

УДК 544.6.018.47-036.5

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-74-81

*И. Д. Иванов¹, А. Н. Гайдадин¹, В. В. Климов¹, А. В. Навроцкий¹, Е. С. Широкова²***ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СИСТЕМЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ КВАЗИ-ТПЭ НА ОСНОВЕ ПВДФ И ГБНК**¹ Волгоградский государственный технический университет² Вятский государственный университет

E-mail: iliu2000@inbox.ru

В работе проведено исследование влияния состава на ионную проводимость смесевых твердых полимерных электролитов, полученных на основе композиции поливинилиденфторида и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука с добавлением бис(трифторсульфонил)имида лития. Квази-твердые полимерные электролиты были получены методом полива из раствора. Изучено влияние типа селективного растворителя, молекулярной массы полимеров и содержания растворителя на ионную проводимость.

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

Низкая ионная проводимость твердых полимерных электролитов (ТПЭ) является проблемой, успешное решение которой способно существенно ускорить создание новых источников тока. Перспективным направлением ее решения является использование смесевых полимерных матриц ТПЭ. Известно, что использование электролита на основе смеси ГБНК и ПВДФ, как показано авторами в предыдущей работе [1], позволяет увеличить проводимость за счет образования совместных непрерывных полимерных фаз, обеспечивающих более эффективную транспортировку сольватированных ионов лития. Также на ионную проводимость существенное влияние оказывает молекулярная масса полимеров, варьирование которой вполне допустимо в составе полимер-полимерной смеси [1; 2].

Распространенным в научных исследованиях способом изготовления ТПЭ является растворный метод, включающий приготовление раствора ингредиентов и его нанесение на подложку. Характерной особенностью полученных таким методом образцов является значительное снижение ионной проводимости по мере испарения растворителя. Этот пример убедительно подтверждает роль растворителя в процессах сольватации ионов лития, так как его испарение приводит к уменьшению проводимости, что может быть связано с уменьшением числа сольватированных ионов в матрице ТПЭ [3]. Согласно литературным данным [4], проводимость ТПЭ $1,2 \cdot 10^{-4}$ См/см обеспечивается содержанием растворителя в количестве 20 масс. %. Однако такая концентрация приводит к повышению риска роста литиевых дендритов и снижению механической прочности мембраны.

Роль растворителя связана не только с получением раствора для изготовления электролита. По данным [5] добавление 40 масс. % сукцинонитрила способствует увеличению ионной проводимости ТПЭ на основе полиэтиленгликоль диакрилата до 10^{-3} См/см, в то время как без него ТПЭ обладает проводимостью в 10^{-9} См/см. Механизм действия растворителя можно проиллюстрировать следующим примером: высококипящий растворитель, например диметилформамид (ДМФ) с температурой кипения 153 °С, позволяет увеличить миграцию ионов через матрицу электролита за счет снижения степени кристалличности полимера и одновременно принимает участие в процессах сольватации ионов лития [6; 7]. Присутствие ДМФ имеет недостатки, связанные со снижением стабильности твердых полимерных электролитов (ТПЭ) при контакте с металлическим литиевым анодом. Это ограничивает допустимое содержание ДМФ в пленке и требует его удаления из матрицы ТПЭ [8; 9]. В практике создания полимерных электролитов наряду с ДМФ используются диметилсульфоксид (ДМСО) [10], N-метилпирролидон (НМП) или диметилацетамид (ДМА) [11], однако их применение не приводит к кардинальному решению проблемы снижения механической прочности и увеличению ионной проводимости электролита.

На взгляд авторов, перспективным подходом является использование растворителей, селективных только к солям лития. Наиболее перспективными селективными растворителями являются пропиленкарбонат (ПК) и его производные [12–14]. ПК может растворять соли лития и играть важную роль в сольватации ио-

нов, вызывая лишь набухание полимерной матрицы, а также обладает высокой температурой кипения, равная 242 °С. [15]. Авторами работы [16] приведены интересные данные о влиянии соотношения соли лития и полимера на стабильность раствора электролита в процессе его приготовления и проводящие свойства конечных пленок. По их мнению, существует минимальная концентрация селективного растворителя, обеспечивающая полную сольватацию иона лития. Снижение содержания растворителя в матрице ТПЭ приводит к существенному ухудшению ионной проводимости. В результате необходимо подобрать систему растворителей, обеспечивающих совместное растворение полимера и соли или селективного растворения соли, для получения ТПЭ с высокими эксплуатационными показателями.

