

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.136.88+544.6.018.462+678.7
DOI: 10.35211/1990-5297-2023-12-283-54-61

*О. В. Завидов¹, И. Д. Иванов¹, В. В. Климов^{1, 2}, О. В. Коляганова¹, Е. В. Брюзгин¹
А. Н. Гайдадин¹, Н. В. Сидоренко¹, А. И. Богданов¹, А. В. Навроцкий¹, И. А. Новаков¹*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ГИДРИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

¹Волгоградский государственный технический университет
²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
E-mail: z0139@vk.com

В статье рассмотрено получение твердых полимерных электролитов на основе смеси поливинилиденфторида и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука с бис(трифторсульфонил)имидом лития, приготовленных методом полива из раствора. Пленки охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Изучено влияние состава полимерной смеси на ионную проводимость электролитов. По данным импедансной спектроскопии установлено, что с увеличением содержания гидрированного бутадиен-нитрильного каучука до 50 масс. % в смесевой полимерной матрице повышается ионная проводимость твердых полимерных электролитов от 10^{-5} до 10^{-4} См/см при комнатной температуре.

Ключевые слова: твердые полимерные электролиты, поливинилиденфторид, сополимер бутадиена и нитрила акриловой кислоты, ионная проводимость.

Литий-ионный аккумулятор (ЛИА) – широко применимое электрохимическое устройство для хранения энергии, использующее обратимое восстановление катионов лития. По сравнению с другими технологиями перезаряжаемых аккумуляторов, литий-ионные батареи обладают высокой плотностью энергии, низким саморазрядом и отсутствием эффекта памяти, в отличие от систем, использующих в своей основе никель или цинк. Однако в качестве электролита в таких устройствах применяют растворы солей в органических апротонных растворителях, приводящих к повышению пожарной опасности и снижению эффективности ЛИА со временем использования [1].

Для решения данной проблемы возможно использование твердых электролитов на основе оксидов [2], серы [3] или полимеров, не со-

держащих растворителей. Однако использование твердых электролитов на основе неорганических материалов ограничено ввиду сложности их получения и эффективной работы, в ряде случаев, только при температурах более 150 °С. Поэтому актуальной областью исследования является создание твердых полимерных электролитов (ТПЭ) на основе полимеров, обеспечивающих диссоциацию солей лития и их ионный транспорт за счет сегментальной подвижности полимера [4; 5]. Стоит отметить, что для достижения подобных результатов полимерная матрица должна обладать рядом специфических характеристик: наличие электроотрицательных групп, способных координировать ионы лития; низкой температуры стеклования и низкой степени кристалличности [6].

Внимание исследователей привлекало большое количество полимеров, таких как полиэтиленоксид, полиметилметакрилат, поливинилиденфторид, полиакрилонитрил и других [4; 7; 8], позволяющих получать ТПЭ. Однако основной проблемой твердых полимерных электролитов является низкая ионная проводимость при комнатной температуре на уровне 10^{-7} – 10^{-6} См/см [9]. Известны подходы, направленные на решение данной проблемы: создание композиционных материалов с добавлением неорганических наполнителей [10], добавки пластификаторов и ионных жидкостей [11–14], использование сополимеров и блок-сополимеров с различными функциональными группами [15] или использование смесей полимеров [16; 17]. Например, коллективу авторов [18] удалось достичь ионной проводимости до 10^{-3} См/см с использованием в качестве полимерной матрицы пластифицированной пропиленкарбонатом смеси полиэтиленоксида, поливинилиденфторида и соли LiClO_4 . Наличие в этом составе значительного количества пластификатора приводит к проблемам, присущим жидким электролитам, и наблюдаются побочные реакции с образованием нерастворимых солей, приводящих к снижению характеристик электрохимической ячейки и активному росту в ней дендритов лития. Наиболее перспективным методом является использование смесей полимеров, которые за счет синергетического эффекта функциональных групп и особенностей совместимости могут обеспечивать формирование специфической структуры с увеличенным содержанием одного из полимеров или соли лития, обеспечивающих достижение высоких проводящих свойств [19]. Например, коллективу авторов [20] за счет использования полимерной матрицы на основе смеси полипропиленкарбоната и полиметилметакрилата удалось достигнуть увеличение ионной проводимости ($1,44 \times 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре) по сравнению с ТПЭ на основе монополимерных систем.

