

УДК 544.6.018.47-036.5

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-12-295-101-109

*И. Д. Иванов¹, А. Н. Гайдадин¹, В. В. Климов¹
А. В. Навроцкий¹, А. Н. Бушуев², И. В. Толстобров²*

ИЗУЧЕНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПВДФ И ГБНК

¹Волгоградский государственный технический университет

²Вятский государственный университет

E-mail: iliu2000@inbox.ru

В статье исследуются способы повышения ионной проводимости твердых полимерных электролитов на основе смеси полимеров поливинилиденфторида и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука с бис(трифторсульфонил)имидом лития, приготовленных методом полива из раствора. Изучено влияние состава полимерной матрицы, молекулярной массы полимеров и количества остаточного растворителя на ионную проводимость электролитов.

Ключевые слова: твердые полимерные электролиты, поливинилиденфторид, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, молекулярная масса, ионная проводимость

Практика широкого применения литий-ионных аккумуляторов выявила целый ряд присущих им проблем, связанных с типом используемых электролитов. Жидкие и гелевые электролиты обладают высокой пожаро- и взрывоопасностью, узким температурным диапазоном эксплуатации, склонны к росту дендритов лития. Все эти факторы приводят к уменьшению емкости и увеличивают шанс короткого замыкания аккумулятора [1]. В результате более перспективными становятся твердые полимерные электролиты (ТПЭ), особенность агрегатного состояния которых позволяет снизить содержание органического растворителя и преодолеть указанные недостатки.

Механизм работы ТПЭ связан с сольватацией ионов соли лития под действием функциональных групп полимера, являющегося матрицей электролита [2]. Для изготовления композиций необходимо использовать полимеры, имеющие в составе макромолекулы полярные электроотрицательные группы [3], способствующие диссоциации соли (генератор ионов) и дальнейшей сольватации ионов. В этом случае полимерная матрица выступает в качестве среды миграции ионов между электродами аккумулятора. Важным критерием выбора полимера является степень его кристалличности, снижение которой способствует повышению подвижности ионов соли в матрице ТПЭ [3].

Широкое применение при создании ТПЭ получил полиэтиленоксид (ПЭО), макромолекула которого в значительной степени соответствует определенным выше критериям. Он фактически является первым используемым для

получения электролитов полимером и достаточно хорошо изучен [4]. Характерным недостатком электролитов на основе ПЭО является высокая степень кристалличности, что привело к расширению сферы поиска полимерных материалов.

Альтернативным и, на взгляд авторов, более перспективным полимером для создания эффективных аккумуляторов является поливинилиденфторид (ПВДФ), который уже привлек внимание исследователей [5–10]. Благодаря строению макромолекулы его относительная диэлектрическая проницаемость (8,3) выше, чем у ПЭО (5), что, по мнению авторов [5], в большей степени способствует диссоциации ионов лития. Дополнительными преимуществами ПВДФ являются механическая прочность, широкое окно стабильности, высокая термическая и электрохимическая стабильность, негорючесть [6]. Полимерные электролиты на основе ПВДФ и его сополимеров достигают ионной проводимости в 10^{-4} См/см [7–10], уступая жидким и гелеобразным электролитам аналогам.

Регулирование проводимости возможно за счет использования сополимеров в качестве матрицы ТПЭ. В большинстве случаев, это эластомерные материалы, включающие сомономер близкой [13] или существенно различающейся природы [14–16]. К ним относятся сополимеры винилиденфторида и гексафторпропилена (ПВДФ-ГПФ) [13], бутадиен-нитрильные (БНК) сополимеры и их гидрированные аналоги (ГБНК) [14]. Авторы [15] на основе ГБНК получили электролит с ионной проводимостью в $4,4 \times 10^{-5}$ См/см, а по данным [16] значение

проводимости может достигать 10^{-4} См/см. Несмотря на уже известные факты использования сополимеров, их применение для создания ТПЭ, на взгляд авторов, требует дополнительного рассмотрения.

Перспективный способ повышения ионной проводимости ТПЭ связан с использованием композиций, включающих два полимера. Установлено, что для смеси ПВДФ и поливинилпирролидона (ПВП) ионная проводимость достигает $7,19 \times 10^{-4}$ См/см [11], а смесь ПВДФ с ПММА позволяет создать электролит с ионной проводимостью в $1,21 \times 10^{-3}$ См/см [12]. Как правило, матрицы для ТПЭ создаются с использованием двух гомополимеров. Применение комбинации гомополимер-сополимер или двух сополимеров одновременно пока остается за пределами внимания исследователей, хотя сополимеры нашли использование в качестве связующего при изготовлении электродов [17; 19; 20] для аккумуляторов.

На ионную проводимость ТПЭ оказывает влияние не только строение макромолекулы полимера, но и его молекулярная масса. Так, зависимость проводимости от молекулярной массы была показана на примере ПЭО [17; 18], хотя для остальных полимеров подробно не изучалась.

