

УДК 621.315.5

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ПЛЕНОЧНЫЙ КАТОД/ПЛЕНОЧНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

© 2015 С. С. Попова, А. В. Денисов, Т. О. Рябухова, Н. А. Окишева

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета
имени Гагарина Ю. А., пл. Свободы, 17, 413100 Саратовская обл. г. Энгельс, Россия
e-mail: natalia.okisheva@gmail.com

Поступила в редакцию 29.06.2015 г.

Аннотация. Исследована электрохимическая система $C_8CrO_3 + C(ВАЦ)/LiI(ВАЦ)/LiAl$, в которой катодный материал и электролит заключены в полимерную матрицу из ВАЦ (вторичный ацетат целлюлозы). На основе импедансных измерений показано принципиальное различие в структурах образцов ВАЦ(C/C_8CrO_3) исследованных составов вследствие различной природы взаимодействий C_8CrO_3 и графита с функциональными группами ВАЦ и их зависимости от способа химического модифицирования поверхности катода.

Ключевые слова: пленочный катод, полимерная матрица из вторичного ацетата целлюлозы.

ВВЕДЕНИЕ

Создание обратимо работающих литиевых источников тока пленочной конструкции с твердым полимерным электролитом на основе вторичного ацетата целлюлозы (ВАЦ) и электродами толщиной менее 100 мкм и большой рабочей поверхностью открывает возможность для заметного увеличения удельной разрядной мощности (до 200 Вт·ч·кг⁻¹) [1—5].

Как известно, целлюлоза и ее эфиры могут существовать в нескольких структурных модификациях, а ее частично замещенные эфиры обладают значительной неоднородностью структуры и содержат большое количество дефектов. Вторичный ацетат целлюлозы со степенью замещения гидроксильных групп $\gamma=240\div 260$ хорошо растворим в ацетоне, что позволяет формовать пленки ВАЦ из растворов в ацетоне. Присутствие ацетатных и гидроксильных групп определяет поведение ВАЦ пленок при воздействии различных факторов. Например, при допировании солью LiI [6—8] возможно взаимодействие катионов Li⁺ с электродонорным кислородом гидроксильных и сложноэфирных групп, а также глюкозидным кислородом, которые могут служить для катионов Li⁺ донорами неподеленных электронных пар. В результате координационного взаимодействия иона с фрагментом макромолекулы ВАЦ ослабляется связь катион-

анион и обеспечивается свобода перемещения катиона в полимерной матрице от одной функциональной группы к другой (эстафетная проводимость) [9—11].

Таким образом, можно ожидать, что путем воздействия электрическим током, давлением, температурой, химическими реагентами (кислоты, щелочи, растворители) можно изменять структуру ВАЦ пленок и соответственно электропроводность межфазной границы пленочный электрод/электролит.

В настоящей работе предметом исследования была электрохимическая система $C_8CrO_3 + C(ВАЦ)/LiI(ВАЦ)/LiAl$, в которой катодный материал и электролит вводили в полимерную матрицу из ВАЦ, что неизбежно должно приводить к значительным омическим потерям напряжения. Однако подвергая такие матричные структуры химическому воздействию щелочей, кислот, растворителей, механическому или термовоздействию, можно регулировать омические потери и электрические характеристики системы. Одним из наиболее чувствительных к таким воздействиям электрохимических методов является импеданс электрохимической системы [12, 13].

Катод представлял собой пленки, содержащие различные количества соединения внедрения C_8CrO_3 в смеси с графитом С, электролитом служили пленки ВАЦ, содержащие 80 %-ный LiI от

массы сухой пленки. Анод LiAl изготавливали из алюминиевой фольги путем катодного внедрения [8] лития из апротонного органического 1 М раствора LiClO₄ в смеси пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ) в соотношении 1 : 1. Импеданс ячейки измеряли на мосту переменного тока Р-5021 в комплекте с нуль-индикатором Ф582 и генератором звуковых сигналов ГЗ-34 в интервале частот от 200 до 0.2 кГц. Амплитуда напряжения переменного тока составила 10 мВ.

Цель настоящей работы — исследование влияния химического модифицирования поверхности катода на сопротивление межфазной границы катод — твердый пленочный электролит на основе вторичного ацетата целлюлозы, наполненный иодидом лития LiI.

1. МЕТОДИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ЭЛЕКТРОЛИТА LiI

Пленочный электролит на основе ВАЦ, наполненного иодидом лития, получали способом сухого формования [10] из 10 %-ных растворов ВАЦ в ацетоне. Использовали свежеприготовленные растворы, так как со временем возможна их коагуляция. Навеску измельченного LiI, высушенного до постоянной массы, смешивали с определенным объемом раствора ВАЦ в ацетоне. Суспензию выливали в цилиндрические формы (диаметр 5 см, площадь основания 78.5 см²), торец которых шлифовывали к подложке из стекла. Суспензию в форме оставляли на 48 часов в вытяжном шкафу, при температуре 19—20 °С, при этом в результате испарения ацетона происходило фазовое разделение и формирование трехмерной структуры студня. Действие противоположных сил контракции в студне ВАЦ и адгезии его к подложке приводило к микроразрывам в структуре студня и формированию мелкопористой структуры [11, 12].

Исследование пленок с содержанием (масс.%): 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 наполнителя (LiI) от массы сухой пленки позволило выявить закономерности влияния степени структурирования макромолекул и их агрегирования в маточных растворах на структуру ВАЦ(LiI) пленок и их электролитические свойства.

2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОЧНОГО КАТОДА C₈CrO₃ (ВАЦ)

Катод также получали в виде пленок на основе ацетата целлюлозы, наполненного C₈CrO₃ в смеси с графитом. Содержание смеси C₈CrO₃ и графита в пленках варьировали от 10 до 90 % от массы ВАЦ.

При каждом заданном содержании C₈CrO₃ количество графита варьировали от 0 до 80 %. Содержание C₈CrO₃ определяли относительно массы смеси ВАЦ+C₈CrO₃. Например, для приготовления катода с содержанием 5 % C₈CrO₃ (0 % С) брали 10 мл 10 % раствора ВАЦ в ацетоне, что в пересчете на объем соответствует 113 мл ацетона. Следовательно, в 10 мл полученного раствора содержится 0.885 г ВАЦ, а масса сухой наполненной пленки C₈CrO₃ (ВАЦ) составит 0.931 г. Соответственно, для приготовления суспензии 5 % C₈CrO₃ на основе 10 мл раствора ВАЦ необходимая навеска C₈CrO₃ составит 0.046 г.

Рассчитанные количества углеродной добавки (0.401 г), C₈CrO₃ (0.1 г) и 10 мл 10 % раствора ВАЦ перемешивали до гомогенного состояния. Для полного смачивания достаточно 10 минут.

