

## КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

УДК 519.685

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ІОННОЇ ПРОВІДНОСТІ В СИСТЕМІ НА  
ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА СОЛІ ЛІТІЮ

Андрощук К.В., Жигір О.М., \*Клепко В.В., Жигір А.Д.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СИСТЕМЕ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И СОЛИ ЛИТИЯ

Андрощук К.В., Жигир О.Н., \*Клепко В.В., Жигир А.Д.

MODELING OF THE IONIC CONDUCTIVITY PROCESS IN THE SYSTEM  
BASED ON POLYETHYLENE GLYCOL AND LITHIUM SALTS

Androschuk K., Zhigir O., \*Klepko V., Zhigir A.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»,[zhygir@rambler.ru](mailto:zhygir@rambler.ru)

\* Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

*Встановлено механізм іонної провідності для полімерного електроліту ПЕГ-LiClO<sub>4</sub>. Адаптовано математичну модель процесу іонної провідності в системі ПЕГ-LiClO<sub>4</sub>. Показано за проведеними розрахунками, що іонна провідність спочатку збільшується із збільшенням концентрації солі, а при великих концентраціях солі зменшується із збільшенням вмісту солі. Останнє пояснюється тим, що вирішальну роль починає грати рухливість макромолекул та їх сегментів, яка різко сповільнюється із-за значного комплексоутворення.*

**Ключові слова:** Полімерний електроліт, ПЕГ-LiClO<sub>4</sub>, математична модель, іонна провідність, рухливість макромолекул

*Установлен механизм ионной проводимости для полимерного электролита ПЭГ-LiClO<sub>4</sub>. Адаптирована математическая модель процесса ионной проводимости в системе ПЭГ-LiClO<sub>4</sub>. Показано по проведенным расчетам, что ионная проводимость сначала увеличивается с увеличением концентрации соли, а при больших концентрациях соли уменьшается с увеличением содержания соли. Последнее объясняется тем, что решающую роль начинает играть подвижность макромолекул и их сегментов, которая резко замедляется из-за значительного комплексообразования.*

**Ключевые слова:** Полимерный электролит, ПЭГ-LiClO<sub>4</sub>, математическая модель, ионная проводимость, подвижность макромолекул

*We have established a mechanism for the ionic conductivity of the polymer electrolyte PEG-LiClO<sub>4</sub>. Was adapted the mathematical model of the ionic conductivity of the polymer electrolyte PEG-LiClO<sub>4</sub>. The calculations showed that the ionic conductivity first increases with increasing salt concentration and at high salt concentrations decreased with increasing salt content. This is explained by the fact that the mobility of macromolecules and their segments slows down sharply due to the significant complexation, What becomes crucial.*

**Keywords:** Polymer electrolyte, PEG - LiClO<sub>4</sub>, mathematical model, ionic conductivity, mobility of macromolecules

Широко відомою особливістю поліетиленгліколю (ПЕГ) є висока сольватуюча здатність. Електроліти на основі ПЕГ характеризуються значним рівнем іонної провідності та привабливими механічними властивостями. Тому більшість полімерних систем для твердих електролітів базується на використанні низькомолекулярних ПЕГ, тим чи іншим шляхом вбудованих у полімерний ланцюг лінійних, прищеплених чи сітчастих полімерів [1-5].

Комп'ютерне моделювання є основним і в наш час залишається найбільш перспективним методом оцінки та прогнозування властивостей таких систем. Тому важливим і актуальним є комп'ютерне моделювання процесу іонної провідності полімерних електролітів на основі ПЕГ.

