



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 544.6.018

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_33-11

Дружинин К.В.

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
г.Екатеринбург, Российская Федерация

E-mail: druzginin@mail.ru

Композиционные полимерные электролиты на основе литиевых солей: растворимость и электропроводность

Работа посвящена изучению свойств композиционных полимерных литий-проводящих плёнок, представляющих собой твёрдополимерные электролиты, наполненные взвесью частиц собственной соли-ионогена. Изучены пределы растворимости различных литиевых солей (перхлората, гексафторфосфата, фторида и бромида) в высокомолекулярном растворителе – фторопласте-62. Обнаружено, что изготовление плёнок методом полива из совместного раствора с концентрацией соли выше предела её растворимости в полимере ведёт не к желаемому статистическому распределению соли-ионогена, а к высаживанию её в виде отдельных кристаллов микронного размера. Методами измерения сопротивления постоянному току, прерывания постоянного тока и импеданс-спектроскопии исследованы транспортные характеристики композитов. Показано, что ионный транспорт в таких материалах проходит по обеим фазам, в зависимости от их соотношения. Обнаружено отрицательное влияние повышения содержания проводящего наполнителя на электропроводность композиционного электролита в целом. В довольно широком концентрационном диапазоне значения электропроводности композитов ниже значений электропроводности индивидуальных фаз. На основе анализа имеющихся данных показано, что причины такого поведения, скорее всего, связаны с формированием достаточно крупных частиц с низкой площадью поверхности раздела, не создающих каналов проводящих границ раздела сквозь аморфный материал.

Ключевые слова: литий-ионная проводимость; композиционные электролиты; полимерные материалы.

Дружинин К.В.

Ресейлік ғылым академиясының Урал бөлімінің жоғары температуралы электрохимия институты,
Екатеринбург қ., Ресей Федерациясы

Литий тұздарының негізіндегі композиттік полимерлі электролиттер: ерігіштік және электроткізгіштік

Жұмыс ионоген тұзының өлшенген бөлшектерімен толтырылған өзін қатты полимерлі электролит ретінде көрсететін композиттік полимерлі литий-өткізгіш қабыршықтарының қасиеттерін зерттеуге арналған. Фторопласт-62 жоғары молекулалы еріткішінде әртүрлі литий тұздарының (перхлораттың, гексафторфосфаттың, фторидтің және бромидтің) ерігіштік шектері зерттелді.

Полимердегі оның ерігіш шегінен жоғары тұздың шоғырлануымен бірге еріткіштен суғару әдісімен қабыршықты дайындау ионоген тұзының қалаулы статистикалық бөлінуіне емес оның микрон өлшеміндегі бөлек кристалл түрінде тұнуына әкелетіні анықталды. Тұрақты ток кедергісін, тұрақты токтың үзілуі, импеданс-спектроскопия өлшеу әдістерімен композиттердің тасымалдау сипаттамалары зерттелді. Осындай материалдардағы иондық тасымалдау олардың қатынастарына байланысты екі фаза бойынша өтетіні көрсетілді. Өткізетін толықтырғыш мөлшері өсуінің жалпы композитті электролиттің электрөткізгіштігіне теріс әсері анықталды. Айтарлықтай кең концентрленген диапазонындағы композиттердің электрөткізгіштігінің мәндері жеке фазалардың электрөткізгіш мәндерінен төмен. Алынған мәліметтердің талдау негізінде мұндай сипаттың себептері аморфты материалдың бөлу шекарасынан өтетін, каналдар жасалмайтын бөлу бетінің ауданы аз болатын айтарлықтай ірі бөлшектердің қалыптасуымен байланысты болатыны көрсетілді.

Түйін сөздер: литий-ионды өткізгіштік; композиттік электролиттер; полимерлі материалдар.

Druzhinin K.V.

Institute of high-temperature electrochemistry of Ural branch of Russian academy of science,
Ekaterinburg, Russian Federation

Composite polymer electrolytes based on lithium salts: solubility and conductivity

The paper highlights the results of composite polymer lithium-conducting films investigation. The films under discussion consist of solid polymer electrolytes filled by own lithium salt particles. The solubility limit in macromolecular solvent – fluoropolymer F-62 is determined for several salts solutions namely lithium perchlorate, hexafluorophosphate, fluoride and bromide. The composite films prepared by solvent casting from the joint solution of polymer and lithium salt with its content exceeding its solubility in polymer matrix leads to formation of large single crystals of inorganic salt. The preparation technique can hardly provide the desired uniform dispersion of filler nanoparticles. Transport characteristics of the films are determined by using impedance spectroscopy, DC interruption technique and measuring the DC resistance through the film. The ionic transport is shown to occur through both phases of composite according to their contents. Increasing of conductive filler content reduces the overall conductivity of composite electrolyte. Conductivity values of composites in a wide range of lithium salt concentration are found to be lower the conductivity values of individual phases. The most probable reason for such a behavior is connected with formation of relatively large filler particles with small interfacial area. These particles are unable to form the highly-conducting channels through the amorphous stuff.