Синтез C₈CrO₃ проводили сухим способом: порошок CrO₃ и графита после измельчения в равных количествах смешивали, снова перетирали в течение 30 минут до однородного состояния и спекали в муфельной печи при T=198 °С в течение 40 ч.

Отмеренные количества порошков графита и C₈CrO₃ предварительно тщательно перемешивали в фарфоровой ступке в течение 20 минут.

3. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ LiAl-АНОДА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ

В качестве анода использовали пленочный литий-алюминиевый электрод, который готовили по методу катодного внедрения лития в алюминиевую матрицу из раствора LiClO₄ моль/л в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (1 : 1 по объему).

Внедрение лития в Al-электрод-матрицу проводили в ячейке из термостойкого стекла, снабженной термостатирующей рубашкой. Перед каждой серией опытов ячейка промывалась горячей серной кислотой, большим количеством проточной воды, ополаскивалась бидистиллированной водой и сушилась при 105 °С. Перед опытом ячейку ополаскивали рабочим раствором. Противозлектродом служила платина.

Для измерения потенциала на рабочем Al-электроде использовали неводный хлорсеребряный электрод (ХСЭ), который соединялся с электролитической ячейкой через промежуточный сосуд с помощью капилляра Луггина. Соединительный сосуд также был снабжен термостатирующей рубашкой.

Неводный ХСЭ готовили на основе стандартного ХСЭ, который многократно промывали биди-

стиллированной водой и сушили при 105 °С, промывали в ДМФ и вновь сушили. Высушенный электрод помещали в сосуд с рабочим 1М раствором LiClO_4 в смеси ПК+ДМЭ (1 : 1), насыщенным хлоридом лития и выдерживали в течение 1—3 суток. Этим же раствором заполняли промежуточный сосуд и капилляр Луггина.

4. МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Процесс сборки ячейки производили в следующей последовательности. В корпус ячейки из полиметилметакрилата ГОСТ 10667—68 (рис. 1) помещали таблетку твердого электролита, уплотняли фторопластовым кольцом и поджимали гай-

кой, чтобы обеспечить изоляцию катода от анода и избежать короткого замыкания. Затем с одной стороны к таблетке электролита подпрессовывали тонкоизмельченную однородную смесь исследуемого вещества с сажей или другим угле-графитовым материалом, а с другой с помощью второго пуансона поджимали пластину анода. Собранный ячейку заливали герметиком, в состав которого входили: канифоль, парафин, натуральный каучук соответственно по 49, 49 и 2 масс.%, и устанавливали в поджимное устройство (рис. 2). Давление поджима в каждом случае подбирали экспериментально; торцы пуансонов механически полировали до зеркального блеска и протирали этиловым спиртом.

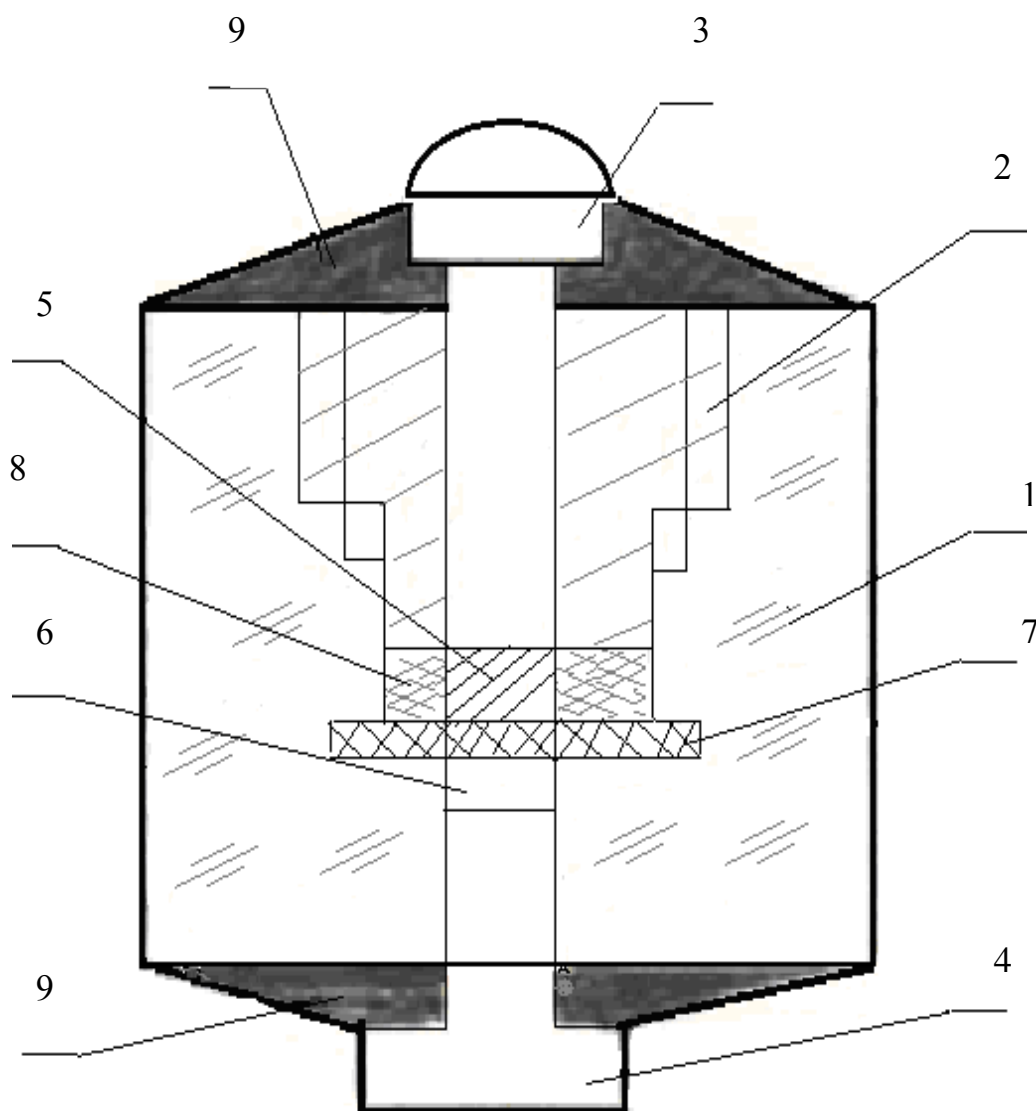


Рис. 1. Электрохимическая ячейка:

1 — корпус; 2 — поджимная гайка; 3, 4 — титановые пуансоны; 5 — анод LiAl ; 6 — катод $\text{C}_8\text{CrO}_3+\text{C}(\text{ВАЦ})$; 7 — твердый электролит $\text{Li}(\text{ВАЦ})$; 8 — фторопластовое кольцо уплотнения; 9 — герметик