В даній роботі були використані ПЕГ з молекулярною масою 300 виробництва фірми Fluka. Перед використанням полімери зневоднювали нагріванням у вакуумі на протязі 2-6 годин при 80-100 °С при залишковому тиску 2 мм рт.ст. Сіль LiClO<sub>4</sub> виробництва Aldrich перед використанням висушували при температурі 80 °С у вакуумній сушильній шафі на протязі 48 годин. Для отримання розчинів ПЕГ – LiClO<sub>4</sub> із вмістом солі 0.17, 0.33, 0.83, 1.66 і 3.33 моль/кг полімеру, тобто при співвідношенні О:М відповідно 0.0075, 0.015, 0.036, 0.073, 0.15 моль/моль, зважені кількості полімеру та солі змішували, після чого отримані суміші нагрівали до 75 °С (до повного розчинення солі). Перед застосуванням приготовлені зразки зневоднювали у вакуумній шафі на протязі 2-6 годин при температурі 75°С і залишковому тиску 2 мм рт.ст.

Вимірювання діелектричних характеристик досліджуваних систем проводили в області температур від -50<sup>0</sup>С до 80<sup>0</sup>С в частотному діапазоні 10<sup>2</sup>-10<sup>6</sup> Гц з використанням діелектричного спектроскопу на базі моста змінного струму Р5083.

За допомогою методу імпедансної спектроскопії були визначені значення рівня іонної провідності при постійному струмі  $\sigma_{dc}$  [6]. Як можна побачити з рис.1, отримані залежності відрізняються від Ареніусівських, і можуть бути описані рівнянням Фогеля-Таманна-Фальчера (ФТФ), що говорить про вплив вільного об'єму:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-B/(T-T_0)) \quad (1),$$

де В- параметр, що визначається природою матеріалу, а точніше, долею вільного об'єму характерною для даного полімеру, К; Т<sub>0</sub>- температура Фогеля, температура такого стану полімеру, в якому доля вільного об'єму дорівнює нулю, К;  $\sigma_0$ – провідність при постійнім струмі при умові Т→Т<sub>0</sub>, См/см.

Результати апроксимації представлені на рис.1 суцільними лініями. Значення параметрів ФТФ рівняння наведені в табл.1. Як було показано раніше [1,5,6], параметр В зростає лінійно з ростом концентрації солі (рис.2), тоді як параметр Т<sub>0</sub> не залежить від вмісту солі.

За допомогою програми CurveExpert 1.38 була отримана наступна залежність:

$$B = 735,1624 + 326,4841 \cdot C$$

На рис 3 представлена залежність параметру ФТФ рівняння  $\sigma_0$  від вмісту солі. В середовищі CurveExpert 1.38 була отримана наступна залежність:

$$\sigma_0 = 0,01 - 0,3 \cdot C + 2,5 \cdot C^2 - 0,7 \cdot C^3$$

Згідно [7,8] математична модель процесу іонної провідності системи ПЕГ- $\text{LiClO}_4$  при визначених параметрах ФТФ рівняння має наступний вигляд:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial C \partial T} = \frac{\partial \sigma_0}{\partial C} \cdot \frac{B}{(T - T_0)^2} \cdot e^{\frac{-B}{T - T_0}} + \sigma_0 \cdot \frac{\frac{\partial B}{dC}}{(T - T_0)^2} \cdot e^{\frac{-B}{T - T_0}} - \sigma_0 \cdot \frac{B}{(T - T_0)^3} \cdot \frac{\partial B}{dC} \cdot e^{\frac{-B}{T - T_0}} \quad (2)$$

Обмеження:

$$B = 735,16 + 326,48 \cdot C \quad (3),$$

$$\sigma_0 = 0,01 - 0,3 \cdot C + 2,5 \cdot C^2 - 0,7 \cdot C^3 \quad (4).$$

Граничні умови:

$$\sigma_{dc} = (\text{при } C=0) = 0,0091 \cdot e^{\left(\frac{-735}{T - T_0}\right)} \quad (5),$$

$$\sigma_{dc} = (\text{при } C=3,33) = 3,34 \cdot e^{\left(\frac{-1622}{T - T_0}\right)} \quad (6),$$

$$\sigma_{dc} = (\text{при } T=T_g) = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-B}{T - T_0}\right)} \quad (7),$$

де,  $T_g$  - температура склування відповідної системи [K], яка описується залежністю:  $223.3 + 28.6 \cdot \exp(-c/1.7)$  отриманою в роботі [6].

