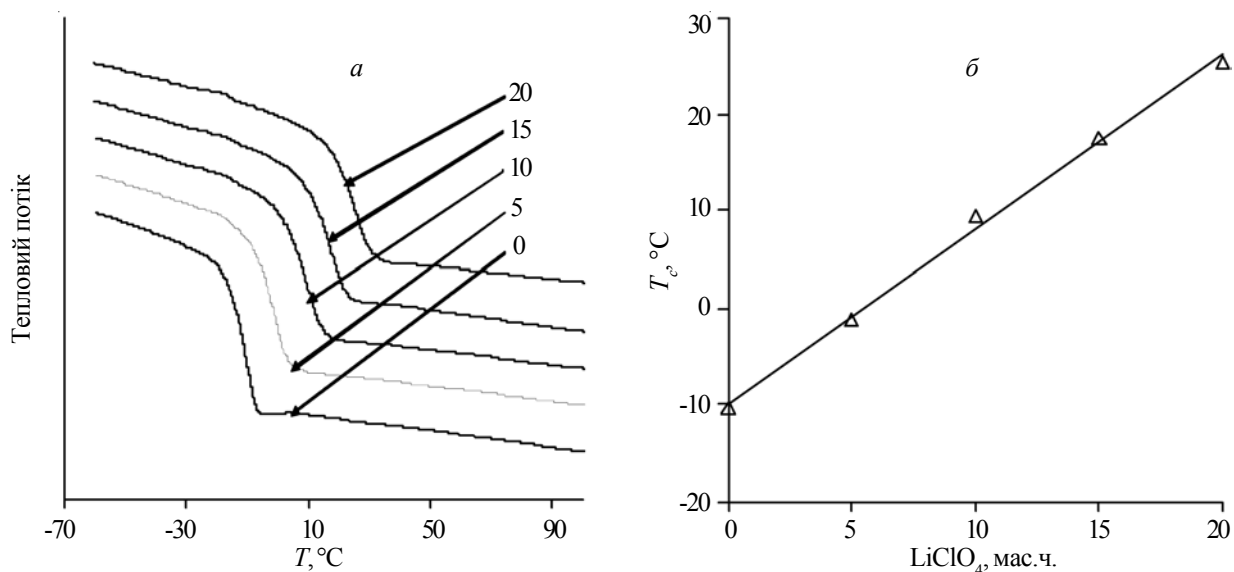


Рис. 1. ДСК-криві (а) та залежність температур склування епоксидної системи на основі ДЕГ від вмісту LiClO_4 (б)

константа ϵ') характеристик синтезованих систем проводили за допомогою широкодіапазонного діелектричного аналізатора “Novocontrol Alpha” високої роздільної здатності з Novocontrol Quatro Cryosystem, обладнаного двоелектродною схемою, в частотному діапазоні 10^{-1} – 10^7 Гц і температурному інтервалі від -60 до $+200$ $^\circ\text{C}$. Напруга, яку прикладали до зразка, дорівнювала $0,5$ В. Досліджувані зразки були круглої форми діаметром $20,0$ і товщиною $0,5$ мм, на які попередньо у вакуумі напилювали алюмінієве покриття, що служило як електроди. Швидкість нагрівання становила 20 $^\circ\text{C}/\text{хв}$. Дані проаналізовано з використанням програмного забезпечення “Novocontrol WinDETA” версії 3.8.

Результати досліджень та їх обговорення.