Keywords: lithium-ionic conductivity; composite electrolytes; polymer materials.

Введение

Многие полимеры, благодаря высокой сегментальной подвижности цепей, способны выполнять функции высокомолекулярного растворителя, обеспечивающего высокие характеристики транспорта частиц в твёрдом агрегатном состоянии [1]. Эта особенность обращает на себя внимание при решении проблемы замены жидкого растворителя электролитов литий-ионных источников тока. Выбор функциональных материалов учитывает растворимость литиевой соли в полимере, так как быстрый катионный транспорт обеспечивается полной ионной диссоциацией электролита. Это накладывает существенные ограничения на перечень потенциальных высокомолекулярных растворителей.

Осложнения вызывает также метастабильность подобных систем, приводящая к протеканию посторонних процессов при работе устройства, и к снижению характеристик [2]. Одним из путей повышения стабильности может стать введение частиц неорганического твёрдого электролита так, чтобы при этом в катионном переносе участвовали как ионы диссоциированной соли, так и ионы лития, находящиеся в фазе наполнителя. В качестве наиболее простого случая может быть рассмотрена система высокомолекулярный растворитель – литиевая соль с концентрацией соли, превышающей предел её растворимости в полимере, то есть неорганическое соединение частично находится в диссоциированном виде,

частично – в виде зёрен второй фазы. Для ряда керамических электролитов введение наночастиц второй фазы с созданием большой площади межфазной границы приводит к значительному повышению транспортных характеристик [3]. При этом необходимо, чтобы граница раздела имела электропроводность выше электропроводностей исходных фаз. Известны также работы по наполнению и полимерных материалов как инертными [4], так и проводящими добавками [5]. Однако систематическое исследование композиционных полимерных электролитов с выявлением закономерностей транспортных характеристик не освещено в мировой научной литературе.

В качестве полимерной матрицы модельных композиционных систем был выбран фторопласт-62, поскольку он обладает хорошими термической (температура стеклования – 23 °С, температура плавления – 180 °С) и химической устойчивостями ко многим агрессивным материалам, в том числе, к металлическому литию. В работе представлены результаты исследования полимерных систем на основе солей лития – перхлората (LiClO_4), гексафторфосфата (LiPF_6), бромида и фторида (LiBr , LiF). Таким образом, были выбраны анионы, схожие с функциональными группами полимера (F^- , PF_6^-), соли с известной высокой растворимостью в органических растворителях (LiClO_4 , LiPF_6) и анионы с групповой аналогией (F^- , Br^-).

Эксперимент

Реактивы. В качестве полимерной матрицы был выбран фторопласт марки Ф-62 («Фторполимер»), неорганического компонента – перхлорат лития (LiClO_4), бромид лития (LiBr), очищенные от следовых количеств примесей и воды перекристаллизацией и вакуумной сушкой, фторид лития «чда» (LiF) и гексафторфосфат лития (LiPF_6). В качестве растворителя были выбраны ацетонитрил «осч» сорт 0 и диметилформамид «осч» (ДМФА). Ацетонитрил «осч», сорт 0 и диметилформамид «осч» (ДМФА) были использованы как растворители.

Методика изготовления композиционных полимерных электролитов. Композиционные материалы были изготовлены в виде плёнок толщиной 50 – 100 мкм методом полива из совместного раствора полимера и соли. Ацетонитрил и диметилформамид применялись как раствори-

тели для фторида лития, поскольку фторид лития не растворялся в ацетонитриле. Выбранный фторполимер обладает хорошей растворимостью в обоих растворителях. Все плёнки были сформованы при температуре 20 ± 3 °С, время выдержки составило 48 часов. Методика изготовления плёнок с фторидом лития отличалась от вышеописанной, поскольку диметилформамид обладает большей температурой кипения (153 °С). Плёнки этой системы формовали при нагревании раствора до 80 °С в течение 5 часов. Остаточные следы растворителя из плёнок всех систем удаляли вакуумированием при 80 °С. Для избавления от пористости дополнительно проводили горячее прессование между двумя ровными стальными брусками при 120 °С.