Создание твердых полимерных электролитов, как правило, осуществляется методом полива из растворов с последующим формированием пленки [21]. В этом случае [22] следует ожидать влияние содержания остаточного растворителя на ионную проводимость ТПЭ. В работах [23; 24] высказывается предположение о вкладе растворителя в сольватацию ионов за счет создания комплекса «ион лития-растворитель» с последующей его миграцией в матрице полимера. Однако подробная оценка влияния содержания остаточного растворителя требует дополнительного изучения.

Таким образом, тенденции развития ТПЭ позволяют сформировать цель данной работы, которая связана с изучением ионной проводимости композиций на основе поливинилиденфторида и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука, оценкой влияния молекулярной массы поливинилиденфторида и содержания остаточного растворителя в матрице на ионную проводимость твердых полимерных электролитов.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовался ПВДФ марки Solef 5130 (Solvey, Бельгия) с молеку-

лярной массой 1 000 000 а. е. м; опытные образцы, синтезированные в Вятском государственном университете: ПВДФ-7 (70 000 а. е. м.) и ПВДФ-3 (30 000 а. е. м.). Использовался гидрированный бутадиен-нитрильный каучук Z2020L (Zeon, Япония). В качестве источника ионов лития выступала соль бис(трифторметансульфонил)имид лития LiTFSI (Ossila, Великобритания). Для приготовления растворов использовали диметилформамид (ДМФ, ГОСТ 20289-74) и тетрагидрофуран (ТГФ, ТУ 2631-125-44493179-08).

Твердые полимерные электролиты получали раствором методом в следующей последовательности. Готовились растворы на основе одного или смеси полимеров и соли лития в массовом соотношении 1:1, совокупная концентрация растворяемых веществ составляла 20 масс. %. Для приготовления раствора использовался смесевой растворитель ДМФ:ТГФ в объемном соотношении 1:1. Полученные растворы перемешивали при температуре 70 °С в течение 24 часов для обеспечения их гомогенизации, а затем отливали на подложку. В ходе сушки фиксировали изменение массы образца. Время сушки, достижение которого позволяет отделить образец от подложки, принималось за время формирования пленки. Измерение ионной проводимости и содержание остаточного растворителя проводили по достижению времени формирования пленки. Значения показателей определяли в пяти параллельных опытах. В качестве результата принимали среднearифметическое значение, полученное в параллельных опытах.

Для определения ионной проводимости использовали метод 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 10 КГц. Ионную проводимость σ рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{l}{S \times R_b},$$

где l – толщина (см), S – площадь поперечного сечения образца (см²), R_b – объемное удельное сопротивление (Ом).

Расчет количества остаточного растворителя проводили по измерению массы образца по формулам:

$$m_{\text{раств. в-в}} = m_{\text{налива}} \cdot w_{\text{раств. в-в}}$$

где $m_{\text{раств. в-в}}$ – масса растворенных веществ в наливе; $m_{\text{налива}}$ – масса раствора, нанесенного на подложку; $w_{\text{раств. в-в}}$ – массовая доля растворенных веществ в наливе.

$$w_{\text{ост. р-ля}} = \frac{m_{\text{пленки}} - m_{\text{раств. в-в}}}{m_{\text{пленки}}} \cdot 100$$

где $w_{\text{ост. р-ля}}$ – количество оставшегося растворителя в пленке; $m_{\text{пленки}}$ – масса пленки в момент измерения; где $m_{\text{раств. в-в}}$ – масса растворенных веществ в начальном наливе.

Обсуждение результатов

Твердые полимерные электролиты получали из раствора компонентов по известной [25] методике налива на инертную подложку. Ее применение позволяет реализовать все этапы эволюции электролита от раствора литийсодержащей соли и полимера в низкомолекулярных растворителях, промежуточного состояния с высоким содержанием растворителя в гелеобразном блоке электролита и заканчивая формированием композиции, названной ранее [25] квази-ТПЭ, в составе которой присутствие низкомолекулярного растворителя достаточно велико. Следует ожидать влияния типа полимерной матрицы и содержания низкомолекулярных растворителей на различие в механизмах сольватации и дальнейшей транспортировке ионов лития в среде электролита. В случае раствора сольватацию осуществляют низкомолекулярные компоненты, способные формировать и транспортировать в электролите комплексы из ионов лития и молекул растворителя [21]. Снижение содержания растворителя приводит к появлению гелеобразной структуры, в которой полимер выполняет роль каркаса и сольватирует ионы частично. Однако основной вклад в транспортировку комплексов «ион лития-низкомолекулярное вещество» по-прежнему вносит растворитель. Формирование квази-ТПЭ

связано с дальнейшей потерей растворителя и коалесценцией раствора. В результате формируется пленка, ионная проводимость которой существенно зависит от способностей полимерной матрицы сольватировать ионы. При этом не следует ожидать полного отсутствия растворителя в матрице и исключать его влияние на ионную проводимость. В результате важным является оценка закономерностей ухода растворителя, формирования пленки и определения ее показателей в зависимости от содержания оставшегося растворителя в образце.