Результати ДСК наведені на рис. 1а. Отримані з кривих, поданих на рис. 1а, значення T_g епоксидних полімерів наведено у вигляді залежності T_g від вмісту LiClO_4 в реакційній суміші на рис. 1б. Як видно з рисунка, при зростанні кількості введеного в реакційну суміш LiClO_4 від 0 до 20 м.ч. T_g отриманих полімерів лінійно збільшується з -10 до $+25$ $^\circ\text{C}$. Можна припустити, що при введенні в систему LiClO_4 , в структуру якого входять катіони Li^+ , внаслідок їх електростатичної взаємодії з макромолекулярним ланцюгом полімеру ДЕГ, утворюються координаційні комплекси {етерний кисень – катіон літію – етерний кисень} (рис. 2), що супроводжується зміщенням електронної густини атомів кисню та її частковою поляризацією [5, 21, 25]. Наслідком цього є істотне зменшення сегментальної рухливості ланцюгів епоксидного полімеру в межах утворених комплексів, що проявляється у зростанні T_g полімерної матриці. Лінійна залежність T_g від вмісту солі свідчить, що всі іони літію беруть участь в утворенні координаційних зв'язків.

За даними різних авторів, спостерігається неоднозначний вплив вмісту LiClO_4 на T_g . В роботі [20] було

зафіксовано зростання T_g від -46 до -30 $^\circ\text{C}$ за малого вмісту LiClO_4 в ПЕО (1 моль/кг) і подальше повільне зменшення до -35 $^\circ\text{C}$ за концентрації $7,5$ моль/кг. У той же час, згідно з даними [26], додавання літійової солі LiPF_6 у високомолекулярний ПЕО знижує як температуру склування, так і температуру плавлення. Введення іншої літійової солі LiCF_3SO_3 в ПЕО приводить до зниження величини T_g з -65 до -71 $^\circ\text{C}$ [27]. Порівняно з ДЕГ, в останніх випадках, коли координаційні зв'язки не виникають, молекулярна рухливість полімерних ланцюгів зростає.

На рис. 3 наведені ізотерми дійсної частини ϵ' та комплексної σ за різної концентрації LiClO_4 в ДЕГ, отримані в межах температур від -60 до $+200$ $^\circ\text{C}$. З наведених даних видно, що числове значення та характер кривих σ і ϵ' залежать від двох факторів: вмісту LiClO_4 та температури, за якої проведено вимірювання. За

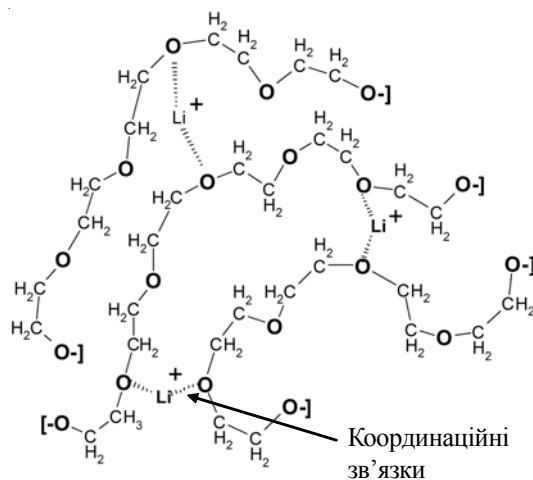


Рис. 2. Схема утворення координаційних зв'язків катіоном літію з полімерними ланцюгами, які містять етерний кисень