Аттестация материалов. Чистоту плёнок от следов остаточного растворителя и воды контролировали методом инфракрасной спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр Tensor 27 Bruker) по наличию характеристических полос поглощения групп OH^- при 3200-3500 cm^{-1} и CN^- при 2240-2260 cm^{-1} [6]. Макроструктуру композиционных плёнок определяли методом оптической микроскопии (микроскоп металлографический МИМ-7, «ЛОМО»), а структуру зёрен наполнителя композитов – методом рентгенофазового анализа (Rigaku D/MAX – 2200, $\text{CuK}\alpha$, $2\theta = 15-75^\circ$). Термические характеристики плёнок методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSK 204 F1 Phoenix Netzsch).

Методики измерения электропроводности. Электропроводность плёнок определяли методом двухзондового измерения сопротивления постоянному току на литиевых электродах (источник тока Б5-70, вольтметр АЦП Е-24 L-Card), методом прерывания постоянного тока (потенциостат-гальваностат Р30-S Elins, время модуляции 6 мкс) и методом электрохимического импеданса с блокирующими никелевыми электродами (импедансметр Е7-25 МНИПИ, 25 – 1000000 Гц). Все измерения проводились в диапазоне температур 25 – 130 °С.

Результаты и обсуждение

Структура композитов. В таблице 1 перечислены составы исследованных образцов композиционных плёнок. В таблице отмечены плёнки, в которых не замечено частиц второй фазы в оптическом микроскопе, то есть, являющиеся

ся условно однофазными. Следует указать, что возможности оптического микроскопа могут не позволить увидеть частицы субмикронных размеров при их небольшом количестве, так что реальная граница однофазности может быть ниже указанных значений порога растворимости солей в полимере. При этом, согласно перколяционной модели проводимости композиционных

материалов [7], эти плёнки не должны пропускать ионный ток (собственная электронная проводимость полимерной матрицы составляет не более 10^{-10} См/см). Протекание тока, определённое в плёнках с низкими содержаниями солей под нагрузкой с литиевыми электродами, скорее всего, свидетельствует об ионной диссоциации соли в матрице, а значит – её растворимости.

Таблица 1 – Составы исследованных плёнок (звёздочкой отмечены условно однофазные составы)

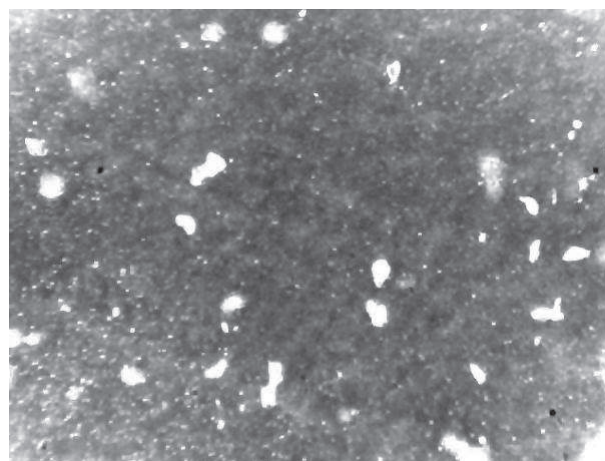
C(LiX), моль/кг полимера	LiClO ₄	LiBr	LiPF ₆	LiF	C(LiX), моль/кг полимера	LiClO ₄	LiBr	LiPF ₆	LiF
0,005	+	*			0,4	+	+	+	
0,01	+	*		+	0,5	+	+	+	
0,017	+	*			0,6		+		
0,025	+	*		+	*	+	+	+	
0,034	+				0,8		+		
0,05	+	+	*	+	*	+			
0,06		+	*	+	*		+		+
0,075	+		+		1,36	+	+		
0,1	+	+	+	+	1,7	+	+	+	
0,13	+	+			2,25	+	+		
0,2	+	+	+		Макс. содержание, моль/кг	5,37	50	1,7	230
0,3	+	+	+						

На рисунке 1 представлены микрофотографии плёнок различных систем в области гомогенности и в области выпадения частиц второй фазы. Определённая по микрофотографиям граница растворимости неорганической соли в полимерной матрице составила 0,06 моль/кг LiBr, LiPF₆; 0,025 моль/кг LiClO₄, LiF в полимерной матрице не растворился. Такие низкие пороги раствори-