Анализ экспериментальных данных (табл. 1) подтверждает влияние природы полимера на время формирования образца квази-ТПЭ. Из таблицы хорошо заметен определяющий вклад молекулярной массы полимера на степень потери растворителя. Так, пленку образца ПВДФ марки Solef можно отделить от подложки через три часа после налива. Количество остаточного растворителя в образце составляет 54 масс. % при ионной проводимости $3,5 \times 10^{-3}$ См/см. Для образцов ПВДФ-7 и ПВДФ-3 время формирования составляет два часа при содержании остаточного растворителя 49 и 46 масс. % соответственно. Образец на основе ГБНК формирует пленку в течение трех часов, что соответствует времени для высокомолекулярного ПВДФ марки Solef. В результате высокомолекулярные полимеры по сравнению с низкомолекулярными в большей степени склонны к удержанию растворителей в образце ТПЭ. При этом изменение проводимости пленок различается несущественно, что видно на примере ПВДФ с различной молекулярной массой. Существенным является вклад природы полимера. Так, ионная проводимость ПВДФ марки Solef десятикратно превосходит проводимость ГБНК. Для обоснованной оценки электролитов на основе высокомолекулярных и низкомолекулярных полимеров сравнение их ионной проводимости было начато с содержания остаточного растворителя 40 масс. %.

Таблица 1

Влияние природы полимера на свойства электролита

Свойства электролита	Полимер			
	Solef	ПВДФ-7	ПВДФ-3	ГБНК
Время формирования пленки, ч	3	2	2	3
Количество остаточного растворителя, масс. %	54	49	46	43
Ионная проводимость, См/см	$3,5 \times 10^{-3}$	$3,27 \times 10^{-3}$	$3,27 \times 10^{-3}$	$1,43 \times 10^{-4}$

Закономерность снижения содержания остаточного растворителя можно проиллюстриро-

вать рис. 1. Для всех образцов наблюдается высокий темп потери растворителя в интервале от

налива до двух часов, на этом этапе раствор переходит в гелеобразное состояние. Формирование пленки зависит от используемого полимера (табл. 1) и ожидаемо связано с его природой и молекулярной массой. Далее темп потери остаточного растворителя существенно снижается и выходит на плато. Высушивание образцов в условиях эксперимента свыше 48 часов не приводит к дальнейшей потере растворителя.

Точка изменения темпа для выбранных образцов ПВДФ соответствует четырем часам, для ГБНК время незначительно увеличивается. Интересным фактом являются различия содержания остаточного растворителя для образцов ПВДФ с разной молекулярной массой. Оно может быть связано с формированием устойчивых сольватных структур, показанных ранее [25], на примере иных полимерных композиций.

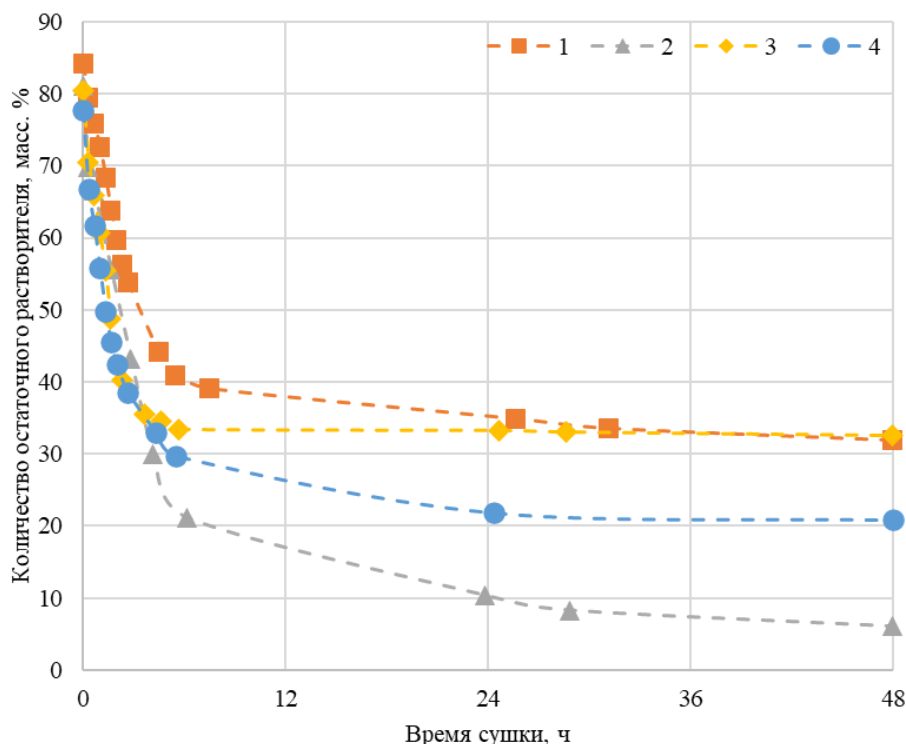


Рис. 1. Влияние времени сушки на содержание остаточного растворителя в составе ТПЭ: 1 – Solef 5130; 2 – ГБНК; 3 – ПВДФ-7; 4 – ПВДФ-3