В исследованиях часто применяется поливинилиденфторид (ПВДФ), благодаря наличию электроотрицательных групп, высокой инертности и низкой диэлектрической проницаемости являющимся одним из перспективных полимеров для создания ТПЭ, однако наличие кристаллической фазы негативно сказывается на ионной проводимости [21]. Также можно отметить применение полимеров, содержащих электроотрицательную нитрильную группу, способную к эффективному комплексообразованию с ионами лития.

Одним из очевидных представителей данного класса полимеров является инертный, полностью аморфный, с гибкой макромолекулярной цепью, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук (ГБНК) [22]. Поэтому в данной работе в качестве полимеросновы для ТПЭ использовали смесевую систему на основе ПВДФ и ГБНК, имеющих в составе фторированные и нитрильные группы, способные координировать ионы лития. Следовательно, необходимо изучить влияние полимеров в смесевой полимерной матрице на формирование специфической микроструктуры, значение степени кристалличности и ионную проводимость ТПЭ. Необходимо отметить, что подобные системы ранее не были описаны в научной литературе в контексте электролитов для литий-ионных источников тока. Таким образом, целью данной работы является изучение особенностей формирования твердых полимерных электролитов на основе смесевой полимерной матрицы поливинилиденфторида и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука и их ионной проводимости.

Экспериментальная часть

Материалы. В настоящем исследовании использовали: поливинилиденфторид (Solvey Solef 5130), гидрированный бутадиен-нитрильный каучук Zetpol Z2020L (Zeon) и соль бис(трифторметансульфонил)имид лития LiTFSI (Os-sila). Растворители: диметилформамид (ДМФ, Экос-1, ХЧ), тетрагидрофуран (ТГФ, Экос-1, ХЧ).

Получение твердых полимерных электролитов. Растворы полимеров с концентрацией 10 масс. % и соли LiTFSI готовили в смесевом растворителе ДМФ:ТГФ с объемным соотношением 7:3. Рецептуры полимерных смесей представлены в таблице, для гомогенизации растворы перемешивали при 70 °С в течение 24 часов, затем отливали на стекло. Пленки сушили в термощкафу при 70 °С в течение 24 часов, затем один час при 140 °С при пониженном давлении.

Составы исследуемых полимерных электролитов

№	Содержание, масс. %		
	ПВДФ	ГБНК	LiTFSI
1	50	0	50
2	37,5	12,5	50
3	25	25	50
4	12,5	37,5	50
5	0	50	50

Оценку совместимости полимеров проводили по значениям энергии Гиббса, рассчитанным по формуле (1):

$$\Delta G_{\text{см}} = RT \left(\frac{\varphi_1 \cdot \ln \varphi_1}{v_1 \cdot x_1} + \frac{\varphi_2 \cdot \ln \varphi_2}{v_2 \cdot x_2} \right) + (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \cdot \varphi_2, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура смеси; v_1 и v_2 – мольные объемы $\text{м}^3/\text{моль}$; x_1 и x_2 – степени полимеризации; δ_1 и δ_2 – параметры растворимости, $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$; φ_1 и φ_2 – объемные доли полимеров в смеси.

Морфологию исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Versa 3D (FEI, США), оснащенного энергодисперсионным (ЕДС) микроанализатором EDAX Apollo X в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере от 10 до 80 Па, ускоряющем напряжении от 15 до 20 кВ, токе пучка от 13 пА до 4 нА.

Кривые ДСК получены с использованием Netzsch DSC F1 Phoenix при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере азота в диапазоне температур от -60°C до $+200^\circ\text{C}$.

Инфракрасные спектры с поверхности образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 фирмы SIMEX (Россия) в диапазоне от 450 до 4000 см^{-1} с использованием методов однократного нарушенного полного внутреннего отражения и зеркально-диффузного отражения на универсальной приставке НПВО-ЗДО с элементом из селенида цинка и вкладышем ЗДО.

Рентгено-структурный анализ проводили на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE ECO (Германия) в медном K_α -излучении с Ni фильтром. Идентификацию фаз осуществляли с помощью программы «DIFRACT EVA», использующей лицензионную базу данных ICDD PDF-2.