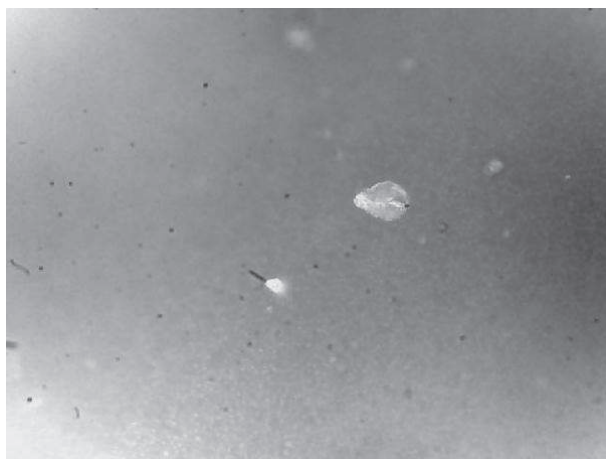
мости даже для солей, хорошо растворяющихся в других полимерах, говорят о низкой сольватирующей способности фторидных функциональных групп полимера. Полимеры, содержащие в функциональных группах азот или кислород (полиэтиленоксид, полиакрилонитрил), показывают лучшую сольватирующую способность по отношению к литиевым солям.



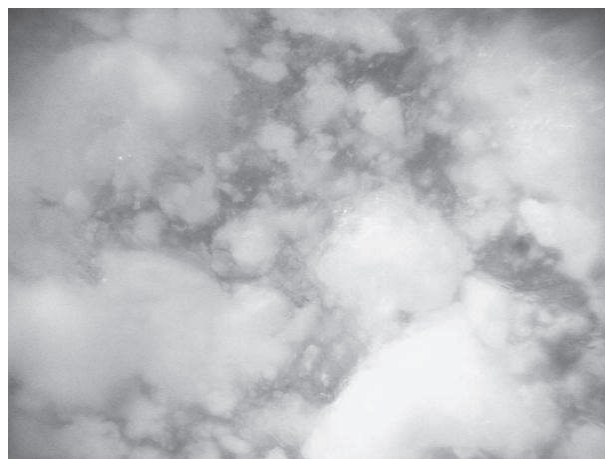
Ф-62 – LiPF₆ (C=0,05 моль/кг) (а)



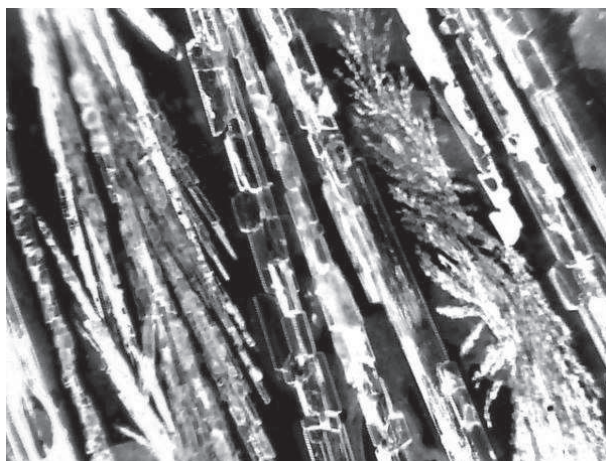
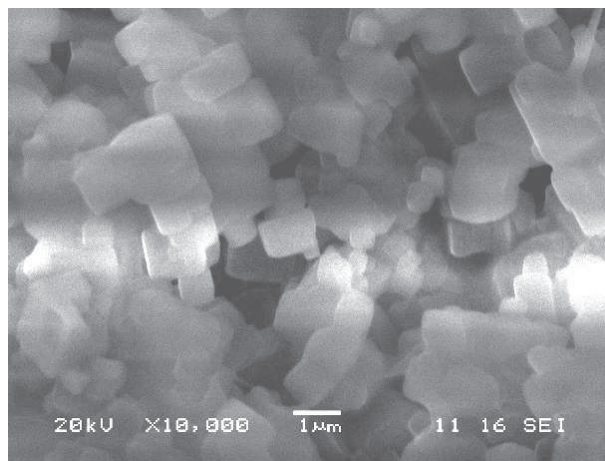
Ф-62 – LiPF₆ (C=0,3 моль/кг) (б)



Φ-62 – LiBr (C=0,6 моль/кг) (в)



Φ-62 – LiBr (C=5,55 моль/кг) (г)

Φ-62 – LiClO₄ (C=1,5 моль/кг) (д)

Φ-62 – LiF (C=230 моль/кг) (е)