Ионная проводимость исследуемых электролитов также связана с содержанием остаточного растворителя в составе композиций. Как видно из рис. 2, значения проводимости для ПВДФ марки Solef и ПВДФ-7 близки, несмотря на существенную разницу молекулярной массы полимеров. Появление плато можно связать с изменением механизма проводимости, в котором повышается роль сольватации иона электроотрицательными группами полимера, что не противоречит полученным ранее [2] данным. Интересным и перспективным для повышения ионной проводимости электролитов является закономерность поведения образца ПВДФ-3. Входящий в его состав полимер обладает минимальной молекулярной массой из группы приведенных ПВДФ и одновременно демонстрирует превосходство ионной проводимости в интервале от 38 до 26 масс. % остаточного растворителя. Полученные результаты

также могут быть связаны с формированием сольватных структур, устойчивость которых повышается со снижением молекулярной массы полимера. Существенно меньшая ионная проводимость электролита на основе ГБНК может быть связана с недостаточной способностью сольватации иона лития электроотрицательными группами макромолекулы. В результате диффузия растворителя и неспособность полимера сольватировать ион не обеспечивает проводимости квази-ТПЭ.

Повышение ионной проводимости следовало ожидать для квази-ТПЭ, включающих два полимера одновременно. Влияние природы полимера на время формирования образца и свойства электролитов приведены в табл. 2. С учетом данных таблицы, обоснованное сравнение проводимости электролитов на основе двух полимеров было начато с содержания остаточного растворителя 35 %.

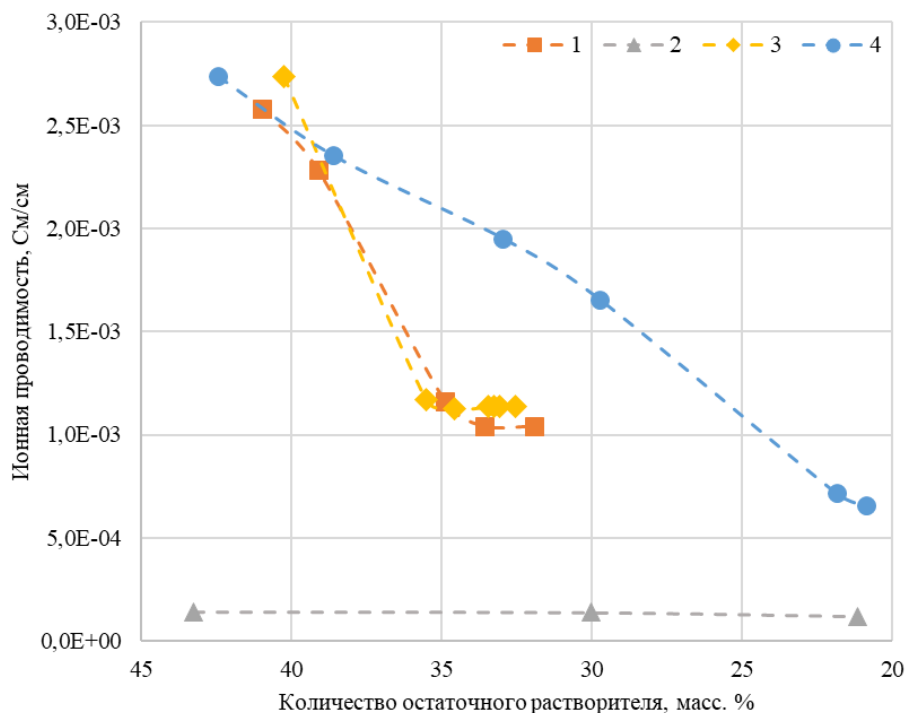


Рис. 2. Зависимость ионной проводимости от содержания остаточного растворителя (при 25 °С):
1 – Solef 5130; 2 – ГБНК; 3 – ПВДФ-7; 4 – ПВДФ-3

Таблица 2

Свойства электролитов на основе двух полимеров

Свойства электролита	Состав полимерной пары		
	Solef:ГБНК (50:50)	ПВДФ-7:ГБНК (50:50)	ПВДФ-3:ГБНК (50:50)
Время формирования пленки, ч	4	2	1
Содержание остаточного растворителя, масс. %	36	34	46
Ионная проводимость, См/см	$2,15 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$6,04 \times 10^{-4}$

Для выбранных полимер-полимерных электролитов снижение содержания остаточного растворителя приведено на рис. 3, а. Как видно из рисунка, высокий темп потери растворителя наблюдается в интервале от налива до четырех часов.