Исходя из вышесказанного, целью работы является изучение влияния состава и содержания системы растворителей на ионную проводимость смесового твердого полимерного электролита на основе поливинилиденфторида с различной молекулярной массой и гидрированного бутадиен-нитритного каучука.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовался ПВДФ марки Solef 5130 (Solvey, Бельгия) с молекулярной 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 использовались диметилформамид (ДМФ, ГОСТ 20289-74) и тетрагидрофуран (ТГФ, ТУ 2631-125-44493179-08). В качестве селективных растворителей соли использовали пропиленкарбонат (ПК, Acros Organics, Бельгия, CAS: 108-32-7) и опытный образец изопропил2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната (ПФ-2233, CAS: 1980035-67-3).

Твердые полимерные электролиты получали методом растворения по следующей схеме. Полимеры и соль лития в соотношении 1:1 растворялись в смесовом растворителе для получения 20 %-ного раствора. В этом случае в качестве растворителя использовалась смесь ДМФ и ТГФ в соотношении 1:1. Далее добавляли селективный растворитель в концентрации 10 масс. % от массы раствора. Полученные

растворы перемешивали при температуре 70 °С в течение 24 часов для достижения гомогенности, после чего их наносили на подложку. В процессе сушки фиксировали изменение массы образца. Время сушки, необходимое для отделения образца от подложки, считалось временем формирования пленки. Ионную проводимость и содержание смесового растворителя измеряли после достижения этого времени. Все показатели определяли в пяти параллельных экспериментах, а конечный результат рассчитывали как среднее арифметическое значение полученных данных.

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:

$$\sigma = \frac{l}{S \times R_b}, \quad (1)$$

где l – толщина (см), S – площадь поперечного сечения образца, см^2 , R_b – объемное удельное сопротивление, Ом.

Масса растворенных в образце веществ определяли по формуле:

$$m_{\text{раств. в-в}} = m_{\text{образца}} \cdot w_{\text{раств. в-в}}, \quad (2)$$

где $m_{\text{раств. в-в}}$ – масса растворенных веществ в образце, г; $m_{\text{образца}}$ – масса образца, нанесенного на подложку, г; $w_{\text{раств. в-в}}$ – содержание растворенных в образце веществ, масс. %.

Содержание в образце остаточного растворителя рассчитывали по формуле:

$$w_{\text{ост. р-ля}} = \frac{m_{\text{образца}} - m_{\text{раств. в-в}}}{m_{\text{образца}}} \cdot 100, \quad (3)$$

где $w_{\text{ост. р-ля}}$ – содержание остаточного растворителя в образце, %; $m_{\text{образца}}$ – масса образца в момент измерения, г; $m_{\text{раств. в-в}}$ – масса растворенных веществ в образце, г.

Для определения количества молекул растворителя n , приходящихся на один ион лития, использовали формулу:

$$n = \frac{\frac{m_{\text{р-ля}}}{M_{\text{р-ля}}}}{\frac{m_{\text{соли}}}{M_{\text{соли}}}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{р-ля}}$, $m_{\text{соли}}$ – массы растворителя и соли соответственно, г; $M_{\text{р-ля}}$, $M_{\text{соли}}$ – молекулярные

массы растворителя и соли соответственно, г/моль.

Молекулярная масса ДМФ (73 г/моль) и ТГФ (72 г/моль) близки, поэтому при расчете использовались среднеарифметическое значение. Для селективных растворителей молекулярная масса существенно выше и составляет в случае ПК 102 г/моль, а ПФ-2233 – 218 г/моль. Поэтому для расчета числа молей этих веществ использовались их концентрации в образце.

Обсуждение результатов

Известно, что приготовление ТПЭ осуществляется в несколько стадий: от растворения ингредиентов до формирования пленки квази-ТПЭ [1]. Гель-полимерные электролиты обладают высокой проводимостью, но обладает недостатками жидких электролитов. В то же время квази-ТПЭ, благодаря малому содержанию остаточного растворителя, сочетает высокую ионную проводимость с отсутствием проблем гелевых аналогов. В настоящих исследованиях для формирования квази-ТПЭ используется система смесевых растворителей ДМФ:ТГФ и селективного к соли растворителя. Для ТГФ температура кипения равна 66 °С, а для ДМФ

равна 153 °С. Температура кипения ПФ-2233 выше температуры кипения ПК, которая равна 242 °С. В этом случае вероятность диффузии низкокипящих растворителей при формировании и высушивании пленки значительно выше. Как следствие, в процессе высушивания ожидается повышение содержания селективного растворителя в матрице полимерного электролита. Учитывая слабую способность селективного растворителя к формированию раствора полимеров, можно ожидать накопление в матрице обогащенных ионами лития гель-структур на основе селективного растворителя, способных повысить ионную проводимость.