Рисунок 1 – Образцы микрофотографий поверхностей плёнок исследованных систем

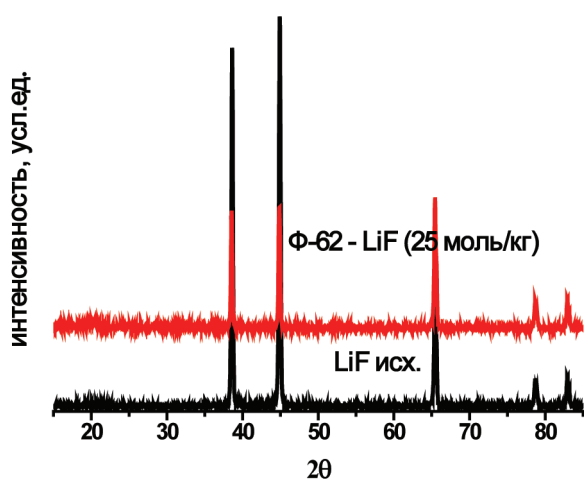
Все однофазные плёнки выглядели подобно образцу (а), с выпадением второй фазы наблюдалось появление светоотражающих пятен – частиц не пропускающего свет неорганического наполнителя. Следует отметить, что при таком способе получения композиционных материалов, как правило, удаётся контролировать рост кристаллов – при выпаривании растворителя одновременно происходит выпадение зёрен наполнителя и повышение вязкости полимерного компонента, которое препятствует укрупнению зародышей неорганического материала. Во всех исследованных плёнках размер зёрен второй фазы не превышал $2/3$ от толщины плёнки. Также следует отметить, что плохо контролируемым фактором является равномерность распределения частиц второй фазы в полимерной матрице. При заданном пересыщении по концентрации

соли первые же появляющиеся зародыши чисто солевого компонента служат центрами кристаллизации. Это заметно по рисунку 1(в) – практически вся вторая фаза концентрируется в нескольких крупных зародышах. При дальнейшем повышении содержания литиевой соли количество таких зародышей увеличивается, а вот их размер практически не меняется (рисунок 1(б)). Даже при очень высоких концентрациях литиевого компонента образующиеся крупные частицы представляют собой агломераты частиц «стандартного» размера, разделённые очень тонкой прослойкой полимера (рисунок 1(г), [8]). В некоторых случаях (рисунок 1д) удавалось задать одноосный рост кристаллов в плоскости плёнки. Это возможно для плёнок с перхлоратом и фторидом лития. В этих случаях рентгенофазовый анализ показывал наличие кристалличе-

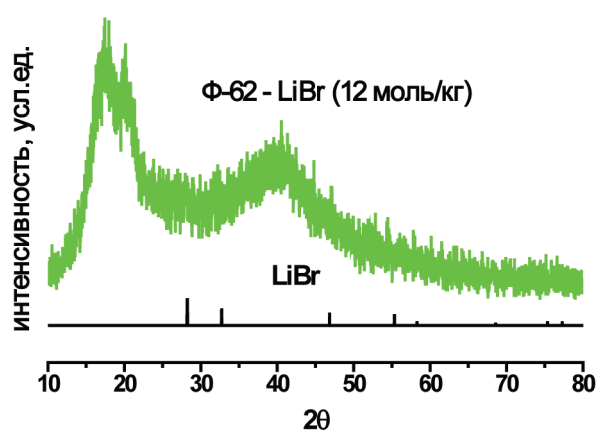
ской решётки соответствующего соединения без каких-либо искажений.

Рентгенофазовый анализ плёнок с бромидом, гексафторфосфатом и перхлоратом лития (кроме указанного выше случая) не показывал наличие кристаллической фазы. В случае бромида лития, даже при содержании неорганического компонента больше половины объёма композита, рефлексы кристаллической фазы не были обнаружены (рисунок 2). Вместо этого можно было наблюдать систему гало полимерной матрицы и не принадлежащее фторопласту гало. На микрофотографиях плёнок этой системы (рисунок 1в

и г) видно, что, в отличие от плёнок других систем, зёрна второй фазы имеют размытый вид и нечёткую границу. Это может быть вызвано тем, что сильное взаимодействие между катионами лития и фторидными функциональными группами полимера не дают сформироваться достаточно протяжённой кристаллической решётке LiBr в процессе изготовления плёнки, фаза наполнителя образуется в рентгеноаморфном состоянии. Схожее объяснение можно привести и для поведения плёнок с гексафторфосфатом и перхлоратом лития с низким содержанием соли.



Φ-62 – LiF / LiF исходный порошок



Φ-62 – LiBr / LiBr из базы JCPDS 2005 г.