Далее скорость снижается и при достижении шести часов закономерности потери остаточного растворителя выходят на плато для всех представленных квази-ТПЭ. Подобное поведение можно объяснить формирование совместной структуры ПВДФ-ГБНК, препятствующей удерживанию растворителей в полимерной матрице. Совместная структура оказывает неоднозначное влияние на ионную проводимость квази-ТПЭ (рис. 3, б). Так, ионная проводимость Solef:ГБНК при 35 масс. % остаточного растворителя достигает $2,1 \times 10^{-3}$ См/см, что

превосходит проводимость ПВДФ ($1,16 \times 10^{-3}$ См/см) и ГБНК ($1,39 \times 10^{-4}$ См/см) при том же содержании растворителя. Выход показателя на плато при этом не наблюдается, ионная проводимость снижается до $3,34 \times 10^{-4}$ См/см при 20 % остаточного растворителя (табл. 3). Для полимер-полимерных композиций с низкомолекулярным ПВДФ зависимость проводимости иная. Так, композиция ПВДФ-7:ГБНК (50:50 масс. %) при содержании остаточного растворителя 35 масс. % имеет ионную проводимость $1,14 \times 10^{-3}$ См/см, что соответствует показателю ПВДФ-7 ($1,25 \times 10^{-3}$ См/см), хотя существенно превосходит уровень ГБНК ($1,39 \times 10^{-4}$ См/см). Еще более значимые отличия наблюдаются для композиций на основе ПВДФ-3:ГБНК (50:50 масс. %).

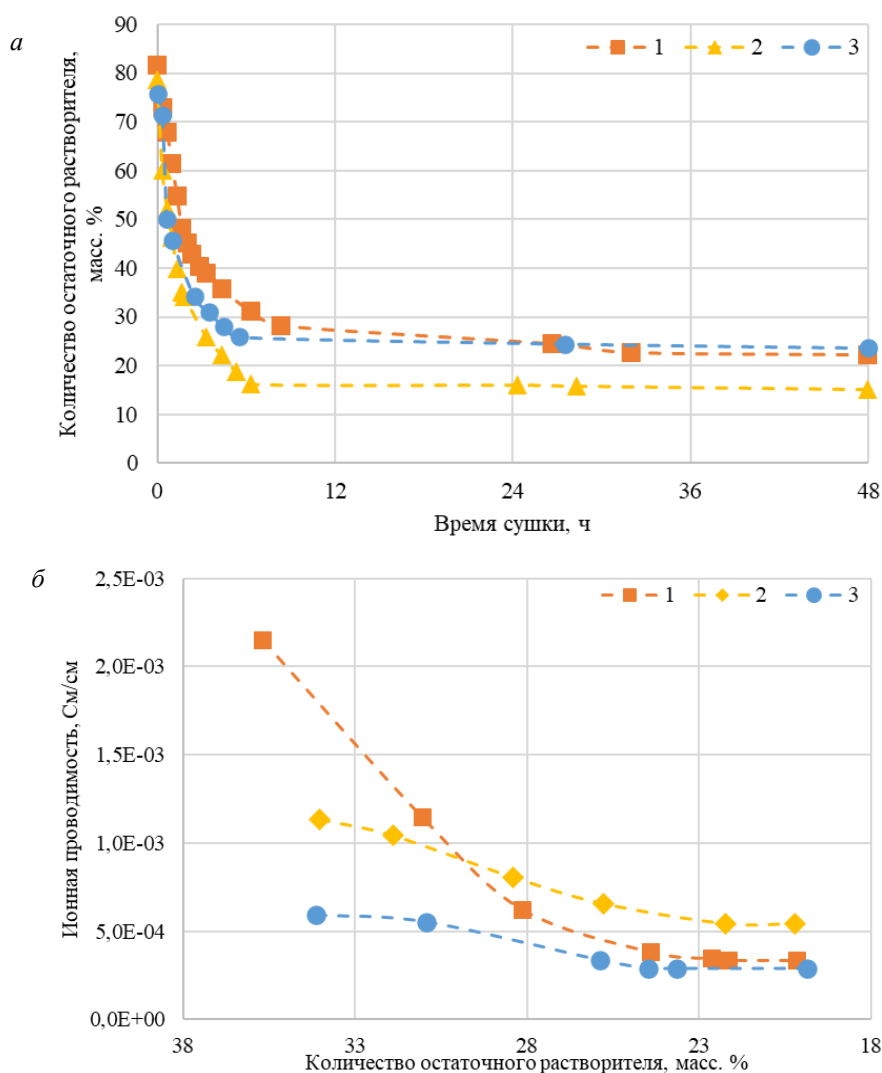


Рис. 3. Зависимости содержания остаточного растворителя от времени сушки (а) и ионной проводимости от содержания остаточного растворителя (б) при 25 °С для композиций: 1 – Solef:ГБНК (50:50 масс.%); 2 – ПВДФ-7:ГБНК (50:50 масс.%); 3 – ПВДФ-7:ГБНК (50:50 масс.%)

В результате большей ионной проводимостью обладает Solef:ГБНК (50:50 масс. %) на основе высокомолекулярных полимеров, влия-

ние низкомолекулярных ПВДФ на повышение проводимости смесей существенно не проявляется.