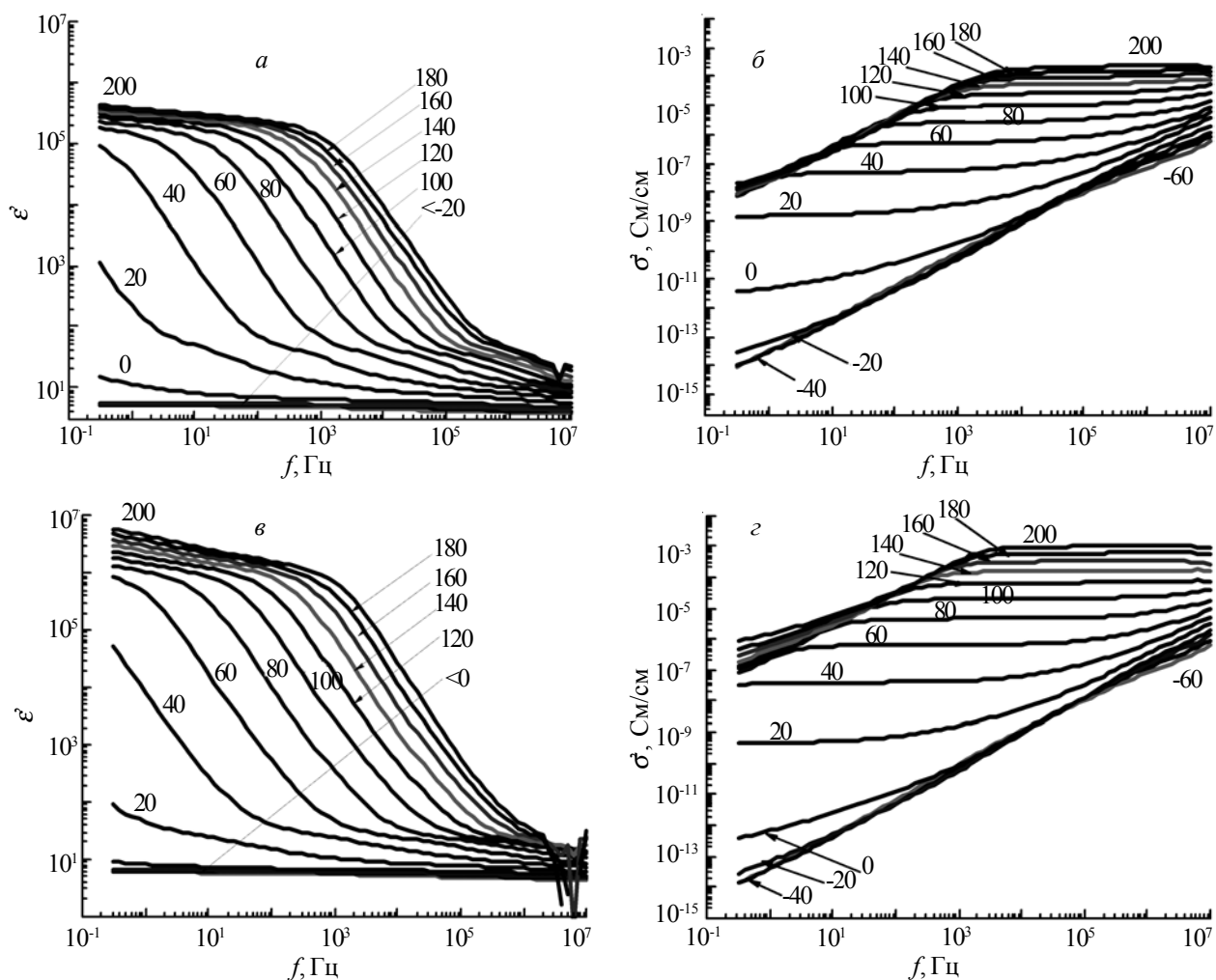


Рис. 3. Спектри дійсної частини комплексної діелектричної проникності (а, б) і дійсної частини комплексної електропровідності (в, г) епоксидних полімерів із вмістом LiClO_4 : 5 (а, б) і 10 мас. ч. (в, г). Цифри біля кривих означають температуру вимірювань

температур, нижче T_g , ε' має низькі значення та майже не змінюється із частотою, що свідчить про «блокування» вільних носіїв заряду за рахунок низької рухливості макромолекулярних ланцюгів полімерної матриці. В цьому ж діапазоні температур значення дійсної частини комплексної σ' змінюються лінійно з частотою, тобто системи є діелектриками. При зростанні температур вище T_g відбувається «розморожування» полімерних ланцюгів, що приводить до вивільнення катіонів літію та зростання значень ε' . Вільні катіони літію переходять у зону провідності і починають рухатися вздовж полімерного ланцюга за участю етерного кисню в цьому русі (рис. 4). Цей перенос заряду приводить до зростання σ' системи і появи плато за низьких частот (так зване плато DC провідності, область ізотерми, на якій значення провідності не залежать від частоти) на спектрах дійсної частини комплексної σ' . Залежність величини σ' від кутової частоти $\omega = 2\pi f$ описується рівнянням [28, 29]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega, \quad (1)$$

