

УДК 544.6.018.47-036.5

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-81-87

Д. В. Ежов, А. Н. Гайдадин, В. В. Климов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ
СМЕСЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ОТ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ В КОМПОЗИЦИИ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: lit@vstu.ru

В статье осуществляется прогноз совместимости полимеров для полимерных электролитов полуэмпирическим методом РМЗ, а также устанавливается зависимость проводимости полимерных электролитов от совместимости полимеров, образующих матрицу электролита. Учет выявленной зависимости позволяет оптимизировать рецептуростроение полимерных электролитов и повысить проводимость аккумуляторов на их основе.

Ключевые слова: полимерные электролиты, совместимость полимеров, поливинилиденфторид, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, полиэтиленоксид, полиметилметакрилат, полипропиленкарбонат

Введение

Полимерные электролиты с каждым годом вызывают все больший интерес среди ученых и

производителей аккумуляторов [1–4]. В настоящее время разработчики рецептур, помимо традиционной разработки электролитов, свя-

занной с подбором полимеров, исходя из их строения, а также выбором генератора иона – соли [5; 6], стали уделять больше внимания созданию смесевых полимерных электролитов на основе полимеров с различной степенью совместимости [7–9]. Выбор данного направления исследований во многом связан с синергетическим эффектом, вызванным образованием межфазного слоя в полимерной матрице электролита, в который диффундируют ионы, возникшие при сольватации соли. Таким образом, возникающие области повышенной концентрации соли в межфазном слое вызывают рост ионной проводимости [7–9], что повышает эффективность работы электролита в аккумуляторе.

В контексте разработки полимерных электролитов вопрос совместимости высокомолекулярных компонентов друг с другом играет столь же важную роль, как и для других полимерных композитов [10; 11]. Наиболее часто оценку совместимости полимеров осуществляют по теории Флори-Хаггинса [12], рассчитывая параметры совместимости по энергетическим инкрементам отдельных атомов и атомных группировок, как, например, осуществляется расчет по методу Аскадского [13; 14].

В нашей работе [15] классические подходы к прогнозу совместимости были подвержены критике из-за неточности расчетов, связанных с акцентом внимания на одном мономерном звене в случае гомополимера, или на сомономерных звеньях для сополимера, что не отражает действительного строения соединений. Для прогнозирования органических соединений находят широкое применение и отличаются эффективностью квантовохимические расчеты, в частности, метод РМЗ, построенный на оценке изменения полной энергии системы «полимер – полимер». При этом составление расчетных моделей ведется с учетом сегментов Куна выбранных полимеров для учета подвижности макромолекул в процессе расчета [16–18].

Анализ сторонних публикаций [19; 20] показал большую популярность поливинилиденфторида (ПВДФ) в качестве не только гомополимерной, но и смесевой матрицы полимерных электролитов. Пристальное внимание к данному полимеру обусловлено наличием в нем электроотрицательных групп фтора, стойкостью к щелочам и кислотам, а также приемлемым показателям проводимости для электролитов на его основе [20]. В связи с этим целесообразной выглядит разработка смесевых электролитов на основе ПВДФ с добавлением второго полимера

с электроотрицательными группами для достижения синергетического эффекта и повышения проводимости электролитов.

Эксперименты по созданию смесевых электролитов и определению их проводимости проводятся все более часто [7–9]. Однако для оптимизации их рецептуростроения возникает потребность в установлении зависимости между совместимостью полимерных пар и проводимостью электролитов на их основе. Выявление такой зависимости позволит более точно подбирать полимеры для матрицы электролита, избегая большого количества экспериментов по изготовлению смесей и определению их проводимости при добавлении генератора ионов, что позволит ускорить разработку более эффективных полимерных электролитов и аккумуляторов на их основе.

Таким образом, целью данной работы является прогноз совместимости полимерных пар на основе ПВДФ и других выбранных полимеров и сравнение этих данных с данными по проводимости аналогичных электролитов, полученных в других работах [20; 21].

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В настоящем исследовании использовали полимеры: поливинилиденфторид (ПВДФ), полиметилметакрилат (ПММА), полипропиленкарбонат (ППК), полиэтиленоксид (ПЭО); сополимер: гидрированный бутадиен-нитрильный каучук (ГБНК), а также полимерные пары: ПВДФ-ГБНК, ПВДФ-ПЭО, ПВДФ-ПММА и ПВДФ-ППК.