Экспериментальные данные по степени набухания полимеров и максимальной концентрации раствора соли приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, в условиях эксперимента можно получить 66 масс. % раствор LiTFSI в ПК. Способность к растворению соли у ПФ-2233 несколько ниже и достигает 47 масс. % При этом в среде ПК и ПФ-2233 полимеры не растворяются, а подвержены ограниченному набуханию. Полученные данные обоснованно позволяют утверждать селективность действия ПК и ПФ-2233 при растворении соли.

Таблица 1

Изучение степени набухания полимеров и максимальной концентрации соли в селективных растворителях

Селективный растворитель	Максимальная концентрация LiTFSI, масс. %	Степень набухания, масс. %	
		ПВДФ	ГБНК
Пропиленкарбонат	66	198	72
Изопропил 2,2,3,3-тетрафторпропиленкарбонат	47	96	104

На рис. 1 приведены зависимости изменения проводимости композиции, полученной с использованием смесевых полимерных систем. Как видно из рисунка, значение проводимости связано с молекулярной массой составляющих ее полимеров. Так, для высокомолекулярного ПВДФ в паре с ГБНК (а) при содержании смесового растворителя 15 масс. % ионная проводимость составляет $1,16 \times 10^{-4}$ См/см, а замена высокомолекулярного ПВДФ на аналоги с молекулярной массой 70 000 а. е. м. (б) и 30 000 а. е. м. (в) обеспечивает ионную проводимость на уровне $3,00 \times 10^{-4}$ и $1,68 \times 10^{-4}$ См/см соответственно. Снижение ионной проводимости и выход кривых (рис. 1) на плато можно связать с уменьшением содержания растворителя, необходимого для сольватации всех ионов лития в образце. В случае использования селективного растворителя в смеси с ДМФ и ТГФ их

концентрация, необходимая для достижения уровня проводимости, меняется. Так, при выборе ТПЭ с проводимостью 5×10^{-4} См/см, наблюдается интересная закономерность. Для электролита ПВДФ-3:ГБНК (в) выбранное выше значение проводимости может быть достигнуто при содержании смесового растворителя ДМФ:ТГФ в 68 масс. % (линия 1). Дальнейшее испарение растворителя из образца приводит к снижению проводимости и при 25 масс. % достигает $1,95 \times 10^{-4}$ См/см. Для системы, содержащей селективный растворитель ПФ-2233 (линия 2), проводимость 5×10^{-4} См/см соответствует содержанию 31 масс. % смесового растворителя (ДМФ:ТГФ:ПФ-2233). Для системы, содержащих селективный растворитель ПК (линия 3), проводимость 5×10^{-4} См/см соответствует смеси 57 масс. % ДМФ:ТГФ. Как следует из рисунков, введение в состав дополнитель-

ных селективных растворителей (ПФ-2233 и ПК) обеспечивает снижение общее содержание системы растворителей, необходимых для достижения одинаковых уровней ионной проводимости. На основании экспериментальных данных можно сделать обоснованный вывод об участии высококипящего селективного раство-

рителя в дальнейшей сольватации ионов лития при испарении более легко кипящих соразтворителей (ДМФ:ТГФ). В результате ДМФ:ТГФ могут быть заменены на селективный растворитель для соли, что позволяет избежать снижения стабильности электролита при контакте с литиевыми анодами [8; 9].