Таблица 3

Показатели ионной проводимости в зависимости от состава

Состав полимерной матрицы	Ионная проводимость при содержании остаточного растворителя, См/см	
	Содержание остаточного растворителя 35 масс. %	Содержание остаточного растворителя 30 масс. %
Solef	$1,16 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-3}$
ПВДФ-7	$1,13 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-3}$
ПВДФ-3	$1,95 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$
ГБНК	$1,39 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-4}$
Solef:ГБНК (50:50)	$2,10 \times 10^{-3}$	$3,34 \times 10^{-4}$
ПВДФ-7:ГБНК (50:50)	$1,14 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-3}$
ПВДФ-3:ГБНК (50:50)	$5,94 \times 10^{-4}$	$5,54 \times 10^{-4}$

Оценку эффективности рассмотренных квази-ТПЭ целесообразно провести в интервале от 30 до 35 масс. % остаточного растворителя (табл. 3). Как видно из таблицы, смесевая полимерная композиция Solef:ГБНК (50:50 масс. %) на основе высокомолекулярных полимеров обладает большей ионной проводимостью по сравнению с электролитами, полученными из индивидуальных полимеров. При формировании ТПЭ ожидаемо образование совместной непрерывной структуры, способной сольватировать ион лития. Дальнейший перенос заряда возможен в сформированной высокомолекулярными полимерами структуре. Присутствие ПВДФ с молекулярной массой ниже 70 000 а. е. м. препятствует совместной сольватации иона лития и дальнейшей миграции заряда в матрице высокомолекулярного полимера. Дальнейшая работа нашей научной группы будет направлена на изучение морфологических особенностей при формировании квази-ТПЭ на основе смесевых полимерных матриц.

Выводы

Таким образом установлено, что ионная проводимость определяется природой полимера и содержанием остаточного растворителя в электролите. При снижении содержания остаточного растворителя наблюдается одновременное снижение ионной проводимости. В случае монополимерных электролитов ионная проводимость определяется природой полимера. Для высокомолекулярного ПВДФ марки Solef значение ионной проводимости составляет $1,16 \times 10^{-3}$ См/см, а для ГБНК соответствует $1,39 \times 10^{-4}$ См/см при равных условиях получения образца. Интересным является повышение проводимости ТПЭ на основе смесей двух полимеров. Так, для ПВДФ Solef:ГБНК (50:50 масс. %) проводимость составляет $2,15 \times 10^{-3}$, что выше проводимости на основе ПВДФ Solef в 1,86 раз и более чем в десять превосходит ионную проводимость композиций на основе ГБНК. Выявленная тенденция может быть связана с особенностями формирования структуры полимер-полимерных квази-ТПЭ, взаимодействием и способностью к сольватации ионов лития каждым из полимеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Chattopadhyay, J., Tara Sankar Pathak, Diogo M.F. Santos. Applications of Polymer Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: A Review // *Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2023. – Vol. 15, № 19. – P. 3907–3907.
2. Barbosa, J. C. et al. Toward Sustainable Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7, № 17. – P. 14457–14464.
3. Aziz, S. B. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. – 2018. – Vol. 3, № 1. – P. 1–17.
4. Mindemark, J. et al. Beyond PEO—Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes // *Progress in Polymer Science*. – 2018. – № 81. – P. 114–143.
5. Wu, Q. et al. Phase regulation enabling dense polymer-based composite electrolytes for solid-state lithium metal batteries // *Nature communications. Nature Portfolio*, 2023. – Vol. 14, № 1.
6. Wu, Y. et al. Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes // *Journal of Energy Chemistry*. – 2022. – № 64. – P. 62–84.
7. Khanh, T. et al. Novel single-ion conducting electrolytes based on vinylidene fluoride copolymer for lithium metal batteries // *Journal of Power Sources. Elsevier BV*, 2021. – № 498. – P. 229920–229920.
8. Lun, P. et al. Enhanced ionic conductivity in halloysite nanotube-poly(vinylidene fluoride) electrolytes for solid-state lithium-ion batteries // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8, № 60. – P. 34232–34240.
9. Liang, X. et al. Synthesis and Properties of Polyvinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene Copolymer/Li6PS5Cl Gel Composite Electrolyte for Lithium Solid-State Batteries // *Gels. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2024. – Vol. 10, № 3. – P. 199–199.
10. Nagai, A. Applications of Polyvinylidene Fluoride-related materials for Lithium-Ion Batteries // *Lithium-Ion Batteries*. New York, NY: Springer New York, 2008. – P. 1–7.
11. Wang, F. et al. Influence of additives in a PVDF-based solid polymer electrolyte on conductivity and Li-ion battery performance // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2018. – Vol. 2, № 2. – P. 492–498.
12. Idris, N. H. et al. Microporous gel polymer electrolytes for lithium rechargeable battery application // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 201. – P. 294–300.
13. Большой справочник резинщика [Текст] : Ч. 1: Каучуки и ингредиенты / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – Москва: Техинформ, 2012. – 735 с.
14. Li, Z., Zhao Y., Tenhaeff W.E. 5 V Stable Nitrile-Bearing Polymer Electrolyte with Aliphatic Segment as Internal Plasticizer // *ACS Applied Energy Materials. American Chemical Society*, 2019. – Vol. 2, № 5. – P. 3264–3273.
15. Zhao, Y., Tenhaeff W.E. Thermally and Oxidatively Stable Polymer Electrolyte for Lithium Batteries Enabled by Phthalate Plasticization // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2019. – Vol. 2, № 1. – P. 80–90.
16. Rozita Sadeghzadeh et al. In Situ Generation of a Gel Polymer Electrolyte via the Controlled Formation of Ethylene Carbonate in a Poly(ethylene carbonate)-Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber Solid Polymer Electrolyte // *Advanced Sustainable Systems. Wiley*, 2024. – Vol. 8, № 7.
17. Verdier, N. et al. Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithium-ion battery electrodes // *Journal of Power Sources. Elsevier BV*, 2019. – Vol. 440. – P. 227111–227111.
18. C Revathy et al. Role of mixed molecular weight PEO-PVDF polymers in improving the ionic conductivity of blended solid polymer electrolytes // *Ionics. Springer Science+Business Media*, 2023. – Vol. 29, № 10. – P. 4025–4035.