Анализ ионной проводимости твердых полимерных электролитов на основе смесевых полимерных композиций проводили методом

импедансной спектроскопии с помощью потенциостата/гальваностата Smart Stat PS-50 (Россия), оснащенного модулем измерения импеданса FRA2. Для определения проводимости образцы помещали в ячейку между двумя электродами из нержавеющей стали, затем проводили измерения при частотах сканирования от 10 Гц до 1 МГц в диапазоне температур от 25 до 80°C . Ионную проводимость σ рассчитывали по формуле (2):

$$\sigma = \frac{l}{S \times R_b}, \quad (2)$$

где l – толщина (см); S – площадь поперечного сечения образца (см^2); R_b – объемное удельное сопротивление (Ом). Известно, при низких частотах имеется достаточно времени для накопления зарядов на границах раздела фаз, что приводит к большим кажущимся значениям сопротивления [23], в связи с этим расчет ведется только для 10 кГц.

Обсуждение результатов

Важным фактором для твердых полимерных электролитов считается получение однородной фазы композиции при смешении в области между температурами стеклования и деструкции. Из рис. 1 видно, что для всех составов в температурном интервале от -20 до $+200^\circ\text{C}$ изменение термодинамического потенциала системы отрицательно. Это позволяет сделать вывод, что полимерная смесь на основе поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом является совместимой, при этом для смеси с соотношением полимеров 1:1 наблюдается наименьшее значение энергии Гиббса.

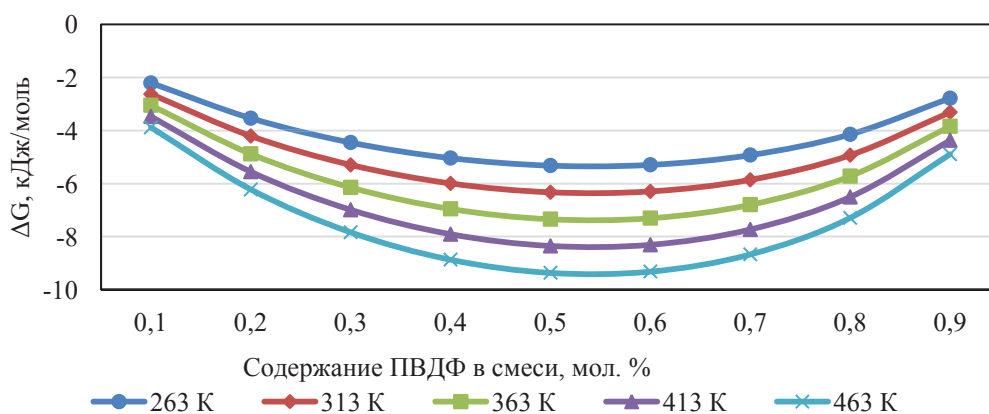


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса в зависимости от соотношения полимеров при различных температурах

Твердые полимерные электролиты на основе смесевых полимерных матриц представляют собой сложные композиционные материалы. Важным аспектом при изучении подобных ТПЭ является изучение формирования морфологических особенностей получаемых полимерных пленок. Из рис. 2 видно, что для образца ПВДФ:ГБНК без добавления соли характерно формирование однородной структуры, подтверждающей хорошую совместимость данной по-

лимерной пары. Однако введение соли LiTFSI в состав смесевой композиции приводит к заметным изменениям в микроструктуре. Наблюдается образование отдельных фаз полимеров с межфазной границей, состоящей из полимерной смеси в различных соотношениях и обеспечивающей формирование областей с повышенной концентрацией вводимой соли лития, что может привести к повышению ионной проводимости твердых полимерных электролитов.