де: σ_0 – провідність, що не залежить від частоти,

показник ступеня дорівнює $0 < \sigma \leq 1$; A – коефіцієнт. За низьких частот внесок другого члена рівняння незначний і провідність, яка не залежить від частоти (плато на графіку), асоціюється з провідністю на постійному струмі (DC провідність). За високих частот, вище критичної частоти (f_c), головну роль відіграє залежний від частоти другий член рівняння $\sigma_{ac}(\omega) \sim \omega$, який характеризує стрибкову провідність у неупорядкованому твердому стані (AC провідність). Значення f_c і параметрів A та s рівняння (1) залежать від температури і величини

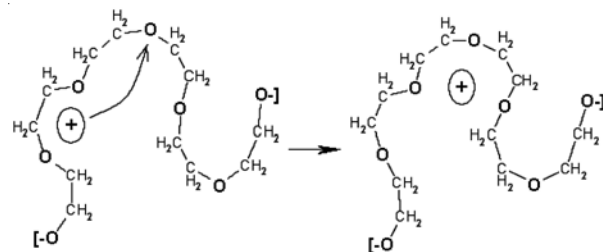


Рис. 4. Рух катіона літію вздовж полімерного ланцюга ДЕГ

Таблиця 2. Характеристики епоксидних полімерів з різним вмістом перхлорату літію

Вміст LiClO_4 , мас.ч.	ϵ' , 10^3 Гц (σ' , См/см) / (σ_{dc} , См/см)			
	60 °C	100 °C	160 °C	200 °C
0	36 $1,70 \cdot 10^{-7} / 1,52 \cdot 10^{-7}$	254 $1,40 \cdot 10^{-6} / 1,47 \cdot 10^{-6}$	3220 $8,10 \cdot 10^{-6} / 7,90 \cdot 10^{-6}$	6040 $1,30 \cdot 10^{-5} / 1,21 \cdot 10^{-5}$
5	68 $4,70 \cdot 10^{-7} / 5,10 \cdot 10^{-7}$	3140 $1,00 \cdot 10^{-5} / 1,01 \cdot 10^{-5}$	60800 $9,60 \cdot 10^{-5} / 9,85 \cdot 10^{-5}$	128000 $2,30 \cdot 10^{-4} / 2,30 \cdot 10^{-4}$
10	48 $6,96 \cdot 10^{-7} / 6,50 \cdot 10^{-7}$	2720 $1,97 \cdot 10^{-5} / 2,08 \cdot 10^{-5}$	208000 $3,20 \cdot 10^{-4} / 3,16 \cdot 10^{-4}$	680000 $9,97 \cdot 10^{-4} / 1,01 \cdot 10^{-3}$
20	33 $1,50 \cdot 10^{-7} / 1,48 \cdot 10^{-7}$	1650 $1,20 \cdot 10^{-5} / 1,17 \cdot 10^{-5}$	212000 $3,20 \cdot 10^{-4} / 3,26 \cdot 10^{-4}$	626000 $1,10 \cdot 10^{-3} / 1,17 \cdot 10^{-3}$

провідності системи [29].

В табл. 2 подані значення ϵ' на частоті 10^3 Гц, а також величини дійсної частини комплексної σ' для різних температур в усьому діапазоні вмісту літійової солі в епоксидному полімері, які відповідають плато на кривих і вважаються провідністю на постійному струмі.

При подальшому збільшенні температури (вище 40–60 °C) кількість вільних носіїв заряду – іонів Li^+ , що долають енергетичний бар'єр і переходять у провідний стан, зростає. Це приводить до появи ефекту блокування електродів, викликаного поляризацією просторового заряду, що проявляється в появі плато на ізотермах ϵ' за низьких частот і зменшенні значень дійсної частини комплексної σ' зліва від плато DC провідності. За високих частот цей ефект практично не проявляється через домінування процесу релаксації провідності [17].