Программное обеспечение. Квантовохимические расчеты производили с использованием программного обеспечения HyperChem v. 8.0 (HyperChem for Windows AC Release 8.0. HyperCube Inc. 2007 s/n 12-800- 1501700060).

Составление расчетных моделей. Расчетные модели содержат несколько мономерных звеньев и учитывают свойства макромолекул полимера. Размеры моделей и число содержащихся в них мономерных звеньев определяется длиной сегмента Куна выбранных полимеров, как общепринятой характеристикой независимого подвижного сегмента вращения участка макромолекулы [17].

Обсуждение результатов

Геометрическая оптимизация полимерных пар осуществлялась в программном обеспечении Hyper Chem. Для эмуляции реальных эксплуатационных условий расчетные модели подвергались вращательно-колебательному анали-

зу при температуре 273К. После геометрической оптимизации фиксировались значения изменения полной энергии отдельных полимеров и смесевых систем «полимер – полимер», которые использовались в дальнейшем в расчете.

В качестве критерия совместимости полимерной пары выступает изменение полной энергии системы, определяемое по формуле:

$$\Delta E = E_{\text{смеси}} - (E_a + E_b), \quad (1)$$

где $E_{\text{смеси}}$ – полная энергия полимерной пары, ккал/моль, E_a и E_b – полные энергии отдельных полимеров а и b, ккал/моль.

Полимерная пара предполагается совместимой в случае, если значение изменения полной энергии системы ΔE отрицательно, что коррелирует с самопроизвольно протекающими реакциями и саморегулирующимися системами [18].

В соответствии с экспериментальными данными по ионной проводимости полимерных электролитов [20; 21], для расчета составлялись модели полимерных пар ПВДФ-ГБНК, ПВДФ-ПЭО, ПВДФ-ПММА и ПВДФ-ППК с заданным соотношением мономерных звеньев в паре (1:1) (рис. 1–4):