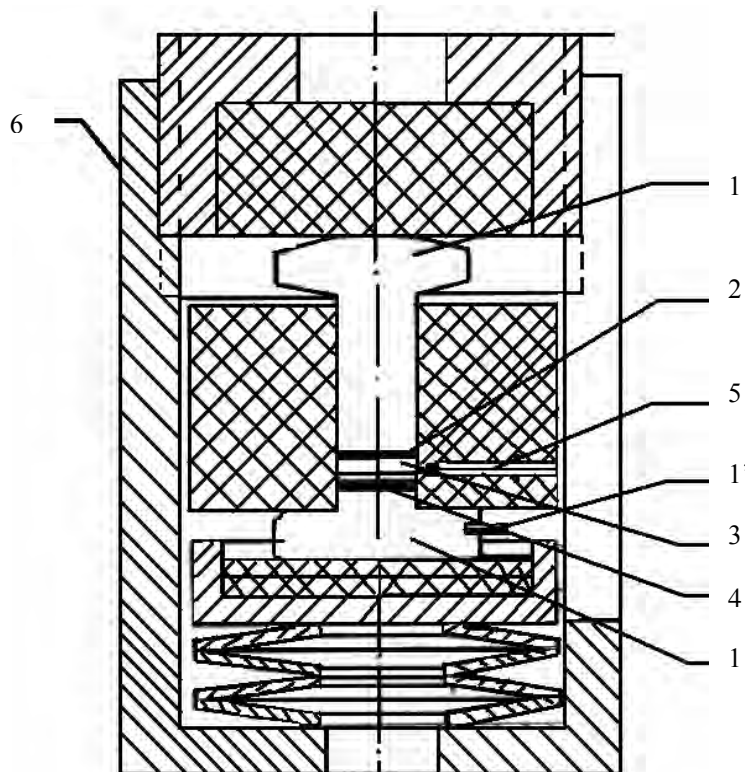


Рис. 2. Схема поджимного устройства:

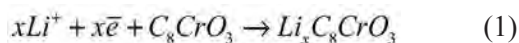
1 — титановые пуассоны; 1' — токоподвод; 2 — анод; 3 — электролит; 4 — таблетка катодного материала; 5 — электрод сравнения; 6 — корпус поджимного устройства «бомбы»

Поверхность электролитной пленки перед испытанием обрабатывали в 0.1 М растворах щелочи NaOH, уксусной кислоты CH₃COOH, в спирте или ацетоне [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех исследованных составов материала катода годограф импеданса (рис. 3) имел две полуокружности с радиусами R₁ и R₂, соответствующие двум процессам в исследуемой системе: переносу ионов лития через межфазную границу (область

более низких частот, R₂) C₈CrO₃(ВАЦ)/Li(ВАЦ) и интеркалированию ионов лития в структуру C₈CrO₃ по реакции:



(высокочастотная область, R₁).

Сопротивление R₁ и R₂ на границе электрод/электролит определяли путем экстраполяции полуокружностей в точку R₀ [13] при доверительном интервале ±5 %. Значения R₁, i_{0,1}, R₀ и электропроводность электролита σ приведены в таблице.

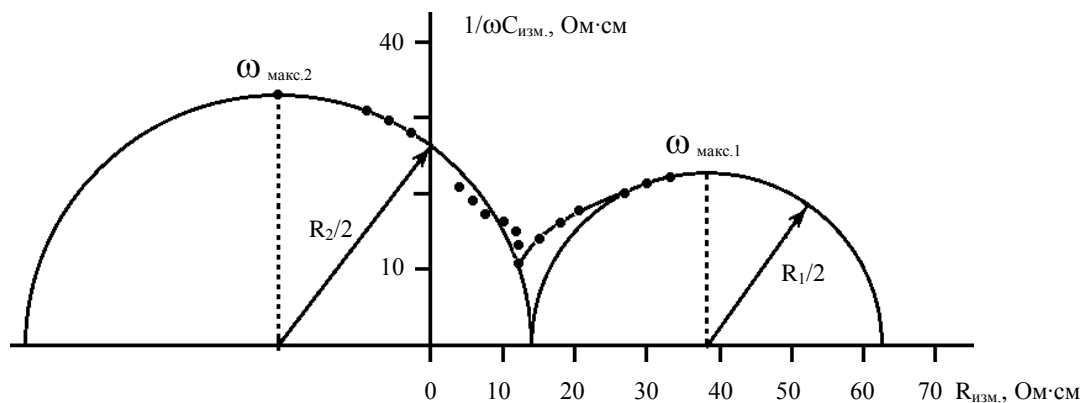


Рис. 3. Годограф импеданса системы C₈CrO₃ + C(ВАЦ)/ Li(ВАЦ) при содержании C₈CrO₃ — 90 % и C — 10 %

Таблица. Электрические параметры ячейки LiAl/LiI(ВАЦ)/C₈CrO₃+C(ВАЦ) при обработке электролитной пленки различными реагентами

Реагент обработки ТПЭ LiI (ВАЦ)	Соотношение C ₈ CrO ₃ : C (масс %)	Электрические параметры			
		R ₂ ·10 ³ , Ом·см	σ·10 ³ , см·с ⁻¹	R ₁ ·10 ³ , Ом·см	i _{0,1} ·10 ⁶ , А·см ⁻²
NaOH, 0.1 моль/л	9:1	1.2		1.05	2.5
	7:3	1.4	2.0	0.40	6.5
	5:5	2.1	1.8	0.45	5.8
	3:7	2.1	0.8	0.50	5.2
	1:9	3.0	0.5	0.06	4.7
CH ₃ COOH, 0.1 моль/л	9:1	4.0	0.5	0.60	4.3
	7:3	3.1	0.5	0.80	3.3
	5:5	1.4	0.5	0.85	3.1
	3:7	1.4	0.6	0.85	3.1
	1:9	1.2	1.8	1.00	2.5
C ₂ H ₅ OH	9:1	3.3	0.7	0.60	4.3
	7:3	1.8	0.8	1.00	2.6
	5:5	1.4	2.0	0.40	6.5
	3:7	1.2	2.2	0.70	3.7
	1:9	1.2	3.7	1.10	-
CH ₃ C(O)CH ₃	9:1	4.0	0.4	0.40	6.5
	7:3	3.6	0.5	0.10	2.6
	5:5	3.5	0.6	0.30	8.7
	3:7	3.5	0.7	0.40	6.5
	1:9	3.4	0.7	0.40	6.5
Без обработки	9:1		0.2	5.70	0.46
	7:3	8.4	0.4	1.80	1.4
	5:5	7.2	0.4	0.20	13
	3:7	4.4	0.8	0.10	26
	2:8	2.5	3.5	0.07	35
1:9	1.2	4.0	0.05	52	

Электропроводность σ рассчитывали по уравнению:

$$\sigma = \frac{l}{S \cdot R_2}, \quad (2)$$

где l — толщина пленки электролита, S — площадь рабочей поверхности пленки, R_2 — сопротивление. По положению максимумов ω_1 в низкочастотной и высокочастотной областях определяли $C_{дв}$. Используя уравнения:

$$C_{изм} = C_{дв} + \frac{1}{C_{дв} \cdot R_i^2 \cdot \omega^2}, \quad (3)$$

$$\frac{1}{R_{изм}} = \frac{1}{R_i} + R_{дв} \cdot C^2 \cdot \omega^2, \quad (4)$$

где $i = 1$ (или соответственно 2) путем построения экспериментальных зависимостей $C_{изм}$ и $R_{изм}$ от ω

в координатах $C_{изм} - \frac{1}{\omega^2}$ и $\frac{1}{R_{изм}} - \omega^2$ находили со-

противление R_1 для процесса электрохимической интеркаляции ионов Li⁺ (1) и соответственно R_2 для процесса переноса ионов Li⁺ через межфазную границу.

