

УДК 541.64:543.422

© 1991 г. Н. Н. Ржевская, А. Е. Соколов, А. Н. Петров,
В. Н. Крейцберг, В. Л. Цайлингольд

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ AgI И LiI ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАМИ И СОПОЛИМЕРАМИ
2-ВИНИЛПИРИДИНА С N- И S-СОДЕРЖАЩИМИ
МОНОМЕРАМИ**

Проведено электрохимическое и спектральное исследование твердых электролитов AgI и LiI , легированных поли-2-винилпиридины и сополимерами 2-винилпиридина с N- и S-содержащими мономерами. Измерена удельная электрическая проводимость прессованных твердых электролитов AgI с добавками полимера и сополимеров с 2-пиридилилметакрилатом, пиратолилтиоэтиленом и диэтиламиноэтилметакрилатом. Определены удельный электрический заряд катодного материала на основе указанных полимеров и сополимеров и коэффициент использования иода в гальваническом элементе. На основании анализа электронных спектров диффузионного отражения модельных систем AgI – полимер (сополимер) дано объяснение характера кинетических разрядных кривых макетов иодно-литиевых гальванических элементов с катодной массой на основе исследованных полимеров и сополимеров. Предложен механизм процесса разрядки в элементе и установлены причины, препятствующие образованию чистого электролита.

Как было показано в работе [1], высокая электрическая проводимость катодных масс, полученных на основе эмульсионных полимеров и сополимеров 2-винилпиридина (2-ВП) и I_2 , позволяет их использовать в литиевых источниках тока. Однако для гальванических элементов наряду с электропроводностью катодных масс важными характеристиками являются удельная электрическая проводимость твердого электролита, образующегося в начальный момент контакта иодсодержащей катодной массы и анода (Ag , Li), и удельная электрическая емкость катодного материала. Последний представляет собой смесь свободного иода и связанного в виде полиоидидных цепей $(\text{I}_3^- - \text{I}_2)_n$ во внутреннем комплексе с переносом заряда с полимером и сополимером [1]. Это количество связанного иода определяет коэффициент использования иода и удельную электрохимическую емкость катодного материала.

Синтез поли-2-винилпиридина (I) и сополимеров 2-ВП с 2-пиридилилметакрилатом (II), пиратолилтиоэтиленом (III) и диэтиламиноэтилметакрилатом (IV) описан в работе [1]. Для получения иодида серебра иод, осущестивший над P_2O_5 , смешивали с коллоидным серебром в стехиометрическом соотношении и оба компонента засыпали в продутую аргоном ампулу. Запаянную ампулу помещали в печь сопротивления ($\pm 1 \text{ K}$) и прогревали при 423 K в течение 2 ч. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что полученный иодид серебра удовлетворяет квалификации ч. ч. Синтез AgI , легированного полимерами и сополимерами с $M \sim 10^5$, проводили следующим образом. Полимер и сополимер и иод смешивали в выбранном, согласно данным работы [1], мольном соотношении 1 : 10. К ним прибавляли мелкодисперсное серебро в таком количестве, чтобы после его взаимодействия с иодом конечное мольное соотношение полимер (сополимер) : иод составляло 1 : 1. Это моделировало разряженный элемент. Запаянную ампулу обрабатывали при указанных выше условиях. Смесь Ag : полимер (сополимер) с мольным соотношением 1 : 1 готовили аналогичным образом. Термический синтез полимерного катодного материала описан в работе [1].

Измерение электрической проводимости полимерных твердых электролитов проводили на осциллографе ОК302 («Пунгор», ВНР) при частоте 140 мГц с исполь-

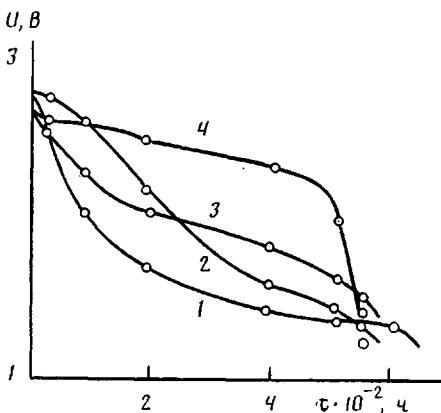


Рис. 1. Разрядные кривые макетов иодно-литиевых гальванических элементов с катодной массой на основе сополимеров III (1), IV (2), II (4) и гомополимера I (3)

зованием приставки для измерения ампул. Параллельно твердый электродит из ампул тщательно растирали, и из него при давлении 10 МПа прессовали таблетки, сопротивление которых измеряли на ячейке прижимного типа с Pt-электродами.