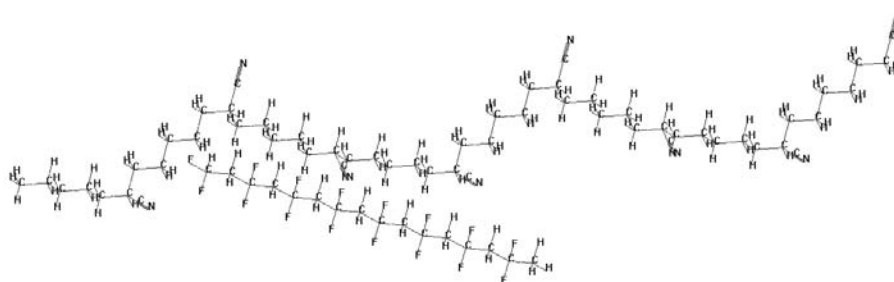


Рис. 1. Расчетная модель ПВДФ-ГБНК с соотношением мономеров 1:1

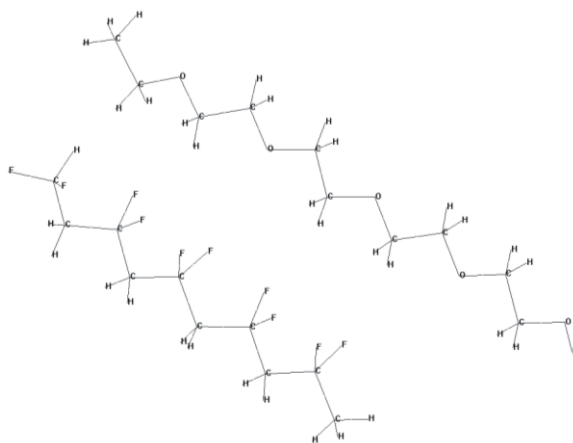


Рис. 2. Расчетная модель ПВДФ-ПЭО с соотношением мономеров 1:1

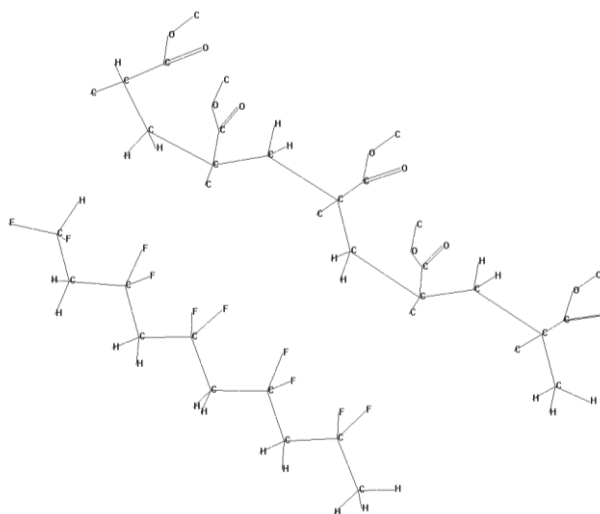


Рис. 3. Расчетная модель ПВДФ-ПММА с соотношением мономеров 1:1

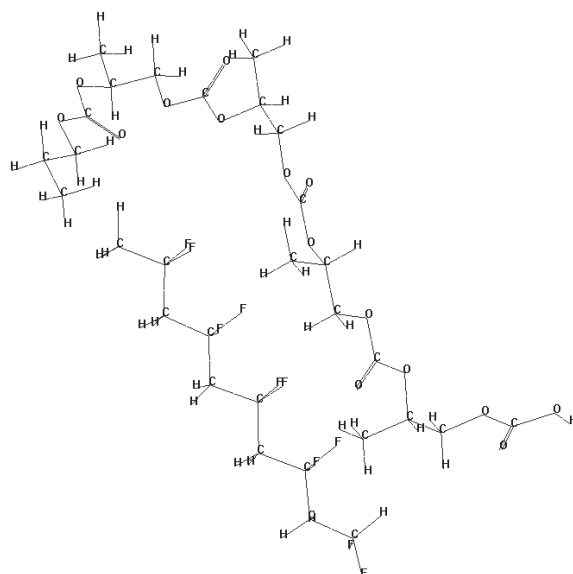


Рис. 4. Расчетная модель ПВДФ-ППК с соотношением мономеров 1:1

Расчет осуществлялся в «чистом рабочем поле программы» (ΔE , ккал/моль), с использованием функции периодического бокса ($\Delta E(\text{бокс})$, ккал/моль), являющегося допущением при проведении квантово-химического моделирования, что позволяет аппроксимировать большую (бес-

конечную) систему к размеру элементарной ячейки. Данный подход описывался в нашей предыдущей работе [15].

Результаты прогноза представлены в таблице и на рис. 5.

Сравнение результатов совместимости полимерных пар полуэмпирическим методом РМЗ с экспериментальными данными по проводимости полимерных электролитов

Соотношение полимеров		Параметры системы		
		ΔE , ккал/моль	$\Delta E(\text{бокс})$, ккал/моль	Проводимость, См/см
ПВДФ	ГБНК			
1	1	-4,5	-7,5	$2,10 \times 10^{-4}$
ПВДФ	ПЭО			
1	1	-0,7	-0,7	$1,70 \times 10^{-4}$
ПВДФ	ПММА			
1	1	-13,0	-13,0	$3,13 \times 10^{-4}$
ПВДФ	ППК			
1	1	-30,0	-30,0	$3,40 \times 10^{-4}$

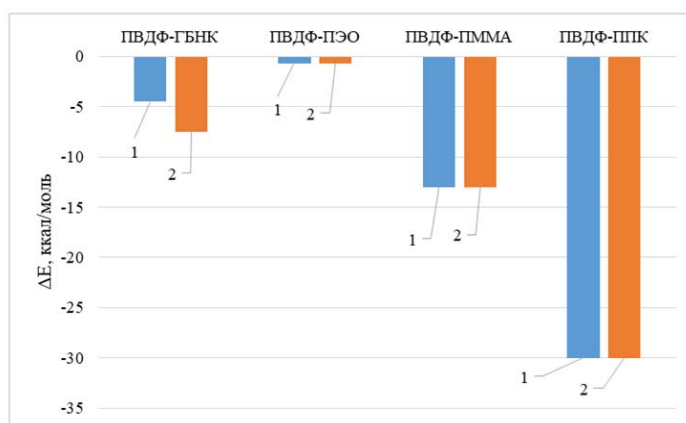


Рис. 5. Данные о совместимости полимерных пар в чистом рабочем поле программы (1) и в периодическом боксе (2)

Как видно из таблицы, наиболее совместимая полимерная пара (ПВДФ-ППК) обладает наибольшей проводимостью среди других представленных пар. Прослеживается обратная

зависимость проводимости полимерных электролитов от совместимости полимерных смесей, выраженной в значениях изменения полной энергии системы (рис. 5 и 6).