Для определения плотности тока обмена $i_{0,1}$ использовали соотношение [13]:

$$R_1 = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{i_{0,1}}, \quad (5)$$

где $n=1$.

Зависимость сопротивления R_2 и электропроводности σ ячейки от содержания C_8CrO_3 и графита в составе катода показана на рис. 4.

Как следует из рис. 4, сопротивление границы электрод-электролит начинает заметно снижаться для композиций C_8CrO_3 + графит при соотношении 40 : 60 и резко падает при переходе от 30 : 70 к 20 : 80. Соответственно электропроводность границы при этом увеличивается. Таким образом, увеличение содержания графита в композиции C_8CrO_3 + графит облегчает процесс массопереноса ионов лития. Это коррелирует с уменьшением величины радиуса полуокружности в области низких частот, когда формируются токопроводящие пути из атомов углерода в структуре C_8CrO_3 , облегчающие перенос ионов лития.

При увеличении содержания C_8CrO_3 возрастает доля сопротивления межзеренных границ, чувствительных к способу обработки поверхности. Это наглядно видно из рис. 4: электропроводность возрастает в ряду использованных для обработки веществ в следующей последовательности: б/обр. < CH_3COOH < ацетон < спирт.

Если исследуемые образцы катодного материала не подвергать обработке, то их электропровод-

ность ($0.5 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) практически не изменяется при сравнительно низком содержании графита. И только при содержании больше 70 % наблюдается резкое увеличение электропроводности практически на порядок. После обработки катодного материала в течение 1 часа ацетоном электропроводность во всем исследованном диапазоне соотношений C/C_8CrO_3 практически не изменяется даже при высоком содержании графита. Ацетон, как и уксусная кислота, очевидно, блокируют проводящие пути. При обработке спиртом электропроводность плавно увеличивается с увеличением содержания графита и практически достигает проводимости исходного необработанного образца.

После обработки образцов в 0.1 М растворе NaOH проводимость межфазной границы плавно увеличивается с увеличением содержания C_8CrO_3 и при соотношении $C_8CrO_3/C=90:10$ (рис. 4) в три раза превышает электропроводность исходного образца. Вероятно, имеет место взаимодействие функциональных групп ВАЦ со щелочью по ион-дипольному механизму, в результате которого энергия переноса заряда в изменившейся структуре токопроводящих путей снижается [14, 15].

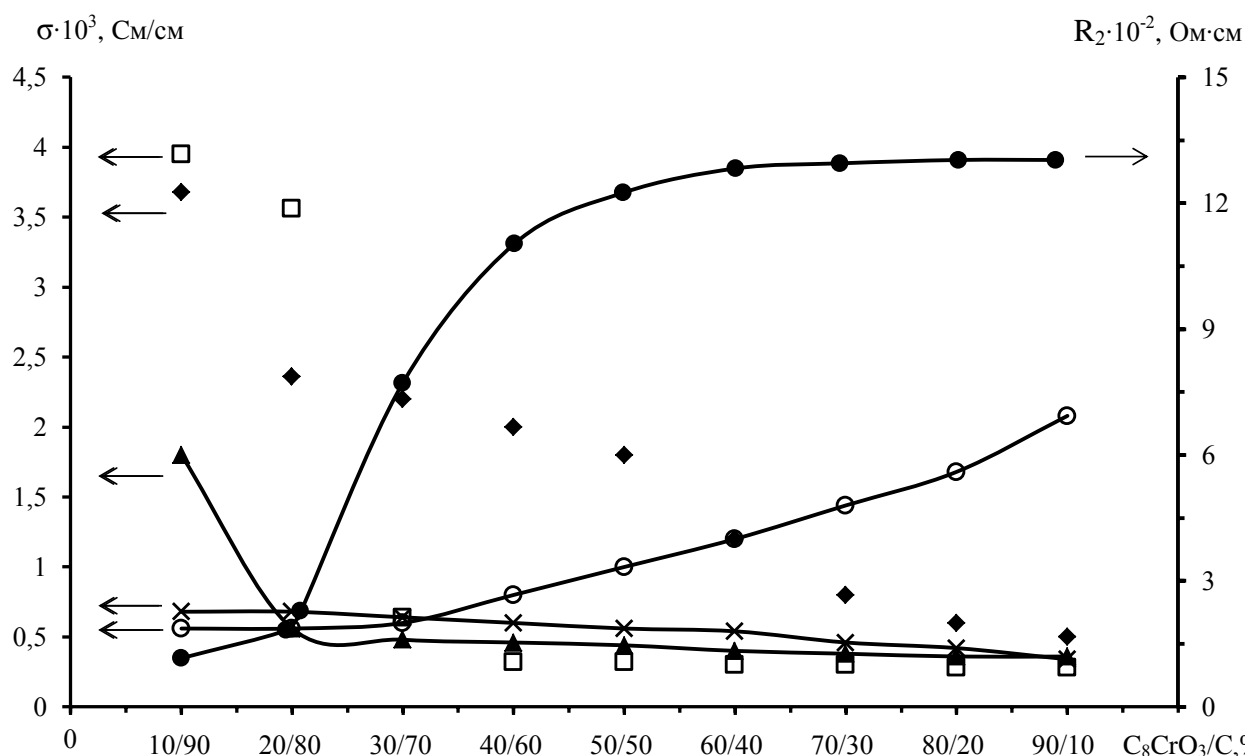


Рис. 4. Зависимость сопротивления R_2 (●) переноса ионов лития через межфазную границу (область более низких частот переменного тока) и проводимости σ границы $C_8CrO_3 + C(ВАЦ)/Li(ВАЦ)$ от соотношения C_8CrO_3 и C в составе пленочного катода при различных способах обработки:

○ — 0,1 М NaOH; ▲ — 0,1 М CH_3COOH ; ◆ — спиртом; × — ацетоном; □ — без обработки

Наблюдаемые эффекты можно объяснить тем, что с увеличением содержания C_8CrO_3 имеет место переход к менее плотно упакованной конфигурации катодного материала в полимерной матрице и возникновению на межфазных границах дополнительных дефектов по ионам щелочного металла и соответственно возрастанию доли ионной составляющей проводимости [14, 15].