Макеты иодно-литиевых гальванических элементов собирали в боксе с изолированной аргоновой атмосферой. Разрядные характеристики макетов снимали в режиме ускоренного разряда: 323 ± 1 К, электрическое сопротивление нагрузки 22 кОм. На основании кривых напряжение – время разряда рассчитывали значение удельного электрического заряда элемента катодного материала до конечного напряжения 1,05 В, а также коэффициент использования иода (отношение опытного заряда к теоретическому).

По результатам исследований были получены следующие значения удельного электрического заряда исходного материала Q и коэффициента использования иода k .

| Материал | I | II | III | IV |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| Q , Кл/г | 593 | 671 | 398 | 595 |
| k , % | 78 | 88 | 52 | 79 |

На рис. 1 представлены разрядные кривые исследованных материалов. Рассмотрение полученных экспериментальных данных свидетельствует о сильной зависимости электрических характеристик катодного материала от природы второго монометра в сополимере 2-ВП. Удельный электрический заряд и коэффициент использования иода в полимерном катоде уменьшаются в следующей последовательности: II > IV > I > III. Результаты изучения электрической проводимости Ω твердых электролитов, проведенные на модельных системах с AgI , легированным теми же сополимерами, показывают ту же последовательность в изменении удельной электрической проводимости. Это позволяет считать, что полимер (сополимер) внедряется в структуру чистого электролита AgI и определяет его электрические свойства. Кроме того, электрическая проводимость растет с увеличением ММ полимера. Так, для образцов AgI с образцами I значения Ω в зависимости от ММ составляют

$$\frac{M}{\Omega \cdot 10^{-3}, \text{ см}/\text{м} (298 \text{ К})} \quad 1 \cdot 10^6 \quad 4 \cdot 10^5 \quad 5 \cdot 10^4$$

$$3,23 \quad 2,04 \quad 1,37$$

Для систем AgI сополимер при его $M \sim 10^6$ значения Ω следующие:

$$\frac{\Omega \cdot 10^{-3}, \text{ см}/\text{м} (298 \text{ К})}{\text{Сополимер}} \quad \text{II} \quad \text{III} \quad \text{IV}$$

$$3,52 \quad 0,607 \quad 1,4$$

Чтобы понять природу внедрения полимера (сополимера) в чистый электролит, а также объяснить характер кинетических разрядных кривых и их различия для разных полимеров (сополимеров) (рис. 1), нами было проведено спектральное исследование тех же модельных систем твердых электролитов, для которых измеряли электрическую проводимость.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) образцов Ag (порошок), AgI (порошок), Ag – полимер (сополимер) и AgI – полимер (сополимер) записаны на регистрирующем спектрофотометре «Specord

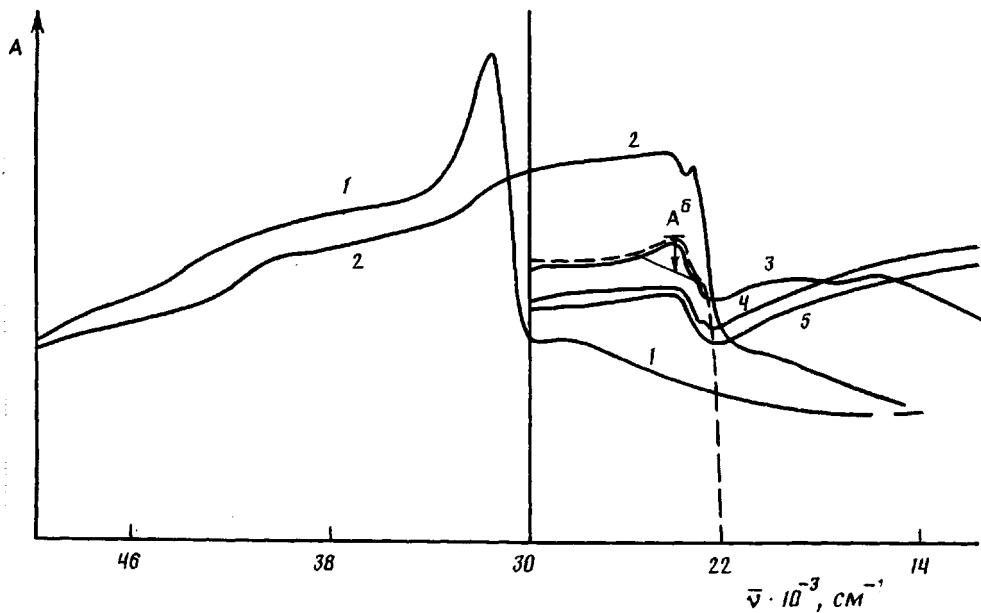


Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения различных образцов. 1 – Ag (порошок), шкала A 0–2; 2 – AgI (порошок), шкала A 0–2 и видимая область (штриховая кривая), шкала A 0,6–1,0; 3–5 – смесь AgI – I, видимая область, шкала A 0,6–1,0; ММ образцов 1 $5 \cdot 10^4$ (3), $4 \cdot 10^5$ (4) и $1 \cdot 10^6$ (5)