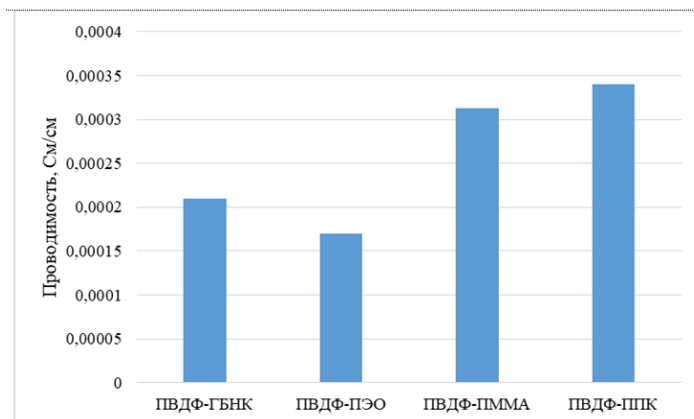


Рис. 6. Данные о проводимости полимерных пар

Выводы

В результате расчета совместимости квантовохимическим полуэмпирическим методом РМЗ полимерных пар ПВДФ-ГБНК, ПВДФ-ПЭО, ПВДФ-ПММА и ПВДФ-ППК было выяснено, что выбранные полимер-полимерные системы характеризуются отрицательным значением изменения полной энергии системы и являются совместимыми.

Наилучшей проводимостью отличаются полимерные пары с большим изменением полной энергии системы. Так, например, из таблицы видно, что пара ПВДФ-ППК с $\Delta E = -30,0$ ккал/моль имеет проводимость $3,40 \times 10^{-4}$, тогда как пара ПВДФ-ПЭО с $\Delta E = -0,7$ ккал/моль имеет меньшую проводимость, равную $1,70 \times 10^{-4}$. Таким образом, выявленная зависимость может оказать положительное влияние на срок разработки новых полимерных электролитов с более высокой ионной проводимостью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жуковский, В. М. Новые литийпроводящие полимерные электролиты для химических источников тока / В. М. Жуковский, О. В. Бушкова, Б. И. Лирова [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2001. – Т. 1. – № 1–2. – С. 43–49.
2. Скундин, А. М. Твердые полимерные электролиты на основе Нафiona для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов / А. М. Скундин // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сборник материалов XIX Российской конференции (Екатеринбург, 17–21 сентября 2023 г.). – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2023. – С. 388–390.
3. Кулова, Т. Л. Полимерные электролиты для натрий-ионных аккумуляторов / Т. Л. Кулова, А. М. Скундин //

Электрохимическая энергетика. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 26–47.

4. Ярмоленко, О. В. Полимерные электролиты для литиевых источников тока: современное состояние и перспективы развития / О. В. Ярмоленко, К. Г. Хамтуллина // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 3. – С. 59–76.

5. Ишмухаметова, К. Г. Новые твердые полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата для литиевых источников тока / К. Г. Ишмухаметова, О. В. Ярмоленко, Л. М. Богданова [и др.] // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 594–599.

6. Ходорко, О. В. Ион-проводящие полимерные электролиты на основе полиакрилонитрила / О. В. Ходорко, О. А. Семенихин, В. Г. Сергеев, Е. В. Антипов // Электрохимия органических соединений. ЭХОС-2018: Тезисы докладов XIX Всероссийского совещания с международным участием, Новочеркасск, 03–06 октября 2018 года / Под общей редакцией А. Г. Крвенко, В. А. Курмаза. – Новочеркасск: "НОК", 2018. – С. 74.

7. Manuel, Stephan, A. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries / A. Manuel Stephan, K. S. Nahm // Polymer. – 2006. – V. 47. – P. 5952–5964.

8. Jiang, Y. Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries // Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma [and other] // Polymers. – 2018. – V. 10. – № 11. – P. 1–13.

9. Zhu, Y. A trilayer poly(vinylidene fluoride)/polyborate/poly(vinylidene fluoride) gel polymer electrolyte with good performance for lithium ion batteries / Y. Zhu, S. Xiao, Y. Shi and other // Journal of Materials Chemistry. – 2013. – V. 26. – P. 7790–7797.

10. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров / В. Н. Кулезнев. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.

11. Пол, Д. Полимерные смеси: Рецептуры и свойства / Д. Пол, К. Бакнелл. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009. – 1200 с.