Для всех составов катодного материала обнаружен периодический характер зависимости электропроводности от температуры обработки (рис. 5). Максимальная величина $\sigma_{\text{макс}}$ зафиксирована в интервале температур 40 ± 10 °C для составов: ■ — 10 % C и 90 % C_8CrO_3 ; ▲ — 70 % C и 30 % C_8CrO_3 ; ◆ — 90 % C и 10 % C_8CrO_3 . Для состава х — 30 % C и 70 % C_8CrO_3 точка $\sigma_{\text{макс}}$ смещается в область 40—60 °C. Составу ● — 50 % C и 50 % C_8CrO_3 $\sigma_{\text{мин}}$ соответствует температура 60 °C. Сила активирующего воздействия термообработки ниже 60 °C максимальна для состава C_8CrO_3 : C=90:10 и минимальна для состава 10:90. При температурах выше 60 °C сила термовоздействия ослабевает и при 80 °C все зависимости σ — T

сближаются: значения σ для всех составов лежат в области 1—2 мСм/см, а кривые σ — T проходят через минимум. Однако при 100 °C образцы с большим содержанием C имеют большую электропроводность. Обнаруженные эффекты термообработки можно объяснить структурными изменениями в объеме катодного материала и переходом от менее упорядоченного (40—60 °C) к более упорядоченному (80 °C) состоянию. Согласно [15], увеличение степени структурной разупорядоченности катодного материала $C_8CrO_3 + C$ (ВАЦ) должно приводить к снижению концентрации электронных зарядов на межзеренных границах и облегчать перенос зарядов через межфазную границу.

При увеличении температуры от 40 до 60 °C емкость (рис. 5.) уменьшается, причем особенно сильно при соотношении C/ C_8CrO_3 равном 30/70. При содержании графита ниже 30 % и выше 70 % система C/ C_8CrO_3 (ВАЦ) вследствие разупорядочения более чувствительна к изменению температуры и накопление зарядов на межфазной границе затрудняется.

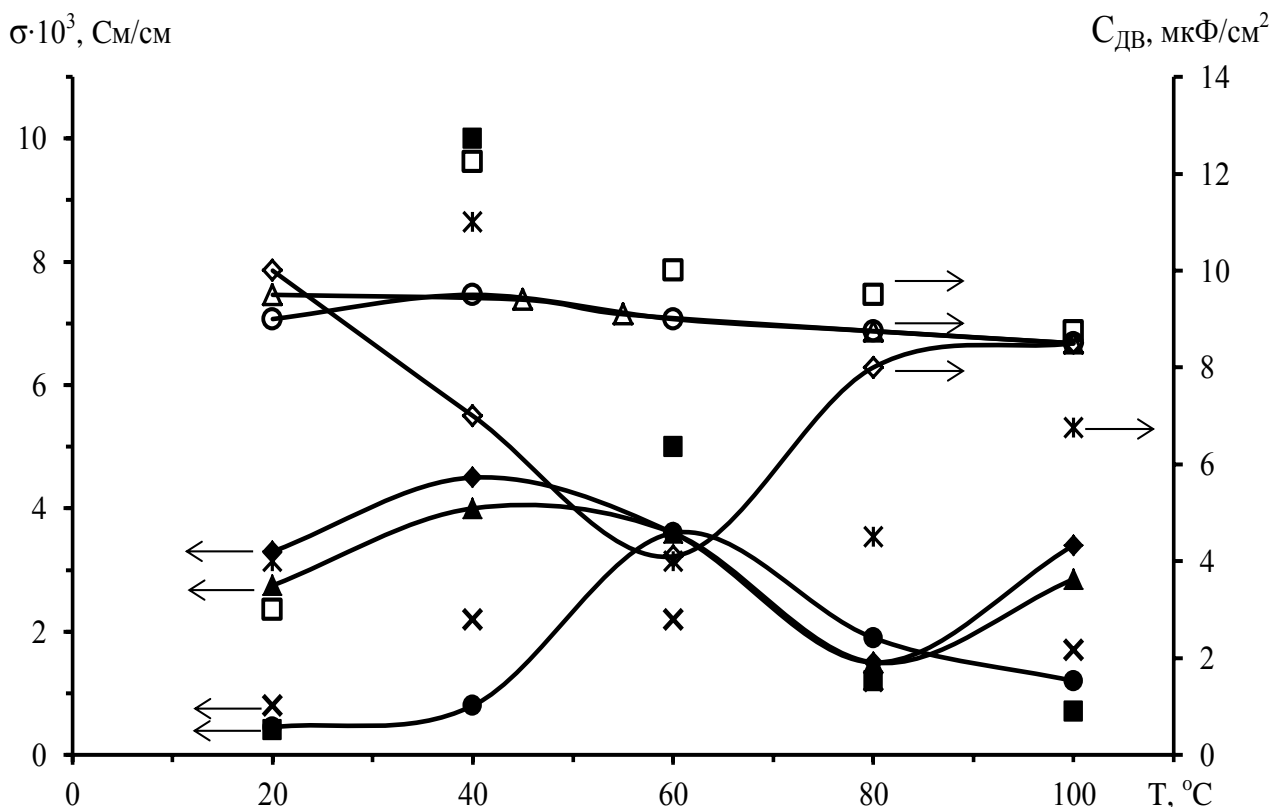


Рис. 5. Зависимость электропроводности σ границы электрод-электролит и емкости двойного электрического слоя $C_{\text{дв}}$ от температуры для системы $C_8CrO_3 + C$ (ВАЦ)/LiI (ВАЦ):
 ■ — 10 % C и 90 % C_8CrO_3 ; □ — 30 % C и 70 % C_8CrO_3 ; ● — 50 % C и 50 % C_8CrO_3 ; ▲ — 70 % C и 30 % C_8CrO_3 ; ◆ — 90 % C и 10 % C_8CrO_3 . Зависимость $C_{\text{дв}}$ — T отвечают содержанию % C: □ — 90, Δ — 70, Δ — 50, ж — 30, ◇ — 10

Увеличение содержания графита в составе композиции C/C_8CrO_3 (ВАЦ) сопровождается смещением пиков на кривых $tg\delta - f$ (рис. 6), что согласуется с выводом об объемных изменениях в электропроводящих фазах [14, 15]. Аналогичные значения зафиксированы и в процессе термообработки. Фазы, выявляемые при низких частотах, при повышении температуры становятся более однородными, и $tg\delta$ смещается в сторону более высоких частот. Согласно результатам импеданс-

ных измерений (рис. 7 и 8), структура исследуемых образцов не в меньшей степени зависит и от давления подпрессовки (P). Увеличение P сопровождается сильным увеличением диаметра полуокружности годографа импеданса электрода C_8CrO_3/C (ВАЦ), что указывает на затруднение катодной реакции. Однако сопротивление R_3 межфазной границы уменьшается при этом с 3500 до 200 Ом, резко снижается тангенс диэлектрических потерь и электрическая емкость.