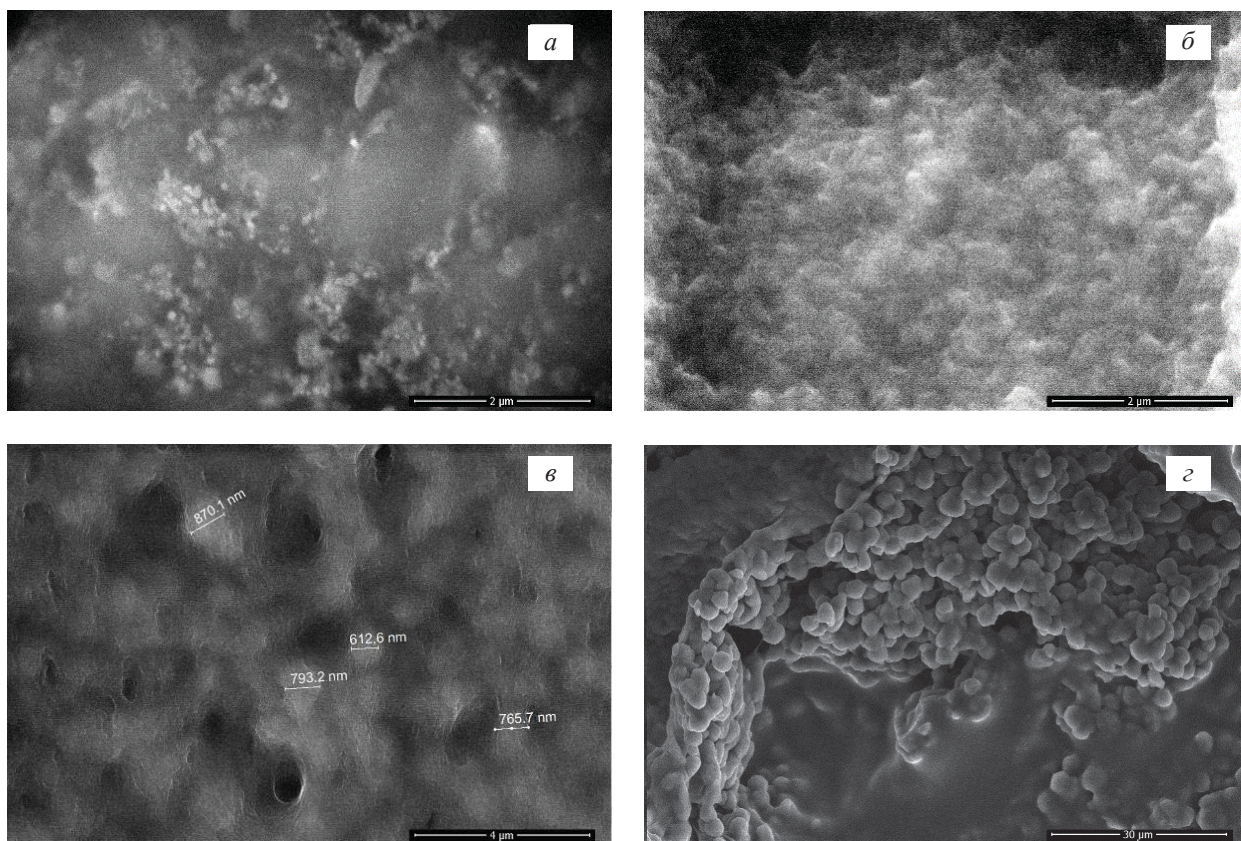


Рис. 2. СЭМ изображение поверхности полимерных пленок и твердых полимерных электролитов следующих составов:
 а – ПВДФ без соли; б – ПВДФ с 50 масс. % LiTFSI; в – ПВДФ:ГБНК в соотношении 1:1 без соли;
 г – ПВДФ:ГБНК в соотношении 1:1 с 50 масс. % LiTFSI

На рис. 3 представлены данные ИК-Фурье-спектроскопии твердых полимерных электролитов в области от 450 до 4000 см^{-1} . В спектрах полимерных пленок на основе смеси полимеров без добавления соли (рис. 3а) характерны пики 2853 см^{-1} и 2921 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям С-Н связей метиленовой и метильной групп. В спектре наблюдаются характерные сигналы нитрильной группы (2235 см^{-1}) гидрированного бутадиен нитрильного каучука и фторированных заместителей (1178 см^{-1}) поливинилиденфторида. При добав-

лении LiTFSI в состав композиции интенсивность пика С-Ф возрастает и появляются новые пики (1052 см^{-1} и 1382 см^{-1}), соответствующие колебаниям сульфогрупп аниона. При добавлении соли в состав композиции наблюдается изменение интенсивности и характера пиков, относящихся к нитрильной группе и фторированных заместителей ПВДФ, что косвенно может свидетельствовать о высокой эффективной диссоциации соли и взаимодействии ионов лития с функциональными группами полимерной матрицы [24].

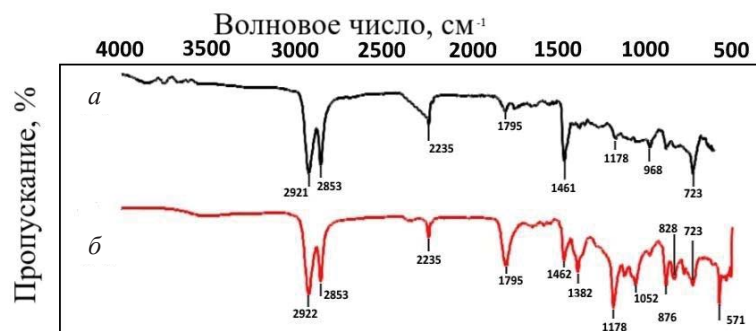


Рис. 3. ИК-Фурье спектры полимерных пленок следующих составов:
 а – ПВДФ:ГБНК в соотношении 1:1 без соли и б – ПВДФ:ГБНК в соотношении 1:1 с 50 масс. % LiTFSI