12. Аскадский, А. А. Прогнозирование совместимости полимеров, анализ состава микрофаз и ряда свойств смесей / А. А. Аскадский, Т. А. Мацевич, М. Н. Попова и др. // Высокомолекулярные соединения. – 2015. – Т. 57. – С. 162–175.

13. Аскадский, А. А. Введение в физико-химию полимеров [Текст] / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 380 с.
14. Завидов, О. В. Изучение совместимости поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом для применения в качестве полимерной матрицы для твердых полимерных электролитов / О. В. Завидов, И. Д. Иванов, Д. В. Ежов [и др.] // Химическая технология и техника : материалы 87-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием) (г. Минск, 31 янв. – 17 фев. 2023 г.) / Белорус. гос. технол. ун-т; отв. за издание И. В. Войтов. – Минск, 2023. – 401 с.
15. Ежов, Д. В. Прогнозирование совместимости полимеров для полимерных электролитов полуэмпирическим квантовохимическим методом / Д. В. Ежов, А. Н. Гайдадин, В. В. Климов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12(295) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2024. – С. 109–117.
16. Панченко, А. Н. Сравнение полуэмпирических методов расчета / А. Н. Панченко // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. – 2023. – Т. 5, № 80. – С. 54–57.
17. Лачинов, М. Б. Общие представления о полимерах. Кафедра высокомолекулярных соединений МГУ. Под редакцией профессора В. П. Шибаева / М. Б. Лачинов, Е. А. Литманович, В. С. Пшежецкий. – Москва 2003 г. – 30 с.
18. Стромберг, А. Г. Физическая химия: учебник для хим. спец. вузов. – 6-е изд. / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2006. – 527 с.
19. Zhang, P. Flexible poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based gel polymer electrolyte for high-performance lithium-ion batteries / P. Zhang, R. Li, J. Huang [and other] // RCS Advances. – 2021. – № 11. – P. 11943–11951.
20. Завидов, О. В. Исследование твердых электролитов на основе смеси полимеров поливинилиденфторида и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / О. В. Завидов, И. Д. Иванов, В. В. Климов [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12(283) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2023. – С. 54–61.
21. Завидов, О. В. Влияние типа полимера на ионную проводимость твердых полимерных электролитов для литий ионных источников тока / О. В. Завидов, А. Р. Ревенков // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2024» (12–26 апреля 2024 г.), секция «Химия» / отв. ред.: А. В. Дзубан; Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова. – М., 2024. – С. 149.
22. razvitiya / O. V. Yarmolenko, K. G. Hamtullina // Al'ternativnaya energetika i ekologiya. – 2010. – № 3. – S. 59–76.
23. Ishmukhametova K. G., Yarmolenko O.V., Bogdanova L.M., Rozenberg B.A., Efimov O.N. New solid polymer electrolytes based on polyester diacrylate for lithium power sources. Russian Journal of Electrochemistry. – 2009. – V. 45, N 5. – P. 558–563.
24. Ion-provodyashchie polimernye elektrolity na osnove poliakrilonitrila / O. V. Hodorko, O. A. Semenihin, V. G. Sergeev, E. V. Antipov // Elektrokhimiya organicheskikh soedinenij. EHOS-2018 : Tezisy dokladov XIX Vserossijskogo soveshchaniya s mezhdunarodnym uchastiem, Novocherkassk, 03–06 oktyabrya 2018 goda / Pod obshej redakciej A. G. Krvenko, V. A. Kurmaza. – Novocherkassk: "NOK", 2018. – S. 74.
25. Manuel Stephan, A. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries / A. Manuel Stephan, K. S. Nahm // Polymer. – 2006. – V. 47. – P. 5952–5964.
26. Jiang, Y. Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries // Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma [and others] // Polymers. – 2018. – V. 10. – No. 11. – P. 1–13.
27. Zhu, Y. A trilayer poly(vinylidene fluoride)/polyborate/poly(vinylidene fluoride) gel polymer electrolyte with good performance for lithium ion batteries / Y. Zhu, S. Xiao, Y. Shi and others // Journal of Materials Chemistry. – 2013. – V. 26. – P. 7790–7797.
28. Kuleznev, V. N. Smesi i splavy polimerov / V. N. Kuleznev. – Sankt-Peterburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2013. – 216 s.
29. Paul, D. R. Polymer Blends / D. Paul, K. Bucknall. – New York : Elsevier Inc., 1978. – 501 p.
30. Askadskii, A. A., Matseevich T.A., Popova M.N., Kondrashchenko V.I. Prediction of the compatibility of polymers and analysis of the microphase compositions and some properties of blends. Polymer Science, Series A. – 2015. – V. 57. – N 2. – P. 186–199.
31. Askadskij, A. A. Vvedenie v fiziko-himiyu polimerov [Tekst] / A. A. Askadskij, A. R. Hohlov. – Moskva : Nauchnyj mir, 2009. – 380 s.
32. Zavidov, O. V. Izuchenie sovmestimosti polivinilidenftrida i sopolimera butadiena s akrilonitrilom dlya primeneniya v kachestve polimernoj matricy dlya tverdyh polimernyh elektrolitov / O. V. Zavidov, I. D. Ivanov, D. V. Ezhov [i dr.] // Himicheskaya tekhnologiya i tekhnika : materialy 87-j nauch.-tekhn. konf. profes.-prepodavat. sostava, nauch. Sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunar. uchastiem) (g. Minsk, 31 yanv. – 17 fev. 2023 g.) / Belorus. Gos. tekhnol. un-t; otv. za izdanie I. V. Vojtov. – Minsk, 2023. – 401 s.
33. Ezhov, D. V. Prognozirovaniye sovmestimosti polimerov dlya polimernyh elektrolitov poluempiricheskim kvantovohimicheskim metodom / D. V. Ezhov, A. N. Gajdadin, V. V. Klimov // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2024. – № 12(295). – S. 109–117.
34. Panchenko, A. N. Sravneniye poluempiricheskikh metodov raschyota // Mezhdunarodnyj zhurnal gumanitarnyh i estestvennyh nauk. – 2023. – T. 5. – № 80. – S. 54–57.
35. Lachinov, M. B., Litmanovich E.A., Pshezheckij V.S. Obshchie predstavleniya o polimerah. Kafedra vysokomolekulyarnyh soedinenij MGU. Pod redakciej professora V. P. Shibaeva. – Moskva 2003 g. – 30 s.
36. Stromberg, A. G., Semchenko D. P. Fizicheskaya himiya: uchebnik dlya him. spec. vuzov. – 6-e izd. – Moskva: Vysshaya shkola, 2006. – 527 s.
37. Zhang, P. Flexible poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based gel polymer electrolyte for high-per-