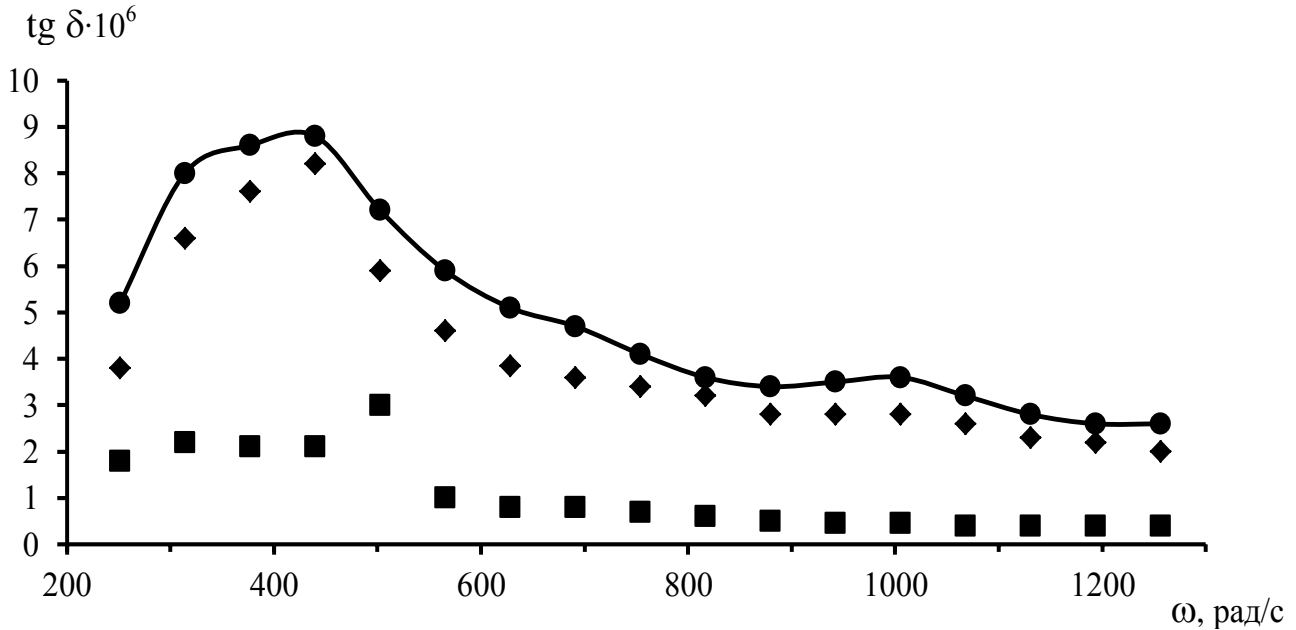


Рис. 6. Зависимость $tg\delta - \omega$ для пленок, содержащих 90 % C_8CrO_3 при различном давлении подпрессовки (■ > ◆ > ●)

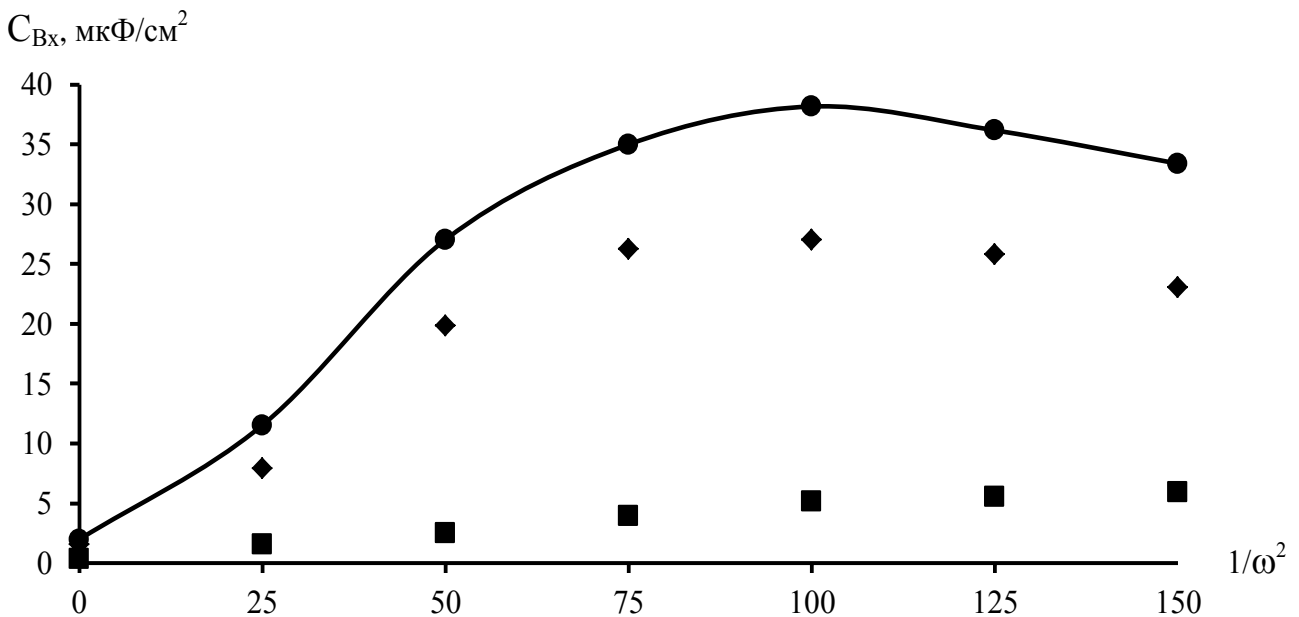


Рис. 7. Зависимость $C_{вх} - 1/\omega^2$ для пленок, содержащих 90 % C_8CrO_3 , при различном давлении подпрессовки (■ > ◆ > ●)