Интересным аспектом является изучение влияния состава полимерной матрицы и добавки соли лития на степень кристалличности получаемых пленочных материалов. Как известно, кристаллические области являются значительным препятствием для диффузии и накопления ионов лития, чем снижают ионную проводимость [25], однако сохранение небольшой степени кристалличности может положительно влиять на прочностные характеристики ТПЭ и формирование аморфных участков с повышенным содержанием ионов лития. ГБНК является аморфным полимером, а ПВДФ – частично кристаллическим. По результатам рентгено-структурного анализа установлено, что для исходного материала ПВДФ характерны три рефлекса 20° , 26° и 39° , соответствующие его кристаллической структуре и степени кристалличности 50 %, а при формировании пленочного материала без соли на его основе по растворной технологии этот показатель снижается

до 15 % и отсутствие рефлекса 26° . Для пленки ПВДФ:ГБНК с содержанием ПВДФ 50 масс. % характерно еще большее снижение кристалличности системы до 8 %. Важно отметить полное отсутствие собственных рефлексов соли лития в кристаллическом состоянии на дифрактограммах исследованных пленок с ее добавлением в количестве 50 масс. %, что косвенно подтверждает диссоциацию на ионы и координацию с электроотрицательными группами полимера.

По данным, полученным методом ДСК, для смеси ПВДФ:ГБНК без соли прослеживается одна температура стеклования ($-26,7^\circ\text{C}$) характерная для ГБНК и одна температура плавления ($+165,4^\circ\text{C}$) характерная для ПВДФ, а добавление соли приводит к дрейфу этих показателей к более низким значениям ($-39,7^\circ\text{C}$ и $+146,9^\circ\text{C}$), что подтверждает взаимодействие между функциональными группами полимерной матрицы с ионами лития.

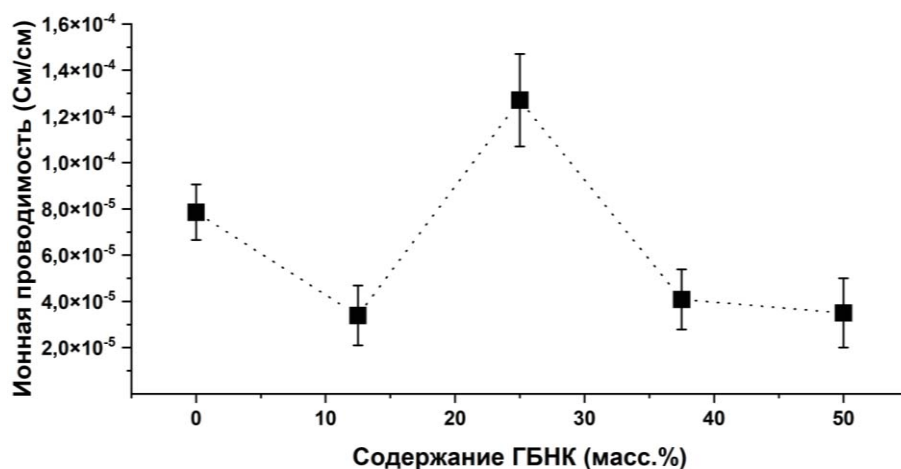


Рис. 4. Влияние содержания ГБНК в составе твердого полимерного электролита на ионную проводимость при содержании соли LiTFSI 50 масс. % и температуре 25°C

Для твердых полимерных электролитов измеряли ионную проводимость в зависимости от состава смесевой полимерной матрицы при одинаковом количестве введенной соли лития. Из рис. 4 видно, что твердые полимерные электролиты на основе гомополимеров характеризуются невысокой ионной проводимостью от 4×10^{-5} до 8×10^{-5} См/см при комнатной температуре. Однако для композиции ПВДФ:ГБНК в соотношении 1:1 наблюдается увеличение ионной проводимости до $1,3 \times 10^{-4}$ См/см, что может быть связано с синергетическим действием данной пары полимеров, обусловленным комбинацией нитрильных и фтор групп, способных координировать ионы лития, и особенностями формирования микроструктуры полимерной пленки в присутствии соли лития.