Було також проведено аналіз частотних залежностей імпедансу досліджуваних систем від температури. На рис. 5а наведені ізотермічні залежності $Z''=f(Z')$ ($Z'=M''/(\omega C_0)$ – дійсна частина імпедансу; $Z''=M'/(\omega C_0)$ – уявна частина імпедансу, де M' і M'' – дійсна та уявна частини електричного модуля; C_0 – ємність

конденсатора комірки для діелектричних вимірювань без зразка у вакуумі) у подвійних логарифмічних координатах для системи ДЕГ із вмістом 5 мас.ч. LiClO_4 в температурному діапазоні від -60 до +200 °C. Видно, що характер ізотерм за температур нижче T_g відповідає характеру відкритого дифузійного імпедансу Варбурга (пряма лінійна залежність), який описує напівнескінченний дифузійний процес, і зумовлений «замороженістю» процесу переносу заряду в таких системах. При переході систем через T_g на ізотермах з'являється мінімум, який відповідає об'ємному опору матеріалу. Криві набувають вигляду кінцевого (закритого) дифузійного імпедансу Варбурга, який описує лінійний дифузійний процес, що відбувається в однорідному шарі кінцевої товщини, тобто процес переносу заряду крізь об'єм матеріалу систем «розморожується» [30].

Для розрахунків провідності на постійному струмі (σ_{dc}) будували діаграми Кола-Кола $Z''=f(Z')$ (на прикладі системи ДЕГ з 5 мас.ч. LiClO_4 за температури 30 °C – рис. 5б). В координатах Кола-Кола залежність $Z'' \sim Z'$ утворює чіткий мінімум за певного значення Z' . Значення провідності розраховували за співвідношенням:

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{R_{dc}} \frac{l}{S}, \quad (2)$$

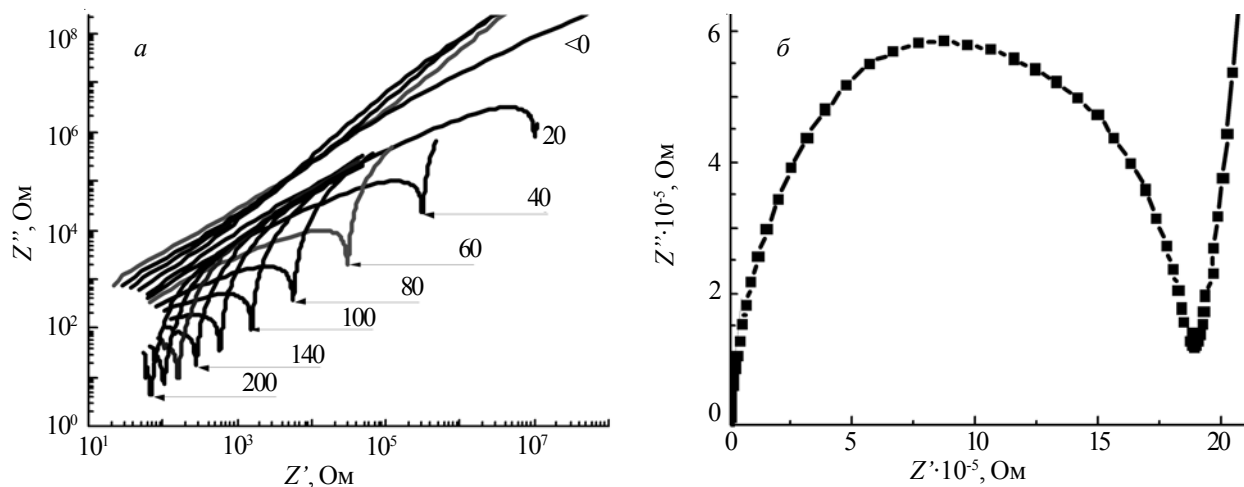


Рис. 5. Діаграми Z''/Z' для епоксидної системи з 5 мас.ч. LiClO_4 в температурному діапазоні від -60 до +200 °C у подвійних логарифмічних координатах (а) та координатах Кола-Кола за температури 30 °C (б)