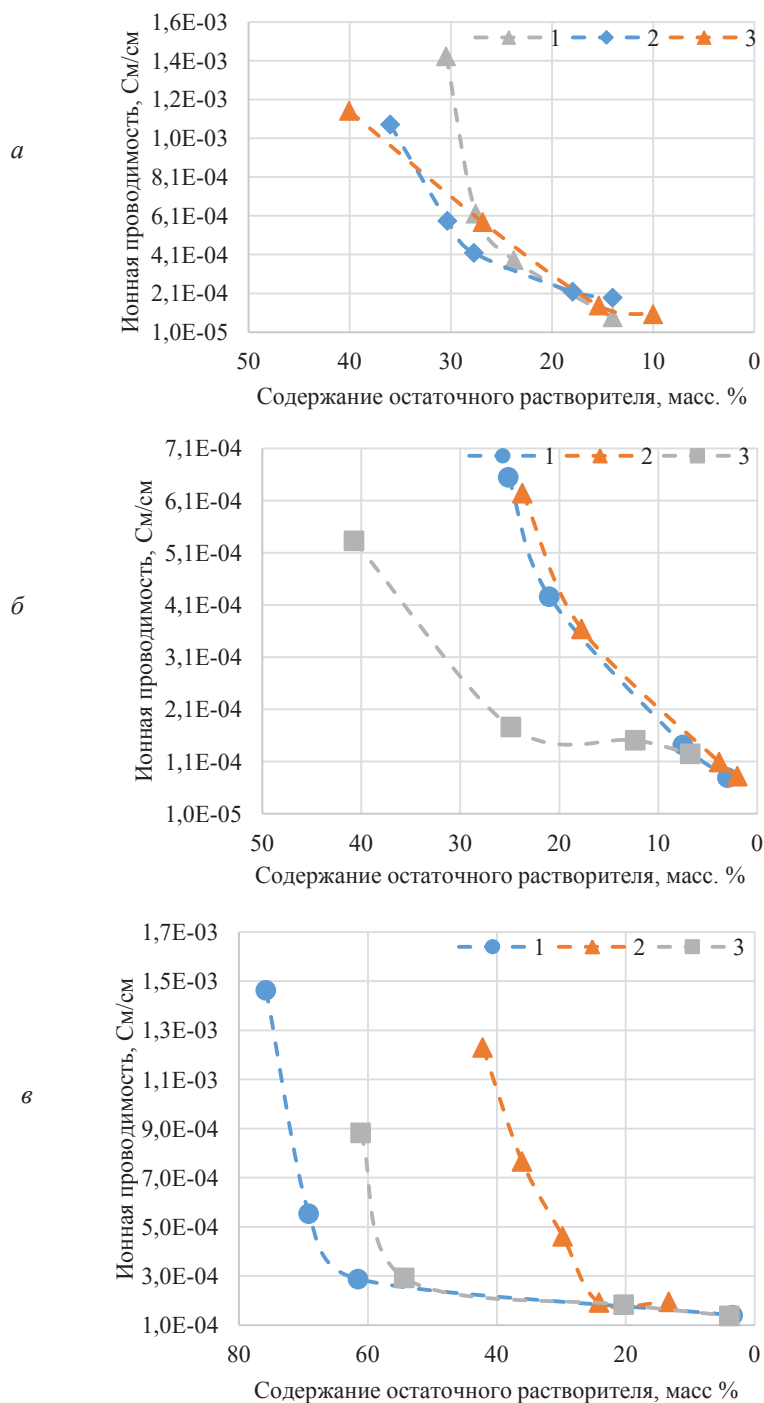


Рис. 1. Зависимость ионной проводимости от содержания смесового растворителя для композиций на основе Solef:ГБНК (а), ПВДФ-7:ГБНК (б), ПВДФ-3:ГБНК(в): линия 1 – система растворителей ДМФ:ТГФ; линия 2 – система растворителей ДМФ:ТГФ:ПФ-2233; линия 3 – система растворителей ДМФ:ТГФ:ПК

Из литературных данных [4] известно, что 20 масс. % остаточного растворителя обеспечивает ионную проводимость $1,2 \cdot 10^{-4}$ См/см для ТПЭ на основе ПВДФ. Одновременно тенденцией является снижение содержания остаточного растворителя в составе электролита [9]. Полученные экспериментальные данные (рис. 1) показывают, что разработанные ТПЭ превосходят ионную проводимость $1,2 \cdot 10^{-4}$ См/см

даже при содержании растворителя 15 масс. %. Как видно из табл. 2, присутствие селективного растворителя позволяет увеличить ионную проводимость электролитов при сравнимом содержании общего растворителя. Испарение ДМФ:ТГФ не снижает проводимость электролитов, а присутствие селективного растворителя обеспечивает перенос заряда в полимерной матрице.

Таблица 2

Влияние состава полимерной матрицы и содержания остаточного растворителя на значения ионной проводимости

Состав полимерной композиции	Величина ионной проводимости при содержании остаточного растворителя 15 масс. %		
	Без селективного растворителя	В присутствии ПК	В присутствии ПФ-2233
Solef:ГБНК	$1,16 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-4}$
ПВДФ-7:ГБНК	$3,00 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^{-4}$
ПВДФ-3:ГБНК	$1,68 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-4}$	$1,94 \times 10^{-4}$

В ТПЭ перенос заряда обеспечивает комплекс, состоящий из центрального атома (иона) и окружающих его молекул растворителя, называемых лигандами [16]. Количество лигандов определяется природой иона и растворителя, а также концентрацией ионов в системе [17]. Из литературных данных известно, что для координации иона лития необходимо не менее четырех молекул растворителя [18]. Такое строение обеспечивает стабильное состояние, при котором достигаются высокие значения ионной проводимости. Уменьшение числа молекул растворителя снижает количество сольватированных комплексов, что приводит к ухудшению проводимости электролита.