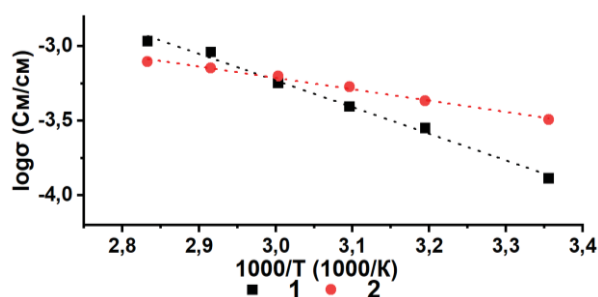


Рис. 5. Обратная температурная зависимость ионной проводимости твердых полимерных электролитов, наполненных LiTFSI (50 масс. %) в диапазоне от 25 до 80 °С: 1 – ПВДФ; 2 – ПВДФ:ГБНК с соотношением полимеров 1:1

Для подобных систем характерна значительная зависимость ионной проводимости от температуры. Из рис. 5 видно, что эта зависимость носит линейный характер и подчиняется закону Аррениуса. Для обоих составов ТПЭ наблюдается увеличение ионной проводимости во всем рассматриваемом температурном интервале, связанное с ростом сегментальной подвижности полимерных цепей и увеличением подвижности ионов, и при 80 °С она составляет порядка 1×10^{-3} См/см. Расчет энергии активации показывает, что для системы на основе ПВДФ характерное значение составляет 37 кДж/моль и согласуется с литературными данными [26], а использование смесевой полимерной матрицы обеспечивает значительное снижение энергии активации до 14 кДж/моль.

Выводы

Таким образом, на основе поливинилиденфторида и гидрированного бутadiен-нитрильного каучука с литий бис(трифторметансульфонил)имидом получены твердые полимерные

электролиты с высокой ионной проводимостью до 1×10^{-4} См/см при комнатной температуре. Введение ГБНК в состав полимерной матрицы на основе ПВДФ обеспечивает формирование особой микроструктуры, характеризующейся микрофазовым разделением, снижением степени кристалличности и увеличением ионной проводимости ТПЭ. Лучший эффект наблюдается для полимерного электролита с соотношением ГБНК:ПВДФ, равном 1:1, с ионной проводимостью до $0,8 \times 10^{-3}$ См/см при 80 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Singh, S. K., Dutta D., Singh R.K. Polymer Batteries // Polymers in Energy Conversion and Storage. Boca Raton: CRC Press, 2022. P. 197–216.
2. Hussain, S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte // Energy Transitions. 2020. Vol. 4, № 2. P. 113–126.
3. Chen, S. et al. Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application // Energy Storage Materials. 2018. Vol. 14. P. 58–74.
4. Yao, P. et al. Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries // Frontiers in Chemistry. 2019. Vol. 7.
5. Chen, A. et al. Manufacturing Strategies for Solid Electrolyte in Batteries // Frontiers in Energy Research. 2020. Vol. 8.
6. Mindemark, J. et al. Beyond PEO—Alternative host materials for Li + -conducting solid polymer electrolytes // Progress in Polymer Science. 2018. Vol. 81. P. 114–143.
7. Sekhon, S. S. Conductivity behaviour of polymer gel electrolytes: Role of polymer // Bulletin of Materials Science. 2003. Vol. 26, № 3. P. 321–328.
8. Zhou, D. et al. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects // Chem. 2019. Vol. 5, № 9. P. 2326–2352.
9. Xu, R. et al. Room Temperature Halide-Eutectic Solid Electrolytes with Viscous Feature and Ultrahigh Ionic Conductivity // Advanced Science. 2022. Vol. 9, № 35.
10. Yang, X. et al. The Critical Role of Fillers in Composite Polymer Electrolytes for Lithium Battery // Nano-Micro Letters. 2023. Vol. 15, № 1. P. 74.
11. Ma, Q. et al. New oligoether plasticizers for poly(ethylene oxide)-based solid polymer electrolytes // Ionics. 2019. Vol. 25, № 4. P. 1633–1643.
12. Hirankumar, G., Mehta N. Effect of incorporation of different plasticizers on structural and ion transport properties of PVA-LiClO4 based electrolytes // Heliyon. 2018. Vol. 4, № 12. P. e00992.
13. Yusuf, S. N. F., Yahya R., Arof A.K. Ionic Liquid Enhancement of Polymer Electrolyte Conductivity and their Effects on the Performance of Electrochemical Devices // Progress and Developments in Ionic Liquids. InTech, 2017.
14. M. L. L. Rathnayake, R., S. Perera K., P. Vidanapathirana K. Past, present and future of ionic liquid based polymer electrolytes // AIMS Energy. 2020. Vol. 8, № 2. P. 231–251.
15. Villaluenga, I. et al. Negative Stefan-Maxwell Diffusion Coefficients and Complete Electrochemical Transport Characterization of Homopolymer and Block Copolymer

Electrolytes // Journal of The Electrochemical Society. 2018. Vol. 165, № 11. P. A2766–A2773.