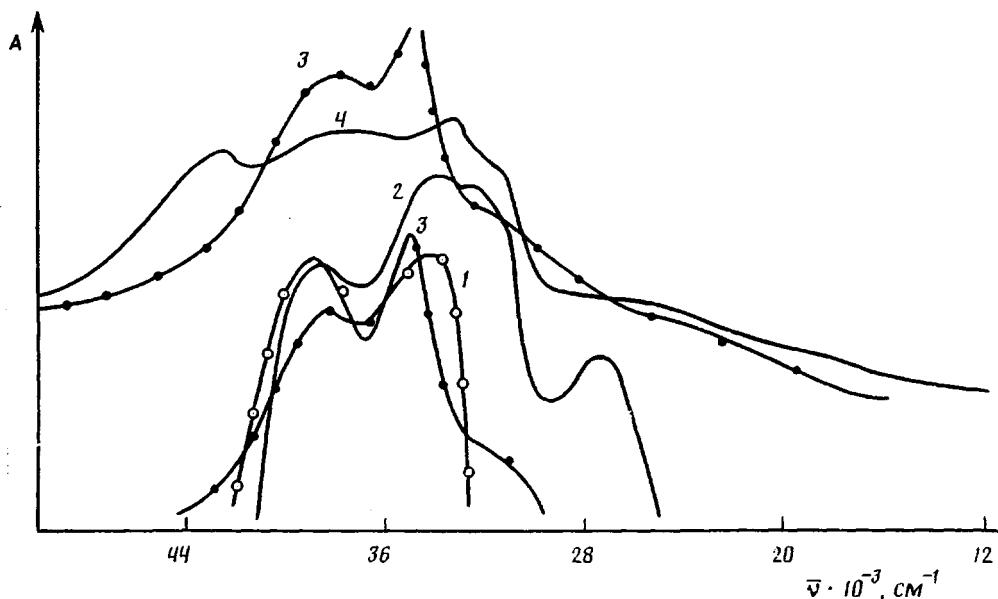


Рис. 3. Электронные спектры диффузного отражения различных образцов. 1 – полимер I (светлые точки), шкала A 1,8–2,2; 2 – смесь Ag – I, шкала A 0,4–0,35; 3 – сополимер II состава 70 : 30 (тёмные точки), шкалы A 0–2 и 1–3; 4 – смесь Ag – II, шкала A 0–2

М-40 UVIS» (ГДР) с применением приставки с фотометрическим шаром в разных шкалах поглощения A . В качестве стандарта использовали порошок MgO. Образец помещали в специально сконструированную герметичную кювету с кварцевым стеклом.

На рис. 2 приведены ЭСДО коллоидного серебра и его соли AgI. Согласно работе [2], острый интенсивный максимум с $\nu=31\,400\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, кривая 1) отнесен к $5s^2 \rightarrow 5p^1$ -переходу в атоме Ag ($4d^{10}5s^1$). При взаимодействии с иодом он исчезает, и в спектре появляется характерный дублет с $\nu=24\,000\text{ cm}^{-1}$ и $23\,000\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, кривая 2). Это свидетельствует об

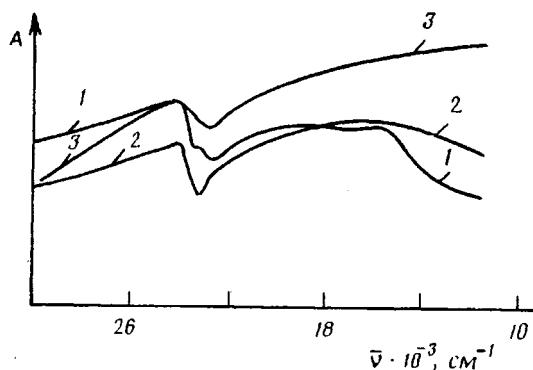


Рис. 4. Электронные спектры диффузного отражения образцов в видимой области $\text{AgI}-\text{III}$ (1); $\text{AgI}-\text{IV}$ (2) и $\text{AgI}-\text{II}$ (3). Шкала A : 0,6–1,0

участии $5s^1$ -электрона серебра в образовании связи с иодом. Наличие дублета можно объяснить образованием кластерных соединений $(\text{AgI})_m$ $v = 24\,000 \text{ см}^{-1}$ и частично мономерного AgI_2^- [3].