Для розрахунку провідності при постійному струмі в залежності від концентрації солі в системі та температури було застосовано кінцево-різницеви метод наближеного рішення крайових задач згідно [9,10]. Розрахунок, було реалізовано нами в середовищі JavaSE.

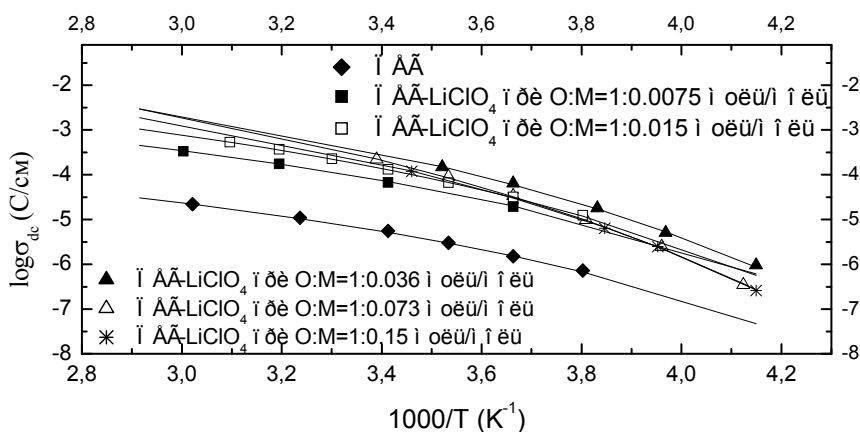


Рис.1. Залежність  $\sigma_{dc}$  провідності від оберненої температури для електроліту ПЕГ –  $\text{LiClO}_4$  з різним вмістом солі

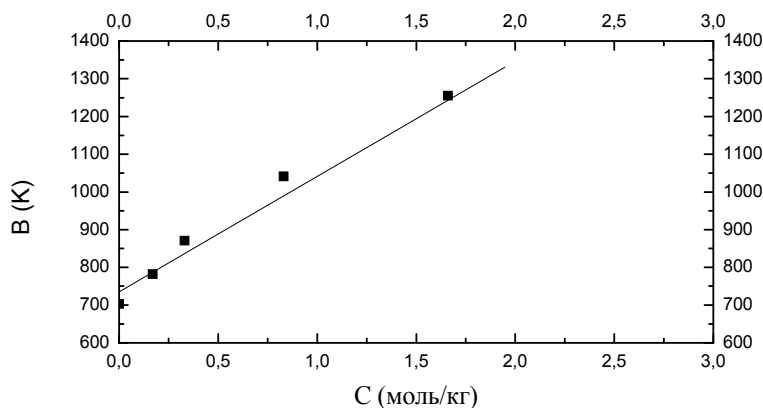


Рис.2. Залежність параметру  $V$  від концентрації (результати апроксимації представлені суцільною лінією)

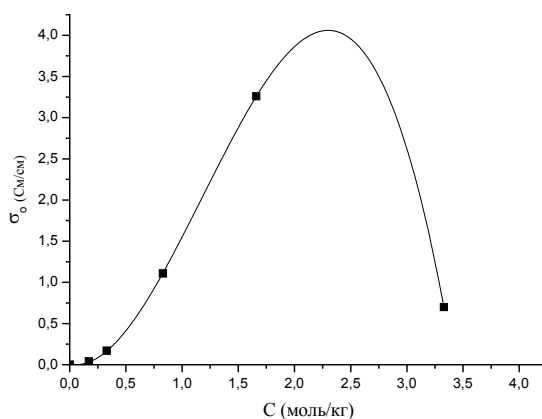


Рис. 3. Залежність параметру  $\sigma_0$  від концентрації (результати апроксимації представлені суцільною лінією)