16. Yazie, N. et al. Development of polymer blend electrolytes for battery systems: recent progress, challenges, and future outlook // Materials for Renewable and Sustainable Energy. 2023. Vol. 12, № 2. P. 73–94.

17. Mallaiah, Y. et al. Impact of polymer blending on ionic conduction mechanism and dielectric properties of sodium based PEO-PVdF solid polymer electrolyte systems // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2021. Vol. 155. P. 110096.

18. Xi, J. et al. PVDF–PEO blends based microporous polymer electrolyte: Effect of PEO on pore configurations and ionic conductivity // Journal of Power Sources. 2006. Vol. 157, № 1. P. 501–506.

19. Blatt, M. P., Hallinan D.T. Polymer Blend Electrolytes for Batteries and Beyond // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2021. Vol. 60, № 48. P. 17303–17327.

20. Sashmitha, K., Rani M.U. Physical, mechanical, morphological and electrochemical performance of poly (propylene carbonate) based blend polymer electrolyte // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2023. Vol. 34, № 9. P. 850.

21. Dallaev, R. et al. Brief Review of PVDF Properties and Applications Potential // Polymers. 2022. Vol. 14, № 22. P. 4793.

22. Verdier, N. et al. Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithium-ion battery electrodes // Journal of Power Sources. 2019. Vol. 440. P. 227111.

23. Jeevahan, J. et al. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges // Journal of Coatings Technology and Research. Springer US, 2018. Vol. 15, № 2. P. 231–250.

24. Abdulwahid, R. T., Aziz S.B., Kadir M.F.Z. Insights into ion transport in biodegradable solid polymer blend electrolyte based on FTIR analysis and circuit design // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2022. Vol. 167. P. 110774.

25. St-Onge, V. et al. Reducing crystallinity in solid polymer electrolytes for lithium-metal batteries via statistical copolymerization // Communications Materials. 2021. Vol. 2, № 1. P. 83.

26. Yadav, P. et al. Improved Performance of Solid Polymer Electrolyte for Lithium-Metal Batteries via Hot Press Rolling // Polymers. 2022. Vol. 14, № 3. P. 363.

7. Sekhon, S. S. Conductivity behaviour of polymer gel electrolytes: Role of polymer // Bulletin of Materials Science. 2003. Vol. 26, № 3. P. 321–328.

8. Zhou, D. et al. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects // Chem. 2019. Vol. 5, № 9. P. 2326–2352.

9. Xu, R. et al. Room Temperature Halide-Eutectic Solid Electrolytes with Viscous Feature and Ultrahigh Ionic Conductivity // Advanced Science. 2022. Vol. 9, № 35.

10. Yang, X. et al. The Critical Role of Fillers in Composite Polymer Electrolytes for Lithium Battery // Nano-Micro Letters. 2023. Vol. 15, № 1. P. 74.

11. Ma, Q. et al. New oligoether plasticizers for poly(ethylene oxide)-based solid polymer electrolytes // Ionics. 2019. Vol. 25, № 4. P. 1633–1643.

12. Hirankumar, G., Mehta N. Effect of incorporation of different plasticizers on structural and ion transport properties of PVA–LiClO₄ based electrolytes // Heliyon. 2018. Vol. 4, № 12. P. e00992.

13. Yusuf, S. N. F., Yahya R., Arof A.K. Ionic Liquid Enhancement of Polymer Electrolyte Conductivity and their Effects on the Performance of Electrochemical Devices // Progress and Developments in Ionic Liquids. InTech, 2017.

14. M. L. L. Rathnayake, R., S. Perera K., P. Vidanapathirana K. Past, present and future of ionic liquid based polymer electrolytes // AIMS Energy. 2020. Vol. 8, № 2. P. 231–251.

15. Villaluenga, I. et al. Negative Stefan-Maxwell Diffusion Coefficients and Complete Electrochemical Transport Characterization of Homopolymer and Block Copolymer Electrolytes // Journal of The Electrochemical Society. 2018. Vol. 165, № 11. P. A2766–A2773.