REFERENCES

formance lithium-ion batteries / P. Zhang, R. Li, J. Huang [and other] // RCS Advances. – 2021. – № 11. – P. 11943–11951.

20. *Zavidov, O. V.* Issledovanie tverdyh elektrolitov na osnove smesi polimerov polivinilidenflorida i gidrirovannogo butadien-nitril'nogo kauchuka / O. V. Zavidov, I. D. Ivanov, V. V. Klimov [i dr.] // Izvestiya Volgogradskogo gosudars-tvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2023. – № 12(283). – S. 54–61.

21. *Zavidov, O. V.* Vliyanie tipa polimera na ionnuyu provodimost' tvorydyh polimernyh elektrolitov dlya litij ionnyh istochnikov toka / O. V. Zavidov, A. R. Revenkov // Materialy Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii studentov, aspirantov i molodyh uchyonyh «Lomonosov 2024» (12–26 aprelya 2024 g.), sekciya «Himiya» / otv. red.: A. V. Dzuban; Moskovskij gos. universitet im. M. V. Lomonosova. – Moskva, 2024. – S. 149.

D. V. Ezhov, A. N. Gaidadin, V. V. Klimov

**STUDY OF THE DEPENDENCE OF CONDUCTIVITY
OF MIXED POLYMER ELECTROLYTES ON THE COMPATIBILITY
OF POLYMERS IN THE COMPOSITION**

Volgograd State Technical University

Abstract: The article predicts the compatibility of polymers for polymer electrolytes using the semi-empirical PM3 method, and also establishes the dependence of the conductivity of polymer electrolytes on the compatibility of polymers that form the electrolyte matrix. Taking into account the identified dependence allows optimizing the formulation of polymer electrolytes and increasing the conductivity of batteries based on them.

Keywords: polymer electrolytes, polymer compatibility, polyvinylidene fluoride, hydrogenated nitrile butadiene rubber, polyethylene oxide, polymethyl methacrylate, polypropylene carbonate