Расчет количества молекул растворителей, участвующих в сольватации иона лития, проведен по уравнению (4). При этом для расчета было использовано допущение, что в результате формирования пленки сначала испаряются низкокипящие растворители. Результаты расчета представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, для достижения ионной проводимости $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см в образце без селективных растворителей ион лития должен быть окружен двумя молекулами растворителя, тогда как в присутствии селективных растворителей это число увеличивается до четырех. При этом для образца с системой растворителей ДМФ:ТГФ:ПК состояние, при котором ион лития координируется тремя молекулами растворителя, соответствует 14 масс. % остаточного растворителя. Важно отметить, что для композиции без селективного растворителя с аналогичным содержанием остаточного рас-

творителя ионная проводимость в 6 раз ниже $8,61 \cdot 10^{-5}$ См/см (рис. 1, а, линия 1). Аномальным отклонением обладает система ДМФ:ТГФ:ПФ-2233. Для достижения проводимости $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см с ее использованием требуется сольватация иона лития тремя молекулами растворителя, что достигается при 29 масс. % ДМФ:ТГФ. В аналогичной концентрации без селективного растворителя проводимость электролита равна $1,75 \cdot 10^{-3}$ См/см, что в три раза выше по сравнению с ДМФ:ТГФ:ПФ-2233. Данная ситуация может быть связана с высокой молекулярной массой ПФ-2233, затрудняющей транспортировку сольватированного комплекса.

При проведении подобных расчетов для остальных систем получены следующие результаты. Для образцов на основе ПВДФ-7 (рис. 2, б) использование пропиленкарбоната позволило увеличить проводимость с $3,63 \cdot 10^{-4}$ См/см (система растворителей ДМФ:ТГФ) до $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см (система растворителей ДМФ:ТГФ:ПК). Использование ПФ-2233 для этой же полимерной композиции позволяет повысить проводимость с $1,85 \cdot 10^{-4}$ См/см (система растворителей ДМФ:ТГФ) до $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см (система растворителей ДМФ:ТГФ:ПФ2233). Незначительный прирост проводимости также может быть связан с высокой молекулярной массой растворителя ПФ2233.

Для образцов на основе ПВДФ-3 (рис. 2, в) использование ПК позволяет повысить проводимость электролита с $2,76 \cdot 10^{-4}$ См/см (система растворителей ДМФ:ТГФ) до $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см (система растворителей ДМФ:ТГФ:ПФ2233).