де: R_{dc} – об’ємний опір матеріалу, Ом, що дорівнює значенню Z' на мінімумі кривої діаграми Кола-Кола; l – товщина зразка, см; S – площа зразка, см². Частина кривої справа від мінімуму відповідає поверхневим поляризаційним ефектам, які спостерігаються в низькочастотній області, а частина кривої зліва від мінімуму відповідає об’ємним поляризаційним ефектам у високочастотній області. Розраховані значення σ_{dc} подані в табл. 2. Ідентичність розрахованих значень σ_{dc} з імпедансного аналізу та значень σ' , визначених з плато на первинних експериментальних спектрах дійсної частини комплексної провідності, свідчить про коректність застосування цих типів аналізу для поведінки досліджуваних іонпровідних систем у широкому температурному і частотному діапазоні та справедливості визначених рівнів провідності систем.

Наведені дані свідчать, що іонпровідна система на основі ДЕГ–LiClO₄ становить інтерес як твердий полімерний електроліт, здатний функціонувати за високої температури (200 °С). За результатами ТГА втрата маси за цієї температури незначна, що вказує на його експлуатаційну придатність за високих температур. У той же час, за даними авторів [26], для полімерного електроліту на основі ПЕО з літєвою сіллю LiPF₆ спостерігається досить значна втрата маси (15 % для композиту ПЕО–20%LiPF₆).

Досягнутий за температури 200 °С високий рівень електропровідності ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ См/см) швидко зменшується при зниженні температури, провідність за температури 100 °С на два порядки нижча, ніж за 200 °С. Причиною цього, очевидно, є наявність координаційних зв’язків між іонами літію і макромолекулами ДЕГ, які знижують молекулярну рухливість полімерних ланцюгів і які більш стійкі за низьких температур. Це, в свою чергу, може приводити до зниження величини “decoupling index” – показника рухливості іона літію шляхом перескоку від одного атома кисню до іншого. Не виключено також утворення агрегатів іонних пар [5], за збільшеного вмісту (20 мас.ч.) LiClO₄ в епоксидному полімері, що призводить до зменшення кількості

вільних носіїв заряду у системах і, відповідно, до зменшення електропровідності та діелектричної проникності. Так, за температури 60 °С провідність ДЕГ з 20 мас.ч. LiClO₄ є на рівні чистого ДЕГ. Однак, цей ефект істотний тільки за температур до 100 °С, надалі, при підвищенні температури спостерігається швидке зростання електропровідності та діелектричної проникності за рахунок руйнування агрегатів, яке супроводжується вивільненням носіїв заряду – катіонів Li⁺. За температури 200 °С у зразку ДЕГ–20мас.ч.LiClO₄ досягаються максимальні значення $\sigma'=1,1 \cdot 10^{-3}$ См/см і $\epsilon''=6,3 \cdot 10^5$ (табл. 2).

Можливий шлях покращення провідності за низьких температур – введення вуглецевих нанотрубок у полімерну матрицю, які утворюють своєрідні “канали”, що полегшують транспорт іонів [18, 26]. У роботі [26] досягнутий такий самий рівень електропровідності ($\sim 10^{-3}$ См/см) за температури 50–100 °С за наявності 5 % вуглецевих нанотрубок. Інші типи нанонаповнювачів також дають позитивний ефект [5, 21]. У деяких випадках для покращення транспорту іонів літію в ПЕО вводять пластифікатори [26, 27].

Отже, синтез епоксидного полімеру за наявності перхлорату літію дав змогу отримати іонпровідний полімерний матеріал з високим рівнем іонної провідності ($\sim 10^{-3}$ См/см) і діелектричної проникності ($6 \cdot 10^5$) за підвищених температур (до 200 °С). Наявність етерного кисню в полімерному ланцюзі аліфатичного епоксиду ДЕГ надає йому структури, подібної до поліетиленоксиду, що забезпечує механізм переносу катіону літію за участі етерного кисню. На відміну від ПЕО, поліепоксид ДЕГ має високу термостійкість і становить інтерес як твердий полімерний електроліт, здатний функціонувати за високих температур.