19. Teran, A. A. et al. Effect of molecular weight on conductivity of polymer electrolytes // *Solid State Ionics*. – 2011. – Vol. 203, № 1. – P. 18–21.
 20. Saha, S. et al. Polyvinylidene Fluoride/Hydrogenated Nitrile Rubber-Based Flexible Electroactive Polymer Blend and Its Nanocomposites with Improved Actuated Strain: Characterization and Analysis of Electrostrictive Behavior // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2020. – Vol. 59, № 8. – P. 3413–3424.
 21. A. Manuel Stephan et al. Characterization of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) electrolytes complexed with different lithium salts // *European Polymer Journal*. Elsevier BV, 2005. – Vol. 41, № 1. – P. 15–21.
 22. Barbosa, J.C. et al. Influence of Solvent Evaporation Temperature on the Performance of Ternary Solid Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Combining an Ionic Liquid and a Zeolite // *ACS Applied Energy Materials*. American Chemical Society (ACS), 2023. – Vol. 6, № 10. – P. 5239–5248.
 23. Li, Z. et al. Ionic Conduction in Polymer-Based Solid Electrolytes // *Advanced Science*. Wiley-Blackwell, 2023. – Vol. 10, № 10.
 24. Бушкова, О. В. Дифференциация катионной и анионной составляющих проводимости в твердых полимерных электролитах системы сополимер акрилонитрила и бутадиена (40 : 60) LiAsF₆ / О. В. Бушкова, Т. В. Ярославцева, В. М. Жуковский // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 432–439.
 25. Исследование ионной проводимости квази-твердых полимерных электролитов на основе сшитого полиглицидилметакрилата / А. Р. Ревенков, И. Д. Иванов, В. В. Климов [и др.] // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 5 (288) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2024. – С. 75–82. – DOI 10.35211/1990-5297-2024-5-288-75-82.
- ### REFERENCES
1. Chattopadhyay, J., Tara Sankar Pathak, Diogo M.F. Santos. Applications of Polymer Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: A Review // *Polymers*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Vol. 15, № 19. P. 3907–3907.
 2. Barbosa, J. C. et al. Toward Sustainable Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7, № 17. P. 14457–14464.
 3. Aziz, S. B. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2018. Vol. 3, № 1. P. 1–17.
 4. Mindemark, J. et al. Beyond PEO—Alternative host materials for Li + -conducting solid polymer electrolytes // *Progress in Polymer Science*. 2018. № 81. P. 114–143.
 5. Wu, Q. et al. Phase regulation enabling dense polymer-based composite electrolytes for solid-state lithium metal batteries // *Nature communications*. Nature Portfolio, 2023. Vol. 14, № 1.
 6. Wu, Y. et al. Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes // *Journal of Energy Chemistry*. 2022. № 64. P. 62–84.
 7. Khanh, T. et al. Novel single-ion conducting electrolytes based on vinylidene fluoride copolymer for lithium metal batteries // *Journal of Power Sources*. Elsevier BV, 2021. № 498. P. 229920–229920.
 8. Lun, P. et al. Enhanced ionic conductivity in halloysite nanotube-poly(vinylidene fluoride) electrolytes for solid-state lithium-ion batteries // *RSC Advances*. 2018. Vol. 8, № 60. P. 34232–34240.
 9. Liang, X. et al. Synthesis and Properties of Polyvinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene Copolymer/Li6PS5Cl Gel Composite Electrolyte for Lithium Solid-State Batteries // *Gels*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2024. Vol. 10, № 3. P. 199–199.
 10. Nagai, A. Applications of Polyvinylidene Fluoride-related materials for Lithium-Ion Batteries // *Lithium-Ion Batteries*. New York, NY: Springer New York, 2008. P. 1–7.
 11. Wang, F. et al. Influence of additives in a PVDF-based solid polymer electrolyte on conductivity and Li-ion battery performance // *Sustainable Energy & Fuels*. 2018. Vol. 2, № 2. P. 492–498.
 12. Idris, N. H. et al. Microporous gel polymer electrolytes for lithium rechargeable battery application // *Journal of Power Sources*. 2012. Vol. 201. P. 294–300.
 13. Bol'shoj spravochnik rezinshchika [Tekst] : Ch. 1: Kauchuki i ingredienty. / pod red. S. V. Reznichenko, Yu. L. Morozova. - Moskva: Tekhinform,- 2012. - 735 s.
 14. Li, Z., Zhao Y., Tenhaeff W.E. 5 V Stable Nitrile-Bearing Polymer Electrolyte with Aliphatic Segment as Internal Plasticizer // *ACS Applied Energy Materials*. American Chemical Society, 2019. Vol. 2, № 5. P. 3264–3273.
 15. Zhao, Y., Tenhaeff W.E. Thermally and Oxidatively Stable Polymer Electrolyte for Lithium Batteries Enabled by Phthalate Plasticization // *ACS Applied Polymer Materials*. 2019. Vol. 2, № 1. P. 80–90.
 16. Rozita Sadeghzadeh et al. In Situ Generation of a Gel Polymer Electrolyte via the Controlled Formation of Ethylene Carbonate in a Poly(ethylene carbonate)-Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber Solid Polymer Electrolyte // *Advanced Sustainable Systems*. Wiley, 2024. Vol. 8, № 7.
 17. Verdier, N. et al. Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithium-ion battery electrodes // *Journal of Power Sources*. Elsevier BV, 2019. Vol. 440. P. 227111–227111.
 18. C Revathy et al. Role of mixed molecular weight PEO-PVDF polymers in improving the ionic conductivity of blended solid polymer electrolytes // *Ionics*. Springer Science+Business Media, 2023. Vol. 29, № 10. P. 4025–4035.
 19. Teran, A. A. et al. Effect of molecular weight on conductivity of polymer electrolytes // *Solid State Ionics*. 2011. Vol. 203, № 1. P. 18–21.
 20. Saha, S. et al. Polyvinylidene Fluoride/Hydrogenated Nitrile Rubber-Based Flexible Electroactive Polymer Blend and Its Nanocomposites with Improved Actuated Strain: Characterization and Analysis of Electrostrictive Behavior // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2020. Vol. 59, № 8. P. 3413–3424.
 21. A. Manuel Stephan et al. Characterization of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) electrolytes complexed with different lithium salts // *European Polymer Journal*. Elsevier BV, 2005. Vol. 41, № 1. P. 15–21.
 22. Barbosa, J. C. et al. Influence of Solvent Evaporation Temperature on the Performance of Ternary Solid Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Combining an Ionic Liquid and a Zeolite // *ACS Applied Energy Materials*. American Chemical Society (ACS), 2023. Vol. 6, № 10. P. 5239–5248.
 23. Li, Z. et al. Ionic Conduction in Polymer-Based Solid Electrolytes // *Advanced Science*. Wiley-Blackwell, 2023. Vol. 10, № 10.