Сравнение ЭСДО смесей $\text{Ag}-\text{I}$ и $\text{Ag}-\text{II}$ (рис. 3, кривые 2, 4) со спектрами образцов I и II (рис. 3, кривые 1, 3) и спектром Ag (рис. 2, кривая 1) свидетельствует о достаточно сильном координационном взаимодействии между Ag и полимерами (сополимерами). В спектре $\text{Ag}-\text{I}$ (рис. 3, кривая 2) сохраняются обе полосы $v = 39\,000 \text{ см}^{-1}$ и $34\,000 \text{ см}^{-1}$, характерные для образца I [1]. Полосы кристаллов серебра с $v = 27\,800 \text{ см}^{-1}$ [2] претерпевают небольшой батохромный сдвиг до $v = 27\,300 \text{ см}^{-1}$, однако сильная полоса атомов Ag с $v = 31\,400 \text{ см}^{-1}$ практически исчезает, и появляется плечо в области $32\,000 \text{ см}^{-1}$. Это может свидетельствовать о связывании $5s^1$ -электрона Ag при образовании координационной связи с пиридиновым кольцом (π -акцептор) в образце I.

В спектре $\text{Ag}-\text{II}$ (рис. 3, кривая 4) наблюдаются более сильные изменения, исчезает интенсивная полоса с $v = 35\,000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, кривая 3), характеризующая межмолекулярное взаимодействие в сополимере [1]. Полоса с $v = 31\,400 \text{ см}^{-1}$ сглаживается, и появляются две новые полосы с переносом заряда: $v = 42\,000$ и $33\,300 \text{ см}^{-1}$. Полоса с $v = 33\,300 \text{ см}^{-1}$, как и $v = 32\,000 \text{ см}^{-1}$ в спектре $\text{Ag}-\text{I}$, появляется вследствие взаимодействия Ag с пиридиновым кольцом. Высокочастотная полоса с $v = 42\,000 \text{ см}^{-1}$ может быть связана с образованием дополнительной координационной связи между Ag и карбонильной группой в метакрилатном звене 2-пиридилиэтилметакрилата, обладающей акцепторными свойствами. Это приводит к упрочнению связи $\text{Ag}-\text{II}$ по сравнению с $\text{Ag}-\text{I}$.

Как видно из ЭСДО образцов твердого электролита AgI – полимер (сополимер) (рис. 4, кривые 1–3), образование $(\text{AgI})_m$ пропорциональное базисной оптической плотности $A_v = 24\,000 \text{ см}^{-1}$, условно выраженной в мм (рис. 2, базисная линия для учета фона проведена между $v = 26\,000$ и $23\,000 \text{ см}^{-1}$), уменьшается из-за конкурирующего комплексообразования Ag с полимерами (сополимерами) в ряду III (18 мм) > IV (16 мм) > II (10 мм). Это отражает увеличение прочности связи Ag – сополимер (III < IV < II) и объясняет различие разрядных кинетических кривых на рис. 1. Внедрение сополимера в электролит, как было показано выше, улучшает его электрическую проводимость. Причиной этого является наличие в электролите, легированном III, I_3^- -ионов с $v = 16\,000 \text{ см}^{-1}$ [4] в спектре $\text{AgI}-\text{III}$ (рис. 4, кривая 1) или $(\text{I}_3^- - \text{I}_2)_{n=2}$ $v = 15\,000 \text{ см}^{-1}$ [5] в спектре $\text{AgI}-\text{IV}$ (рис. 4, кривая 2). Сильный батохромный сдвиг низкочастотной полосы в ближнюю ИК-область ($< 11\,000 \text{ см}^{-1}$) в спектре $\text{AgI}-\text{II}$ (рис. 4, кривая 3) свидетельствует о наличии в электролите полииодидных цепей $(\text{I}_3^- - \text{I}_2)_{n>1}$, что приводит, согласно работе [4], к значительному увеличению электропроводности системы.