Ця робота виконувалася в рамках проекту "Наноструктуровані мультифазні полімерні системи для електроактивних матеріалів" Цільової комплексної програми НАН України "Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій"

Література

1. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Левченко В.В., Червакова О.В., Матковська О.К., Свердліковська О.С. Електроактивні полімерні матеріали - К.: Альфа реклама, 2013. – 398 с.
2. Qi L., Dong S.J. // Chinese Chemical Letters. - 2007. - 18. - P. 185-188.
3. Pradhan D.K., Choudhary R.N.P., Samantaray B.K. // eXPRESS Polymer Letters – 2008. - 9, № 2. – P. 630-638.
4. Жуковский В.М., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Тютюнник А.П., Анимца И.Е. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2001. – 45, №4. – С. 35-43.
5. Лисенков Е.А., Кленко В.В. // Полімер. журн. – 2011. – 33, №4. – С.307-315.
6. Thakur A.K., Pradhan D.K., Samantaray B.K., Chaudhary R.N.P. // J. of Power Sourc. - 2006. - 159. - P. 272-276.
7. Гарньє Ф.Г. // Успехи физических наук. - 1989. - 157, №3. - С.513-527.
8. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потанов В.К., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Зуфман В.Ю. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. - Химия. - 2001. - 42, №2. - С. 325-331.
9. Chen Y., Kim H. // J. Power Sourc.- 2009.- 190.- P. 311-317.
10. Zhang H., Zhu B., Xu Y. // Solid State Ionics. - 2006.-

177. - P. 1123-1128.
11. Colicchio I., Wen F., Keul H., Simon U., Moller M. // J. Membr. Sci.- 2009.- 326.- P. 45-57.
12. Cui Z., Liu C., Lu T., Xing W. // J. Power Sourc.- 2007.- 167.- P. 94-99.
13. He R., Li Q., Xiao G., Bjerrum N.J. // J. Membr. Sci.- 2003.- 226.- P. 169-184.
14. Шевченко В.В., Клименко Н.С., Стрюцький О.В., Лисенков Е.А., Вортман М.Я., Рудаков В.М. // Укр. хим. журн. - 2011. - 77, №1. - С. 66-70.
15. Armand A.M., Chabagno J.M., Duclot M. // Second International Meeting on Solid Electrolytes, 20-22 sept. 1978: Book of extended abs. - St. Andrews, Scotland, 1978 - P. 43.
16. Кленко В.В., Жигір О.М. // Полімер. журн. - 2008. - 30, №3. - С. 246-250.
17. Фоменко А.А., Гуменна М.А., Клименко Н.С., Шевченко В.В., Кленко В.В. // Полімер. журн. - 2008. - 30, №4. - С. 319-323.
18. Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Давиденко В.В., Кленко В.В., Рехтета М.А., Куницький Ю.А., Шабельник І.М. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.- 2010.- 8, № 3.- С. 691-700.
19. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. - К.: Пед. преса, 2000. - 784 с., іл.
20. Wieczorek W., Raducha D., Zalewska A., Stevens J.R. // J. Phys. Chem. Part B. - 1998.- 102. - P. 8725-8731.
21. Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Кленко В.В. // Полімер. журн. - 2010. - 32, №3. - С. 223-228.
22. Gray F.M. Polymer Electrolytes. - London: Published Royle Society of Chemistry, 1997. - 176 p.
23. Torell L.M., Angell C.A. // Br. Polym. J. - 1988. -20. - P. 173-180.
24. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Шандрук М.І., Зінченко О.В., Лебедев Є.В., Voiteux G., Serghei A. // Полімер. журн. - 2013. - 35, №1. - С. 54-59.
25. Киселев Ю.М. Химия координационных соединений. - М.: Интеграл-Пресс, 2008. - 728 с.
26. Ibrahim S., Johan M.R. // Int. J. Electrochem. Sci.- 2012.- 7.- P. 2596 - 2615.
27. Johan M.R., Ting L.M. // Int. J. Electrochem. Sci.- 2011.- 6.- P. 4737 - 4748.
28. Kremer F., Schonhals A., Eds. Broadband dielectric spectroscopy. - Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.
29. Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M. // Composites: Part A.- 2003.- 34.- P. 1187-1198.
30. Першина К.Д., Каздобін К.О. Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів. - К.: Освіта України, 2012. - 224 с.