Рисунок 2 – Образцы дифрактограмм композиционных плёнок

Рентгенофазовый анализ плёнок с фторидом лития показывает наличие чёткой кристаллической решётки даже при малых содержаниях вводимой соли. В данном случае решётка бинарного соединения самого электроположительного и самого электроотрицательного элемента настолько прочная, что при испарении низкомолекулярного растворителя катионы лития не сольватируются фторидными группами полимера вообще, а сразу образуют ионную связь со свободными фторид-ионами. При этом размер получающихся кристаллов настолько мал, что их удалось рассмотреть только в электронный микроскоп JSM5900 JEOL (рисунок 1.е).

Электропроводность композиционных плёнок. Во всех случаях электропроводность плёнок была чисто ионной, электронную составляющую определяли с использованием ионных фильтров, она во всех случаях была на несколько порядков

ниже измеряемых величин. Годографы импеданса имели вид дуги, исходящей из нуля, в некоторых случаях прорисовывалась часть второй дуги. Для большинства исследованных образцов значение сопротивления, отсекаемого дугой импеданса, было в 3-10 раз меньше, определённого постоянными токовыми методиками. Температурные зависимости электропроводности различных систем носили разный характер. В случае бромида лития все кривые явно подчиняются уравнению, характеризующему ионный перенос в аморфных телах – уравнению Вогеля-Таммана-Фулчера [9] (рисунок 3). В случае перхлората лития зависимости условно линеаризовались в координатах уравнения Аррениуса. В случае гексафторфосфата температурные зависимости в крайних составах имели различный вид – при самом большом содержании неорганической соли зависимость имела Аррениусовский вид,

при самом низком содержании – вид уравнения ВТФ. Все промежуточные составы имели вид, средний между указанными двумя, причём с

увеличением содержания наполнителя усиливалась линейность в координатах Аррениуса.

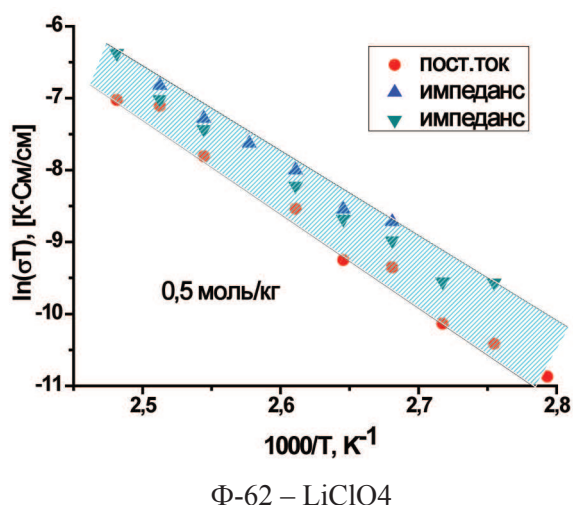
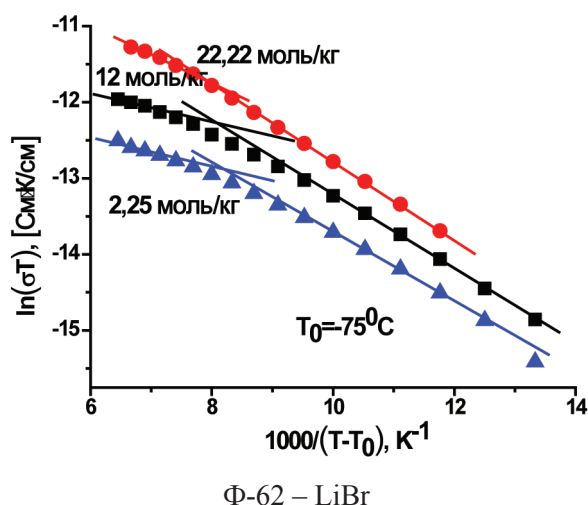


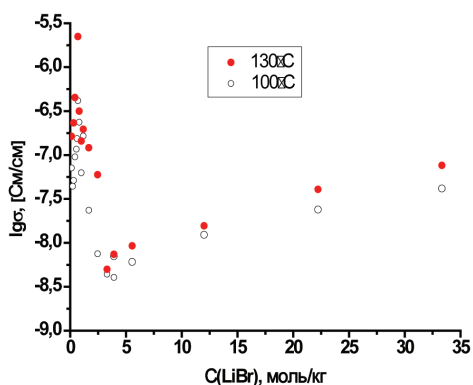
Рисунок 3 – Образцы температурных зависимостей электропроводности плёнок

Плёнки с фторидом лития не показали наличия проводимости выше собственной электронной проводимости полимера (10^{-10} См/см). Это, очевидно, связано с полным расслоением системы на две изолирующие фазы – фторид лития, также как и чистый фторопласт, является изолятором в данном диапазоне температур.