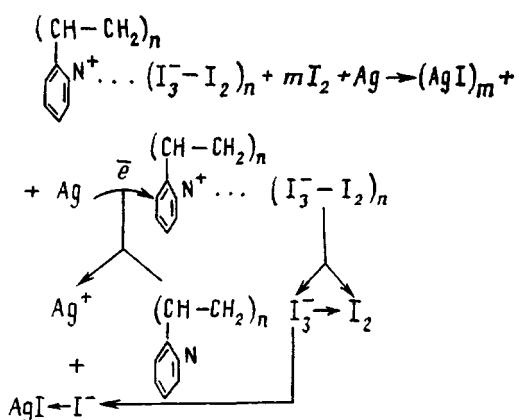
Увеличение содержания свободного I_2 , образующегося при диссоциации полииодидных ионов и цепей $(\text{I}_3^- - \text{I}_2)_n$, приводит к уменьшению про-

водимости электролита. Это хорошо иллюстрируется увеличением поглощения в области $19\,000$ – $20\,000$ см $^{-1}$ для I₂ [4] в спектрах AgI – III и AgI – IV (рис. 4, кривые 1, 2).

В ЭСДО систем $\text{AgI} - \text{I}$ при увеличении ММ (рис. 2, кривые 3–5) наблюдаются постепенное уменьшение $A^6 v = 24000 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $A^6 v = 24000 \text{ см}^{-1}$ для чистого $(\text{AgI})_m$ и разный характер спектра в области $22000 - 12000 \text{ см}^{-1}$. В спектре $\text{AgI} - \text{I}$ с $M = 5 \cdot 10^4$ (рис. 2, кривая 3) в этой области наблюдается широкая полоса с максимумами компонент при $v = 19000 \text{ см}^{-1} - I_2$ и $v = 16000 \text{ см}^{-1} - I_3^-$. В ЭСДО $\text{AgI} - \text{I}$ с $M = 4 \cdot 10^5$ (рис. 2, кривые 4, 5) низкочастотная полоса перехода электрона в полидиодной цепи $(I_3^- - I_2)_n$ смещена в ближнюю ИК-область, что, как было показано в работе [4], коррелируется с увеличением электропроводности.

Таким образом, увеличение ММ соединения I ведет к укрупнению размера полимерного противоиона, обеспечивающего большую стабильность полииодидных цепей и соответственно высокую электропроводность легированного электролита.

На основании полученных электрохимических и спектральных данных процессы, происходящие в гальваническом элементе при взаимодействии полимерной катодной массы с Ag и приводящие в конечном итоге к разрядке элемента, можно представить следующим образом:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ржевская Н. Н., Соколов А. Е., Родионова Н. М., Пайлнгольд В. Л., Петров А. И., Крейцберг В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 60.
 - Богданчикова Н. Е., Ануфриенко В. Ф., Давыдов А. А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. Вып. 4. С. 144.
 - Gaizer F., Johansson G. // Acta Chem. Scand. 1988. B. 42. № 5. S. 259.
 - Oza A. T. Thin Solid Films. 1986. V. 142. № 2. P. 153.
 - Yokota Toshio // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. № 9. S. 939.
 - Стёпин Б. Д., Стёпина С. Б. // Успехи химии. Т. 55. № 9. С. 1434.

Научно-производственное объединение «Ярсинтез»

Поступила в редакцию
27.04.90

N. N. Rzhevskaya, A. Ye. Sokolov, A. N. Petrov, V. N. Kreitsberg,
V. L. Tsailingol'd

ELECTROCHEMICAL AND SPECTRAL STUDY OF SOLID AgI
AND LiI ELECTROLYTES DOPED WITH POLYMERS
AND COPOLYMERS OF 2-VINYLPYRIDINE
WITH N- AND S-CONTAINING MONOMERS

S u m m a r y

Solid AgI and LiI electrolytes doped with poly-2-vinylpyridine and copolymers of 2-vinylpyridine with N- and S-containing monomers have been studied by electrochemical and spectral methods. The specific electrical conductivity of moulded solid AgI electrolytes with additives of a polymer and copolymers with 2-pyridylethyl methacrylate, *p*-tolylthioethylene and diethylaminoethyl methacrylate has been measured. The specific electrical charge of the cathode material based on polymers and copolymers under study and the coefficient of the iodine usage in the galvanic element have been determined. From analysis of electronic spectra of diffusional reflection of the AgI - polymer (copolymer) model systems the character of kinetic discharge curves for the iodine-lithium galvanic elements having the cathode mass on the base of polymers and copolymers under study is explained. The mechanism of the discharge process in an element is proposed and the reasons preventing the formation of the pure electrolyte are determined.