Надійшла до редакції 12 лютого 2014 р.

Ионпроводящая полимерная система на основе алифатической эпоксидной смолы и LiClO_4

Л.К. Матковская¹, М.В. Юрженко¹, Е.П. Мамуня¹, О.К. Матковская¹, Е.В. Лебедєв¹, G. Boiteux², A. Serghei²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres

UMR CNRS 5223, IMP@LYON1, France

Синтезирован ионпроводящий полимерный материал на основе эпоксидного алифатического олигомера – диглицидилового эфира полиэтиленгликоля (ДЭГ), отвержденного полиэтиленполиамином в присутствии перхлората лития (LiClO_4). Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и широкополосной диэлектрической спектроскопии изучено влияние содержания LiClO_4 на электрофизические свойства эпоксидного полимера. Наличие LiClO_4 влияет на структуру эпоксидного полимера, о чем свидетельствует повышение температуры стеклования при увеличении концентрации LiClO_4 вследствие образования координационного комплекса {эфирный кислород – катион лития – эфирный кислород}. Полученный полимерный материал имеет высокий уровень ионной проводимости (10^{-3} См/см) и диэлектрической проницаемости ($6 \cdot 10^5$) при повышенных температурах (до 200 °С). Наличие эфирного кислорода в полимерной цепи алифатического эпоксида ДЭГ придает ему структуру, подобную полиэтиленоксиду (ПЭО), что обеспечивает механизм переноса катиона лития с участием эфирного кислорода. В отличие от ПЭО, полиэпоксид ДЭГ обладает высокой термостойкостью, а системы ДЭГ– LiClO_4 представляют интерес как перспективные твердые полимерные электролиты, способные функционировать при высокой температуре.

Ключевые слова: ионпроводящий полимер, эпоксидная смола, перхлорат лития, температура стеклования, электропроводность, диэлектрическая проницаемость.

Ion-conductive polymer system based on aliphatic epoxy resin and LiClO_4

L.K. Matkovska¹, M.V. Iurzenko¹, Ye.P. Mamunya¹, O.K. Matkovska¹, E.V. Lebedev¹, G. Boiteux², A. Serghei²

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

²Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres

UMR CNRS 5223, IMP@LYON1, France

Ion-conductive polymer material based on epoxy oligomer of diglycide aliphatic ester of polyethylene glycol (DEG) was synthesized cured by polyethylenepolyamine and in the presence of lithium perchlorate (LiClO_4). The effect of LiClO_4 content on electrophysical properties of epoxy polymers has been studied by means of methods of the Differential scanning calorimetry (DSC) and the broadband dielectric spectroscopy (BDS). Perchlorate lithium affects on structure of the epoxy DEG as evidenced from a significant increase in the glass transition temperature with increasing concentration of LiClO_4 coordination complexes, as a result {ether oxygen - lithium cations - ether oxygen} formed. The obtained polymer material has high values of ionic conductivity σ (10^{-3} S/cm) and dielectric constant ϵ' ($6 \cdot 10^5$) at elevated temperatures (200 °C). The presence of ether oxygen in the chemical structure of DEG polymer chain that is similar to polyethylene oxide provides a transfer mechanism of the lithium cations with the ether oxygen. In contrast to PEO the polyepoxide DEG has high heat resistance, therefore DEG– LiClO_4 systems are of interest as perspective solid polymer electrolytes, which are able to work at high temperature.

Key words: ion-conductive polymer, epoxy resin, lithium perchlorate, glass transition temperature, electrical and dielectric characteristics.