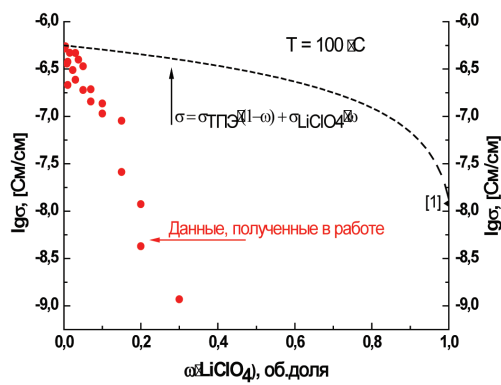
Значения электропроводности плёнок с гексафторфосфатом также достаточно низки (10^{-7} – 10^{-9} См/см). Это говорит о том, что в плёнках с однопольными электроотрицательными группами полимера и аниона литиевой соли литию выгоднее связываться с анионным фтором, чем с насыщенным электронной плотно-

стью макромолекулы фтором полимера, и значимой диссоциации не происходит.

Зависимость электропроводности от содержания литиевой соли. На рисунке 4 представлены кривые зависимости электропроводности композиционных плёнок от содержания неорганического компонента. Здесь присутствуют три участка. Первый участок характеризуется ростом удельной электропроводности до концентрации соли, чуть превышающей порог растворимости, для гексафторфосфата и бромида это увеличение составляло около 1 порядка величины, для перхлората рост электропроводности был незначительным.



(а)



(б)

Рисунок 4 – Зависимость электропроводности плёнок систем Φ-62 – LiBr (а), Φ-62 – LiClO₄ (б) от содержания соли. Значения на рисунке (б) приведены в сравнении со значениями, предполагаемыми суммой электропроводностей индивидуальных фаз

На втором участке происходит резкое падение электропроводности до минимума, происходящего на содержание второй фазы в диапазоне 10-20 вес. %. Эта величина примерно соответствует порогу протекания тока в композиционных объектах с проводящей фазой в виде равноразмерных шаров, помещённых в изолирующую среду [10]. С дальнейшим ростом содержания неорганической фазы электропроводность медленно возрастает, что означает подключение проводимости по зёрнам наполнителя. Такой тип зависимости характерен для всех исследованных систем (кроме плёнок с фторидом лития).

Из двух бинарных соединений бромид имеет преимущество в связи с тем, что, в отличие от фторида, при формовании плёнки катионы лития притягиваются к фторным функциональным группам макромолекул, а не к ионам брома соли. Это, как говорилось выше, приводит к формированию рентгеноаморфной структуры зёрен наполнителя, а также означает высокую степень сольватации катионов лития макромолекулярным растворителем и, соответственно, высокую концентрацию носителей заряда в таком материале. То же самое отчасти справедливо и для перхлората и гексафторфосфата лития.

Вместе с вышесказанным следует отметить, что значения электропроводности плёнок безотносительно аналогичных величин для исходных компонентов очень низки для практического применения. Если рассмотреть электропроводность с точки зрения комбинации электропроводности составляющих фаз (рисунок 4(б)), то следует отметить, что значения с повышением содержания второй фазы лежат значительно ниже, чем можно было бы предположить из простой суммы электропроводностей отдельных фаз, и даже ниже индивидуального значения для любой из фаз. В данном случае за электропроводность полимера была выбрана электропроводность плёнки с максимальным содержанием соли, при котором не заметно выпадение второй фазы (0,025 моль/кг). Объёмные доли фазы наполнителя рассчитаны в предположении, что плотность перхлората соответствует табличной

для кристаллического материала. Такое поведение концентрационной зависимости уже было отмечено для композитов с проводящей аморфной фазой – неорганическим стеклом, наполненным изолятором [11]. Авторы [11] назвали такое поведение «антикомпозиционным эффектом». Скорее всего, этот эффект характерен для систем аморфный проводник – неорганический наполнитель, причём именно для частиц наполнителя микронных размеров. В работе [12] было показано, что повышению электропроводности в композитах такого типа способствует равномерное распределение наноразмерных частиц наполнителя с образованием «сетки» межфазных границ с наименьшим путём транспорта ионов сквозь материал. В нашем случае метод выращивания частиц второй фазы непосредственно в полимерной матрице создаёт затруднения для формирования такой распределённой структуры из-за неконтролируемого роста зародышей.