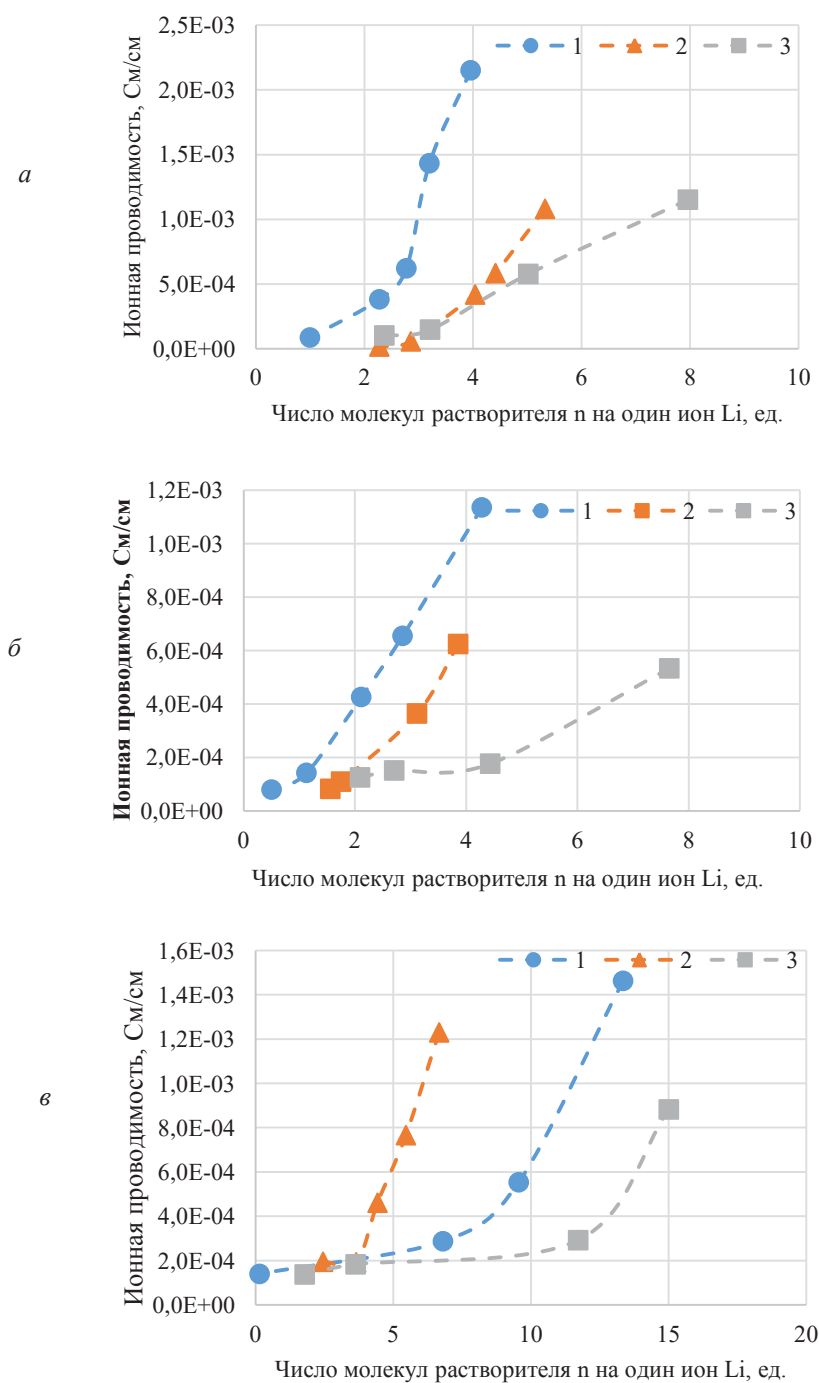


Рис. 2. Зависимость ионной проводимости от числа молекул растворителя для электролитов на основе Solef:ГБНК (*a*), ПВДФ-7:ГБНК (*б*), ПВДФ-3:ГБНК (*в*): линия 1 – система растворителей ДМФ:ТГФ; линия 2 – система растворителей ДМФ:ТГФ:ПФ-2233; линия 3 – система растворителей ДМФ:ТГФ:ПК

В результате установлено, что на проводимость ТПЭ оказывает влияние присутствие растворителей, селективных к соли лития. Данные растворители обеспечивают только набухание полимерной матрицы и неспособны перевести ее в состояние раствора. В результате диффузии низкокипящих растворителей следует ожи-

дать формирование в матрице электролита микроструктур, представленных раствором соли в селективном растворителе. Присутствие подобных структур аналогично гель-полимерным электролитам, что способствует повышению проводимости ТПЭ.