Результати розрахунку за моделі та експериментальні дані наведені на рис. 4. Як видно спостерігається добра узгодженість розрахованих та експериментальних даних. З рис.4 видно, що іонна провідність спочатку збільшується із збільшенням концентрації солі (з  $6.73 \cdot 10^{-5}$  См/см для концентрації солі 0,17 моль/кг до  $2.6 \cdot 10^{-4}$  См/см для 0.83 моль/кг при кімнатній температурі), а при великих концентраціях солі зменшується (до  $1.4 \cdot 10^{-4}$  См/см для концентрації солі 3.33 моль/кг при кімнатній температурі), аналогічно до [11-13]. Останнє пов'язане з тим, що не дивлячись на постійне зростання носіїв заряду із збільшенням вмісту солі, для полімерних комплексів з великою концентрацією солі вирішальну роль починає грати рухливість макромолекул та їх сегментів, яка різко сповільнюється із-за значного комплексоутворення.

Таким чином, з аналізу даних, отриманих методом діелектричної релаксаційної спектроскопії було встановлено механізм іонної провідності полімерного електроліту ПЕГ- $\text{LiClO}_4$ . Дослідження механізму іонної провідності свідчить про вплив вільного об'єму на процес переносу заряду у досліджуваних системах. Було адаптовано математичну модель процесу іонної провідності полімерного електроліту ПЕГ- $\text{LiClO}_4$ , яка описує залежність рівня іонної провідності від температури та вмісту солі. За

результатами розрахунків було показано, що іонна провідність спочатку збільшується із збільшенням концентрації солі а при великих концентраціях солі зменшується із збільшенням вмісту солі. Останнє пояснюється тим, що для полімерних комплексів з великою концентрацією солі вирішальну роль починає грати рухливість макромолекул та їх сегментів, яка різко сповільнюється із-за значного комплексоутворення.

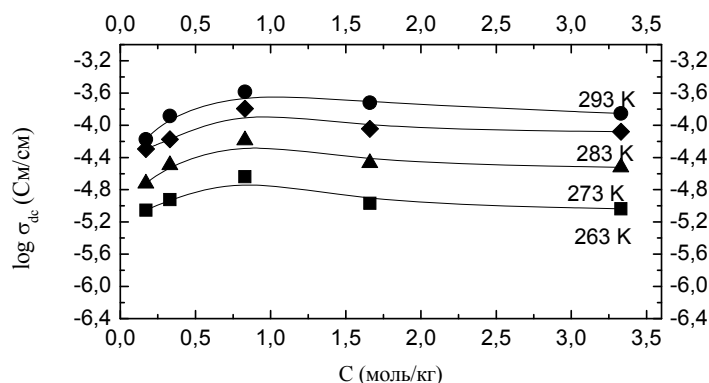


Рис.4. Залежність провідності при постійному струмі для системи ПЕГ- $\text{LiClO}_4$  від вмісту солі

### Література

1. *Choi B.-K., Kim Y.-W.* Conductivity relaxation in the PEO-salt polymer electrolytes // *Electrochim. Acta.*-2004.-Vol.49.-P.2307-2313.
2. *Dissanayake M.K.A.L., Jayathilaka P.A.R.D., Bokalawela R.S.P.* Ionic conductivity of  $\text{PEO}_9:\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-composite solid polymer electrolyte // *Electrochim. Acta.*-2005.-Vol.50.-P.5602-5605.
3. *Edman L., Doeff M. M., Ferry A., Kerr J., De Jonghe L. C.* Transport Properties of the Solid Polymer Electrolyte System  $\text{P}(\text{EO})_n\text{LiTFSI}$  // *J. Phys. Chem. B.*- 2000.-Vol. 104, №15.-P. 3476-3480.
4. *Di Noto, V.* Electrical Spectroscopy Studies of Lithium and Magnesium Polymer Electrolytes Based on PEG400 // *J. Phys. Chem. B.*- 2002.-Vol. 106, №43.-P.11139-11154.
5. *Kumar J.S., Subrahmanyam A.R., Reddy M.J., Rao U.V.S.* Preparation and study of properties of polymer electrolyte systems (PEO+NaClO3) // *Materials Letters.*- 2006.-Vol.60.-P.3346-3349.
6. *Жигір О.М.* Структура та властивості іон-провідних полімерів на основі поліетиленгліколів: дис канд. фіз.-мат. наук: 01.04.19.- Київ, 2003.- 137 с.
7. *Ярославцева Т.В.* Полимерные электролиты для литиевых электрохимических систем: транспортные свойства и устойчивость к материалу анода : дис. канд. хим. наук : 02.00.04 // Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького. — Екатеринбург : 2006. — 161 с.
8. *Zhygir O.N. Statukha G.A., Kolomiets D.R.* Design of dynamics in polymer electrolytes // 17<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering.-2006, Praha, Czech Republic.-P.1268-1269.
9. *Самарский А. А.* Теория разностных схем.//М.: «Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989.— 616с.— ISBN 5-02-014576-9.