16. Yazie, N. et al. Development of polymer blend electrolytes for battery systems: recent progress, challenges, and future outlook // Materials for Renewable and Sustainable Energy. 2023. Vol. 12, № 2. P. 73–94.

17. Mallaiah, Y. et al. Impact of polymer blending on ionic conduction mechanism and dielectric properties of sodium based PEO-PVdF solid polymer electrolyte systems // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2021. Vol. 155. P. 110096.

18. Xi, J. et al. PVDF–PEO blends based microporous polymer electrolyte: Effect of PEO on pore configurations and ionic conductivity // Journal of Power Sources. 2006. Vol. 157, № 1. P. 501–506.

19. Blatt, M. P., Hallinan D.T. Polymer Blend Electrolytes for Batteries and Beyond // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2021. Vol. 60, № 48. P. 17303–17327.

20. Sashmitha, K., Rani M.U. Physical, mechanical, morphological and electrochemical performance of poly (propylene carbonate) based blend polymer electrolyte // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2023. Vol. 34, № 9. P. 850.

21. Dallaev, R. et al. Brief Review of PVDF Properties and Applications Potential // Polymers. 2022. Vol. 14, № 22. P. 4793.

22. Verdier, N. et al. Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithium-ion battery electrodes // Journal of Power Sources. 2019. Vol. 440. P. 227111.

23. Jeevahan, J. et al. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges // Journal of Coatings Technology and Research. Springer US, 2018. Vol. 15, № 2. P. 231–250.

24. Abdulwahid, R. T., Aziz S.B., Kadir M.F.Z. Insights into ion transport in biodegradable solid polymer blend

REFERENCES

1. Singh, S. K., Dutta D., Singh R. K. Polymer Batteries // Polymers in Energy Conversion and Storage. Boca Raton: CRC Press, 2022. P. 197–216.

2. Hussain, S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte // Energy Transitions. 2020. Vol. 4, № 2. P. 113–126.

3. Chen, S. et al. Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application // Energy Storage Materials. 2018. Vol. 14. P. 58–74.

4. Yao, P. et al. Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries // Frontiers in Chemistry. 2019. Vol. 7.

5. Chen, A. et al. Manufacturing Strategies for Solid Electrolyte in Batteries // Frontiers in Energy Research. 2020. Vol. 8.

6. Mindemark, J. et al. Beyond PEO—Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes // Progress in Polymer Science. 2018. Vol. 81. P. 114–143.

electrolyte based on FTIR analysis and circuit design // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2022. Vol. 167. P. 110774.

25. *St-Onge, V.* et al. Reducing crystallinity in solid polymer electrolytes for lithium-metal batteries via statistical

copolymerization // Communications Materials. 2021. Vol. 2, № 1. P. 83.

26. *Yadav, P.* et al. Improved Performance of Solid Polymer Electrolyte for Lithium-Metal Batteries via Hot Press Rolling // Polymers. 2022. Vol. 14, № 3. P. 363.

*O. V. Zavidov¹, I. D. Ivanov¹, V. V. Klimov^{1,2}, O. V. Kolyaganova¹, E. V. Bryuzgin¹
A. N. Gaidadin¹, N. V. Sidorenko¹, A. I. Bogdanov¹, A. V. Navrotsky¹, I. A. Novakov¹*

**STUDY OF SOLID ELECTROLYTES BASED
ON POLYMER BLENDS OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE
AND HYDROGENATED BUTADIENE-NITRILE RUBBER**

¹Volgograd State Technical University

²Moscow State University

Abstract. The paper discusses the preparation of solid polymer electrolytes based on a blend of polyvinylidene fluoride and hydrogenated butadiene-nitrile rubber with lithium bis(trifluorosulfonyl)imide prepared by solution casting technique. The films were characterized by X-ray diffraction analysis, FTIR spectroscopy, scanning electron microscopy, and differential scanning calorimetry. The influence of the polymer blend composition on the ionic conductivity of electrolytes was studied. According to the impedance spectroscopy data, it was found that the ionic conductivity of solid polymer electrolytes increases from 10^{-5} to 10^{-4} S/cm at room temperature with increasing the content of hydrogenated butadiene-nitrile rubber up to 50 wt. % in the polymer blend matrix.

Keywords: solid polymer electrolytes, polyvinylidene fluoride, copolymer of butadiene and acrylic acid nitrile, ionic conductivity.