Выводы

По итогам исследования установлено, что ионная проводимость ТПЭ определяется не только содержанием растворителя, но и его составом. Так, применение высококипящего селективного для соли лития растворителя позволяет увеличить ионную проводимости при снижении содержания общего растворителя. Были определены способы повышения проводимости ТПЭ, связанные с регулированием молекулярной массы полимеров и подбором селективных к соли лития растворителей. Для полимерной системы Solef:ГБНК установлена возможность увеличения проводимости с $7,98 \cdot 10^{-5}$ См/см до $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см за счет использования в системе растворителей поликарбоната.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Изучение ионной проводимости смесевых композиций на основе ПВДФ и ГБНК / И. Д. Иванов, А. Н. Гайдадин, В. В. Климов [и др.] // Известия ВолГТУ : научный журнал № 12 (295) / ВолГТУ. – Волгоград, 2024. – С. 101–109.
2. Revathy, C. Role of mixed molecular weight PEO-PVDF polymers in improving the ionic conductivity of blended solid polymer electrolytes / C. Revathy, V. R. Sunitha // Ionics. – 2023. – № 29. – P. 4025–4035.
3. 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.
4. Zhu, J. PVDF/Palygorskite Nanowire Composite Electrolyte for 4 V Rechargeable Lithium Batteries with High Energy Density / J. Zhu et al. – 2018. – Vol. 18, № 10. – P. 6113–6120.
5. He, R. Effect of Plasticization on Ionic Conductivity Enhancement in Relation to Glass Transition Temperature of Crosslinked Polymer Electrolyte Membranes / R. He, T. Kyu // Macromolecules. American Chemical Society, 2016. – Vol. 49, № 15. – P. 5637–5648.
6. Liu, W. Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires / W. Liu et al. // Nature Energy. – 2017. – Vol. 2, № 5.
7. Flora, X. H. Role of Different Plasticizers in Li-Ion Conducting Poly(Acrylonitrile)-Poly(Methyl Methacrylate) Hybrid Polymer Electrolyte / X. H. Flora, M. Ulaganathan, S. Rajendran // International Journal of Polymeric Materials. Taylor & Francis, 2013. – Vol. 62, № 14. – P. 737–742.
8. Li, Z. Solvent-Mediated Li₂S Electrodeposition: A Critical Manipulator in Lithium–Sulfur Batteries / Z. Li et al. // Advanced Energy Materials. Wiley-Blackwell, 2018. – Vol. 9, № 1.
9. Zhou, C. Understanding the Role of Solvents on the Morphological Structure and Li-Ion Conductivity of Poly(vinylidene fluoride)-Based Polymer Electrolytes / C. Zhou et al. // Journal of The Electrochemical Society. Electrochemical Society, 2020. – Vol. 167, № 7. – P. 070552–070552.
10. Voigt, N. The mechanism of ionic transport in PAN-based solid polymer electrolytes / N. Voigt, van L. Wüllen // Solid State Ionics. – 2012. – Vol. 208. – P. 8–16.
11. Łatoszyńska, A. A. Proton conducting Gel Polymer Electrolytes for supercapacitor applications / A. A. Łatoszyńska et al. // Electrochimica Acta. – 2017. – Vol. 242. – P. 31–37.
12. Chintapalli, S. Effect of plasticizers on high molecular weight PEO-LiCF₃SO₃ complexes / S. Chintapalli, R. Frech // Solid State Ionics. – 1996. – Vol. 86–88. – P. 341–346.
13. Zhang, W. Synthesis and Characterization of Gel Polymer Electrolyte Based on Epoxy Group via Cationic Ring-Open Polymerization for Lithium-Ion Battery / W. Zhang et al. // Membranes. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. – Vol. 12, № 4. – P. 439–439.
14. Verdier, N. Cross-Linked Polyacrylonitrile-Based Elastomer Used as Gel Polymer Electrolyte in Li-Ion Battery / N. Verdier et al. // ACS Applied Energy Materials. American Chemical Society, 2019. – Vol. 3, № 1. – P. 1099–1110.
15. Wang, Z. Influence of Salt Content on Polymer Dissolution and Ionic Association in Polymer Electrolyte / Z. Wang et al. // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2001. – Vol. 4, № 8. – P. A132.
16. Wang, Z. Ion Transport in Polyacrylonitrile-Based Electrolytes with High LiTFSI Contents / Z. Wang et al. // Electrochemical and Solid-State Letters. Electrochemical Society, 2001. – Vol. 4, № 9. – P. A148–A148.
17. Veerapandian Ponnuchamy, Mossa S., Ioannis Skarmoutsos. Solvent and Salt Effect on Lithium Ion Solvation and Contact Ion Pair Formation in Organic Carbonates: A Quantum Chemical Perspective Veerapandian Ponnuchamy, S. Mossa, Ioannis Skarmoutsos // Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society, 2018. – Vol. 122, № 45. – P. 25930–25939.
18. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – 4-е изд., испр. – М. : «Академия», 2001. – 743 с.