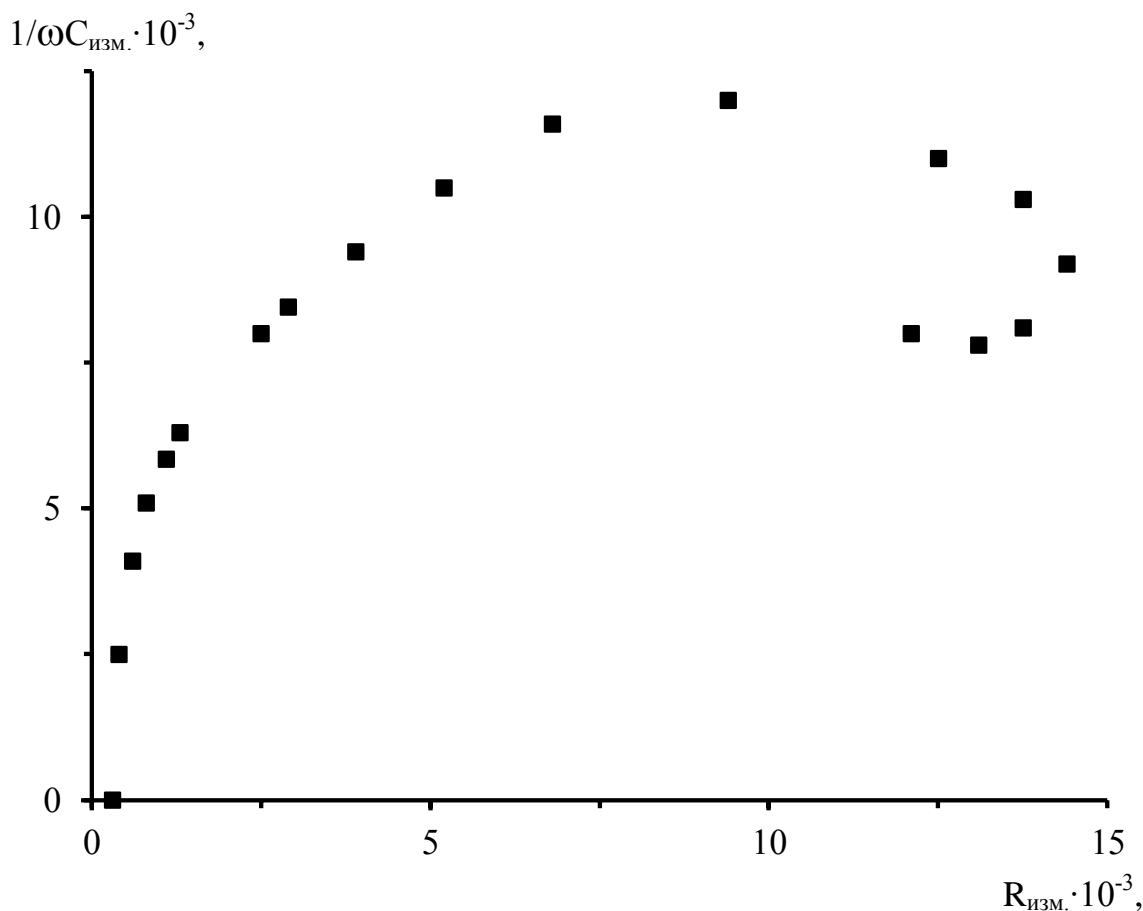


Рис. 8. Зависимость $1/\omega C$ — R для пленок содержащих, 90 % C_8CrO_3 и подвергнутых различному давлению подпрессовки (■ > ♦ > ●)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимические характеристики системы $C_8CrO_3 + C$ (ВАЦ) / LiI (ВАЦ)/ $LiAl$ зависят от соотношения компонентов бинарного наполнителя в составе катодной ВАЦ пленки.

Композиции состава (30 % C и 70 % C_8CrO_3) и (50 % C и 50 % C_8CrO_3) проявляют себя как более упорядоченные. Они в меньшей степени реагируют на изменение температуры: при повышении температуры термообработки пики на кривой $tg\delta - f$ при частотах 160, 120 и 90 кГц вырождаются.

Происходящая в результате подпрессовки образцов деструкция полимера облегчает перенос зарядов на межфазной границе. Однако в результате сжатия межслоевые пространства в структуре C_8CrO_3 уменьшаются, что с неизбежностью приведет к затруднению диффузии лития и снижению скорости реакции (1).

Таким образом, результаты импедансных измерений свидетельствуют о принципиальном раз-

личии в структурах образцов ВАЦ(C/C_8CrO_3) исследованных составов вследствие различной природы взаимодействий C_8CrO_3 и C с функциональными группами ВАЦ, обуславливающих соотношение ионной и электронной составляющих проводимости системы ВАЦ(C/C_8CrO_3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В. С., Скундин А. М. // *Электрохимия*, 1995, т. 31, № 4, с. 342—349.
2. Skundin A. M., Efimov O. N., Yarmolenko O. V. // *Russ. Chem. Rev.*, 2002, vol. 71, p. 329.
3. Хакамов Т. Ш., Феоктистов Д. В., Бадыкова Л. А. и др. // *Журнал прикладной химии*, 2013, т. 86, № 9, с. 1450—1455.
4. Hooper F., Tofield Bruce C. // *J. Of Power Sources*, 1984, vol. 11, p. 33.
5. Lorimer J. W. *Rechargeable lithium batteries with solid polymer electrolytes*. Proc. 34 th Int. Power Sources Symp. Cherry Hill, N.Y., June 25—28, 1990, New York, 1990, pp. 77—80.

6. Богуславский Л. И., Ванников А. В. *Органические полупроводники и биополимеры*. Москва, Наука, 1968. 180 с.
7. Николаева М. Н., Ананьева Т. Д., Мартыненко А. А. и др // *Журнал прикладной химии*, 2013, т. 86, № 5, С. 809—812.
8. McKinnon W.R., Haering R. R. *Physical Mechanisms of Intercalation* / in: R. E. White, J.O'M. Bockris B. E. Conway, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 1983, № 15. pp. 235—304.
9. Dahn J. R., McKinnon W.R. // *Physics in Canada*, 1988, pp. 93—99.
10. Maxfield M., Jow T. R., Gould S. et al. // *J. Electrochem Soc.*, 1988, vol. 135, № 2, pp. 299—305.
11. Honders A., Broers G. H.J. // *Solid State Ionics*, 1983, vol. 15, pp. 173—183.
12. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Ставова-Стойнова Б.В. и др. *Электрохимический импеданс*. Москва, Наука, 1991, 336 с.
13. Чеботин В. Н. *Физическая химия твердого тела*. Москва, Химия, 1982, 320 с.
14. Гусейнов, Р.М., Кукоз Ф. И. *Электронные процессы в твердых электролитах*. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1986, 128с.
15. Маринин А. А., Хатмуллина К. Г., Волков В. И., Ярмоленко О. В. // *Электрохимия*, 2011, т. 47, № 6, с. 766—775.

INFLUENCE OF CHEMICAL MODIFICATION AT ELECTRICAL PROPERTIES OF THE INTERPHASE BOUNDARY OF FILM CATHODE / FILM ELECTROLYTE

©2015 S. S. Popova, A. V. Denisov, T. O. Ryabukhova, N. A. Okisheva

Engels Technological Institute (Branch) of Gagarin Saratov State Technical University, pl. Svobody, 17, 413100 Saratovskaja obl. g. Jengel's, Russia

Received 29.06.2015

Abstract. An electrochemical system $C_8CrO_3(C)/LiI/LiAl$, in which the cathode material and the solid electrolyte are enclosed in a polymer matrix of secondary cellulose acetate (SCA) has been investigated.