10. Самарский А. А., Николаев Е. С. Методы решения сеточных уравнений // Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», М., 1978.-592с/
11. Barbosa P.C., Silva M.M., Smith M.J., Gonçalves A., Fortunato E. Studies of solid-state electrochromic devices based on PEO/siliceous hybrids doped with lithium perchlorate // Electrochim. Acta.-2007.-Vol.52.-P.2938-2943.
12. Natesan B., Karan N.K., Rivera M.B., Aliev F.M., Katiyar R.S. Segmental relaxation and ion transport in polymer electrolyte films by dielectric spectroscopy //J. of Non-Crystalline Solids.- 2006.-Vol.352.-P.5205-5209.
13. Pas S.J., Radha D. Banhatti, Funke K. Conductivity spectra and ion dynamics of a salt-in-polymer electrolyte //Solid State Ionics/-2006.-Vol.177.-P.3135-3139.

УДК 544.431+546.733

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ  
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
ТРИС-(β-АМИНОЭТИЛАТОВ) КОБАЛЬТА(III) И ХРОМА(III)**

<sup>1</sup>Качоровская О.П., Шульженко Е.А., <sup>2</sup>Трачевский В.В., <sup>3</sup>Гребенюк А.Г.

**КВАНТОВО-ХІМІЧНА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ  
ТРИС-(β-АМІНОЕТИЛАТІВ) КОБАЛЬТУ(III) ТА ХРОМУ(III)**

<sup>1</sup>Качоровська О.П., Шульженко О.О., <sup>2</sup>Трачевський В.В., <sup>3</sup>Гребенюк А.Г.

**QUANTUM-CHEMICAL INTERPRETATION OF THE REACTIVITY  
OF TRIS-(β-AMINOETHYLATES) COBALT(III) AND CHROMIUM(III)**

<sup>1</sup>Kachorovskaya O., Shulgenko E., <sup>2</sup>Trachevskii V., <sup>3</sup>Grebenuk A.

<sup>1</sup>Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев  
[o\\_mur@ukr.net](mailto:omur@ukr.net)

<sup>2</sup>Технический Центр НАН Украины, Киев  
[trachev@imp.kiev.ua](mailto:trachev@imp.kiev.ua),

<sup>3</sup>Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН України, Киев  
[grebenyuk\\_ag@ukr.net](mailto:grebenyuk_ag@ukr.net)

*Методами квантової хімії проведено моделювання і розрахунок просторової будови, геометричних параметрів і енергетичних характеристик ізомерних форм ВКС [MeEt<sub>3</sub>] (Me – Co(III); Cr(III)), а також їх протонізованих форм. Виявлено і об'явлено принципово різничаючеся поведіння ВКС [CoEt<sub>3</sub>] і [CrEt<sub>3</sub>] в водних розворах.*

**Ключевые слова:** кобальт, хром, аміноетилати, кінетика, ізомеризація, структура, квантово-хімічні розрахунки

*Методами квантової хімії проведено моделювання і розрахунок просторової будови, геометричних параметрів і енергетичних характеристик ізомерних форм*