24. *Bushkova, O. V., Yaroslavtseva T.V., Zhukovskii V.M.* Separation of cationic and anionic conductivity constituents in solid polymer electrolytes comprising a copolymer of acrylonitrile and butadiene (40:60) and lithium hexafluoroarsenate // Russian Journal of Electrochemistry. Pleiades Publishing, 2007. Vol. 43, № 4. P. 410–417.

25. Issledovanie ionnoj provodimosti kvazi-tverdyh polimernykh elektrolitov na osnove sshitogo poliglicidilmetakrilata / A. R. Revenkov, I. D. Ivanov, V. V. Klimov [i dr.] // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2024. – № 5(288). – S. 75-82. – DOI 10.35211/1990-5297-2024-5-288-75-82.

*I. D. Ivanov¹, A. N. Gaidadin¹, V.V. Klimov¹
A. V. Navrotsky¹, A. N. Bushuyev², I. B. Tolstobrov²*

STUDY OF IONIC CONDUCTIVITY OF BLENDED COMPOSITIONS BASED ON PVDF AND HBNK

¹Volgograd State Technical University
²Vyatka State University

Abstract. The paper studies the ways of increasing ionic conductivity of solid polymer electrolytes based on polymer blends of polyvinylidene fluoride and hydrogenated butadiene nitrile rubber with lithium bis(trifluorosulfonyl)imide prepared by solution watering method. The influence of polymer matrix composition, polymer molecular weight and amount of residual solvent on the ionic conductivity of the electrolytes has been studied.

Keywords: solid polymer electrolytes, polyvinylidene fluoride, hydrogenated butadiene-nitrile rubber, molecular weight, ionic conductivity