The goal of study was to find out how the changes of granularity of macromolecules and their aggregation in the mother solution will affect on the structure and properties (diffusion, mass transfer, conductivity) of the films SCA (LiI) and SCA (C_8CrO_3+C). In addition, we studied the chemical action of alkalis, acids, solvents, as well as thermal and mechanical effects on the electrochemical characteristics of SCA matrix structures C_8CrO_3+C and LiI, that could be used as a promising material for film-type lithium-ion batteries (LIB) on the polymer basis.

The surface of the electrolyte film was treated with by alcohol, acetone, 0.1 M solution of NaOH, or CH_3COOH for chemical modification. The cathode and the electrolyte were prepared by introducing a mixture of carbon black and C_8CrO_3 LiI and respectively in a solution of 10 % SCA in acetone. After being thoroughly mixed, the mixture was applied to a smooth surface (glass) and was dried for 2 days. The content of the filler in the polymer matrix ranged from 10 to 90 % by weight of the dry film. LiAl-film anode was prepared by the method of cathodic introduction of lithium into the aluminum matrix from the solution $LiClO_4$ in PC + DME mixture (1 : 1).

The method of impedancemetry was used in the work. Impedance measurement was performed in the solidphase cell equipped with biasing device and titanium poissons in the frequency range from 50 to 200 kHz at temperatures of 20...100 °C

Conducted studies have shown that the electrical conductivity of the system increases with the increasing content of graphite in the composition of the cathode, and reaching a maximum at the ratio $C_8CrO_3 / C = 1 : 9$. The heterogeneous structure is preserved regardless of the ratio of components C_8CrO_3 / C in the composition of the film owing to submolecular interactions between structural formations in solutions and in SCA films. The conductivity and capacity of double layer increase with the increase of heat treatment temperature, reaching a maximum at 40 °C. The resistance of transition is minimal for the composition $C_8CrO_3 / C = 1 : 9$ after treatment at 80 °C. The studying of dependence $lg\delta - f$ showed increasing of volume of the conducting phase at 180 kHz. During the heat treatment, volumes of phases reduced at 180—160 kHz, but significantly increased at 120—

90 kHz, i. e. the sample becomes more uniform. Maximal level of heterogeneity of compositions SCA + C/C₈CrO₃ was observed at processing temperature of 40 °C. Being more ordered, compositions with structure (30 % C and 70 % C₈CrO₃) and (50 % C and 50 % C₈CrO₃) are less responsive to temperature changes.

Keywords: film cathode, polymeric matrix of secondary acetate cellulose.

REFERENCES

1. Bagotskii V. S., Skundin A. M. *Elektrokhimiya*, 1995, vol. 31, no. 4, pp. 342—349.
2. Skundin A. M., Efimov O. N., Yarmolenko O. V. *Russ. Che. Rev.*, 2002, vol. 71, p. 329.
3. Khakamov T. Sh., Feoktistov D. V., Badykova L. A. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2013, vol. 86, no. 9, pp. 1450—1455. DOI: 10.1134/S1070427213090175
4. Hooper F., Tofield Bruce C. *J. of Power Sources*, 1984, vol. 11, p. 33.
5. Lorimer J. W. *Rechargeable lithium batteries with solid polymer electrolytes*. Proc. 34 th Int. Power Sources Symp. Cherry Hill, N.Y., June 25—28, 1990, New York, 1990, pp. 77—80.
6. Boguslavskii L. I., Vannikov A. V. *Organicheskie poluprovodniki i biopolimery* [Organic semiconductors and biopolymers]. Moscow, Nauka Publ., 1968, 180 p.
7. Nikolaeva M. N., Anan'eva T. D., Martynenkov A. A. *Zhurnal prikladnoi khimii*, vol. 86, no. 5, pp. 809—812. DOI: 10.1134/S1070427213050236
8. McKinnon W.R., Haering R. R. *Physical Mechanisms of Intercalation* / in: R. E. White, J.O'M. Bockris B. E. Conway, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 1983, no. 15, pp. 235—304.
9. Dahn J. R., McKinnon W. R. *Intercalation Batteries: Probing Solid State Physics Using Electrochemistry, Physics in Canada*, 1988, July, pp. 93—99.
10. Maxfield M., Jow T. R., Gould S., et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, vol. 135, no. 2, pp. 299—305.
11. Honders, G.H.J. *Solid State Ionics*, 1983, vol. 15, pp. 173—183.
12. Stoinov Z. B., Grafov B. M., Stavova-Stoinova B. V. *Elektrokhimicheskii impedans* [Electrochemical impedance]. Moscow, Nauka Publ., 1991, 336 p.
13. Chebotin V. N. *Fizicheskaya khimiya tverdogo tela* [Physical Chemistry of Solid State]. Moscow, Khimiya Publ., 1982, 320 p.
14. Guseinov, R.M., Kukoz F. I. *Elektronnye protsessy v tverdykh elektrolitakh* [Electronic processes in solid electrolytes]. Rostov-na-Donu, Izd-vo Rostovskogo un-ta Publ., 1986, 128 p.
15. Marinin A. A., Khatmullina K. G., Volkov V. I., Yarmolenko O. V. *Elektrokhimiya*, 2011, vol. 47, no. 6, pp. 766—775. DOI: 10.1134/S1023193511060061

Попова Светлана Степановна — д. х. н., профессор, кафедра Химических технологий, Энгельский технологический институт (филиал), Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.; тел: +7(8453) 792238, +7(961) 6427989

Денисов Алексей Владимирович — к. х. н., директор, Общество с ограниченной ответственностью «Астано»

Рябухова Татьяна Олеговна — к. х. н., доцент, кафедра Естественных и математических наук, Энгельский технологический институт (филиал), Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.; тел.: +7(927) 2266574, e-mail: eng34@list.ru

Окишева Наталья Анатольевна — к. х. н., доцент, кафедра Естественных и математических наук, Энгельский технологический институт (филиал), Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.; тел: +7(172) 2023120, e-mail: natalia.okisheva@gmail.com

Popova Svetlana S. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Technology of Chemical, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; ph.: +7(8453) 792238, +7(961) 6427989

Denicov Alexcey V. — Cand. Sci. (Chem.), Director Society with limitation responsibility «Astano»

Ryabukhova Tatyana O. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Natural and Mathematical Science, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; ph.: +7(927) 2266574, e-mail: eng34@list.ru

Okisheva Natalya A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Natural and Mathematical Science, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; ph.: +7(917) 2023120, e-mail: natalia.okisheva@gmail.com