REFERENCES

1. Izuchenie ionnoj provodimosti smesevyh kompozicij na osnove PVDF i GBNK / I. D. Ivanov, A. N. Gajdadin, V. V. Klimov [i dr.] // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2024. – № 12(295). – S. 101–109.
2. C. Revathy, V. R. Sunitha, Role of mixed molecular weight PEO-PVDF polymers in improving the ionic conductivity of blended solid polymer electrolytes. // Ionics. – 2023. – № 29. – P. 4025–4035.
3. Bushkova, O. V. Separation of cationic and anionic conductivity constituents in solid polymer electrolytes comprising a copolymer of acrylonitrile and butadiene (40:60) and lithium hexafluoroarsenate / O. V. Bushkova, T. V. Yaroslavtseva, V. M. Zhukovskii // Russian Journal of Electrochemistry. – 2007. – Vol. 43, No. 4. – P. 410–417.
4. Zhu, J. et al. PVDF/Palygorskite Nanowire Composite Electrolyte for 4 V Rechargeable Lithium Batteries with High Energy Density. – 2018. – Vol. 18, № 10. – P. 6113–6120.
5. He, R., Kyu T. Effect of Plasticization on Ionic Conductivity Enhancement in Relation to Glass Transition Temperature of Crosslinked Polymer Electrolyte Membranes // Macromolecules. American Chemical Society, 2016. – Vol. 49, № 15. – P. 5637–5648.
6. Liu, W. et al. Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires // Nature Energy. – 2017. – Vol. 2, № 5.
7. Flora, X. H., M. Ulaganathan, Rajendran S. Role of Different Plasticizers in Li-Ion Conducting Poly(Acrylonitrile)-Poly(Methyl Methacrylate) Hybrid Polymer Electrolyte // International Journal of Polymeric Materials. Taylor & Francis, 2013. – Vol. 62, № 14. – P. 737–742.

8. Li, Z. et al. Solvent-Mediated Li₂S Electrodeposition: A Critical Manipulator in Lithium–Sulfur Batteries // *Advanced Energy Materials*. Wiley-Blackwell, 2018. – Vol. 9, № 1.
9. Zhou, C. et al. Understanding the Role of Solvents on the Morphological Structure and Li-Ion Conductivity of Poly(vinylidene fluoride)-Based Polymer Electrolytes // *Journal of The Electrochemical Society*. Electrochemical Society, 2020. – Vol. 167, № 7. – P. 070552–070552.
10. Voigt, N., van Wüllen L. The mechanism of ionic transport in PAN-based solid polymer electrolytes // *Solid State Ionics*. – 2012. – Vol. 208. – P. 8–16.
11. Łatoszyńska, A. A. et al. Proton conducting Gel Polymer Electrolytes for supercapacitor applications // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 242. – P. 31–37.
12. Chintapalli, S., Frech R. Effect of plasticizers on high molecular weight PEO-LiCF₃SO₃ complexes // *Solid State Ionics*. – 1996. – Vol. 86–88. – P. 341–346.
13. Zhang, W. et al. Synthesis and Characterization of Gel Polymer Electrolyte Based on Epoxy Group via Cationic Ring-Open Polymerization for Lithium-Ion Battery // *Membranes*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. – Vol. 12, № 4. – P. 439–439.
14. Verdier, N. et al. Cross-Linked Polyacrylonitrile-Based Elastomer Used as Gel Polymer Electrolyte in Li-Ion Battery // *ACS Applied Energy Materials*. American Chemical Society, 2019. – Vol. 3, № 1. – P. 1099–1110.
15. Wang, Z. et al. Influence of Salt Content on Polymer Dissolution and Ionic Association in Polymer Electrolyte // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2001. – Vol. 4, № 8. – P. A132.
16. Wang, Z. et al. Ion Transport in Polyacrylonitrile-Based Electrolytes with High LiTFSI Contents // *Electrochemical and Solid-State Letters*. Electrochemical Society, 2001. – Vol. 4, № 9. – P. A148–A148.
17. Veerapandian, Ponnuchamy, Mossa S., Ioannis Skarmoutsos. Solvent and Salt Effect on Lithium Ion Solvation and Contact Ion Pair Formation in Organic Carbonates: A Quantum Chemical Perspective // *Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society, 2018. – Vol. 122, № 45. – P. 25930–25939.
18. Ahmetov, N. S. Obshchaya i neorganicheskaya himiya: ucheb. dlya vuzov / N. S. Ahmetov. – 4-e izd., ispr. – Moskva : «Akademiya», 2001. – 743 s.

I. D. Ivanov¹, A. N. Gaidadin¹, V. V. Klimov, A. V. Navrotsky¹, E. C. Shirokova²

INFLUENCE OF SOLVENT SYSTEM COMPOSITION ON IONIC CONDUCTIVITY OF QUASI-TPE BASED ON PVDF AND HBNK

¹Volgograd State Technical University

²Vyatka State University

Abstract: In this work the influence of composition on ionic conductivity of blended solid polymer electrolytes prepared on the basis of a composition of polyvinylidene fluoride and hydrogenated butadiene-nitrile rubber with the addition of lithium bis(trifluorosulfonyl)imide has been studied. Quasi-solid polymer electrolytes were prepared by solution watering method. The influence of the type of selective solvent, polymer molecular weight and solvent content on the ionic conductivity was studied.

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