Заключение

Исследована электропроводность композиционных полимерных плёнок, представляющих собой твёрдый раствор литиевой соли во фторированном полимере, наполненном частицами этой же соли. Плёнки получены методом полива из совместного раствора полимера и соли и последующего формирования зародышей второй фазы в полимерной матрице. Показано, что таким образом затруднительно выращивать наноразмерные кристаллы со статистическим распределением в объёме, что оказывает негативное влияние на электропроводность композитов. Тем не менее, при достижении предела растворимости соли в полимере и в очень узком диапазоне небольших содержаний второй фазы наблюдается небольшое увеличение транспортных характеристик. С дальнейшим повышением содержания неорганической соли литий-ионная проводимость резко ухудшается. Температурные зависимости электропроводности в диапазоне 25 – 130 °С показывают, что в таких материалах ионный транспорт происходит по обеим фазам в соотношении, соответствующем соотношению объёмов этих фаз.

Литература

- 1 Kerr J.B. Polymeric electrolytes: An overview / in "Lithium batteries: Science and technology". New York: Springer, 2009- 574 p.
- 2 Dias F.B., Plomp L., Veldhuiz J.B.J. Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries // Journal of Power Sources. – 2000. – Vol.88(2). – P.169-191.
- 3 Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск. – 2008. – 258 с.
- 4 Fan L.-Z., Wang X.-L., Long F., Wang X. Enhanced ionic conductivities in composite polymer electrolytes by using succinonitrile as a plasticizer // Solid State Ionics. – 2008. – Vol.179. – P.1772-1775.
- 5 Stephan A.M., Nahm K.S. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries // Polymer. – 2006. – Vol.47. – P.5952-5964.
- 6 Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федулina Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб: СПбГЛТА, 2007 – 30 с.
- 7 Иванов-Шиц А.К, Мурин И.В. Ионика твердого тела, том 1. СПб: Изд-во СПбГУ, 2000. – 616 с.
- 8 Andreev O.L., Druzhinin K.V., Batalov N.N., Antonov B.D. Preparation of composite materials based on vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer and lithium halides (LiCl and LiF) // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol.83(2). – P.339-343.
- 9 Yahya M.Z.A., Arof A.K. Studies on lithium acetate doped chitosan conducting polymer system // European Polymer Journal. – 2002. – Vol.38. – P.1191–1197.
- 10 Гуревич Ю.Я, Харкац Ю.И. Особенности термодинамики суперионных проводников // Успехи физических наук. – 1982. – Т.136, №4. – С.693-728.
- 11 Andreev O.L., Raskovalov A.A., Antonov B.D., Zhuravlyov N.A., Denisova T.A. "Anticomposite effect" in the system glassy LiPO_3 / crystalline MgO // Solid State Ionics. – 2012. – Vol.220. – P.12-17.
- 12 Andreev O.L., Druzhinin K.V., Shevelin P.Yu., Batalov N.N. Influence of solid electrolyte particles size on ionic transport in model composite system (PVdF-HFP- $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) // Ionics. – 2013. – Vol.19(1). – P.33-39.

References

- 1 Kerr JB (2009) Polymeric electrolytes: An overview. In: Lithium batteries: Science and technology. Springer, New York.
- 2 Dias FB, Plomp L, Veldhuiz JBJ (2000) J Power Sources 88:169-191.
- 3 Uvarov NF (2008) Solid composite electrolytes [Kompozitsionnye tverdye elektrolity]. Novosibirsk, Russia. ISBN 9785769210167.
- 4 Fan LZ, Wang XL, Long F, Wang X (2008) Solid State Ionics 179:1772-1775.
- 5 Stephan AM, Nahm KS (2006) Polymer 47:5952-5964.
- 6 Vasilyev AV, Grinenko EV, Schukin AO, Fedulina TG (2007) Infrared spectroscopy of organic and natural compounds [Infrakrasnaya spektroskopiya organicheskikh i prirodnyh soedineniy]. SPSAFE, Saint Petersburg, Russia.
- 7 Ivanov-Shits AK, Murin IV (2000) Solid State Ionics [Ionika tverdogo tela], Volume 1. SPSU Publishing, Saint Petersburg, Russia. ISBN 5288027455
- 8 Andreev OL, Druzhinin KV, Batalov NN, Antonov BD (2010) Russian J Appl chem+ 83:339-343.
- 9 Yahya MZA, Arof AK (2002) Eur Polym J 38:1191–1197.
- 10 Gurevich YY, Harkats YI (1982) Progress in physics [Uspekhi fizicheskikh nauk] 136:693-728.
- 11 Andreev OL, Raskovalov AA, Antonov BD, Zhuravlyov NA, Denisova TA (2012) Solid State Ionics 220:12-17.
- 12 Andreev OL, Druzhinin KV, Shevelin PYu, Batalov NN (2013) Ionics 19:33-39.