

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

КАЮМОВ РУСЛАН РИФАТОВИЧ

**Физико-химические свойства
перфторированной сульфокатионообменной мембраны Нафион
в H^+ , M^{z+} -формах с апротонными пластификаторами**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н., проф. Добровольский Ю.А.

Черноголовка – 2020

Оглавление

Список сокращений	4
Введение	6
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1 Соединения с ионной и электронной проводимостью	13
1.2 Гальванический элемент	14
1.3 Химические источники тока (ХИТ)	15
1.4 Электролиты для низкотемпературных ХИТ	17
1.4.1 Жидкие электролиты	18
1.4.2 Гелевые электролиты	20
1.4.3 Неорганические твёрдые электролиты	23
1.4.4 Полимерные электролиты	25
1.5 Полиэлектролиты с катионной проводимостью	35
1.6 Полимерные мембраны типа Нафион	43
1.6.1 Структура и основные характеристики мембраны Нафион	44
1.6.2 Модели строения Нафиона	46
1.6.3 Солевые формы мембран Нафион в апротонных растворителях	50
1.7 Выводы из литературного обзора и постановка задачи исследования	57
Глава 2. Экспериментальная часть	58
2.1 Подготовка и модификация мембраны	58
2.2 Методы изучения мембраны	60
2.2.1 Синхронный термический анализ	60
2.2.2 ИК спектроскопия	61
2.2.3 Импедансометрия. Определение ионной проводимости	62
2.2.4 Циклическая вольтамперометрия	65
2.2.5 Сборка и электрохимическая стабильность тонкопленочных твердотельных литиевых аккумуляторов	65
2.2.6 Квантово-химическое моделирование	68
Глава 3. Свойства литиевой формы мембраны Нафион в апротонном растворителе	69
3.1 Выбор пластификатора для мембраны Нафион- Li^+	69
3.2 Мембрана Нафион- Li^+ , предельно насыщенная ДМСО	74

3.3 Физико-химические свойства мембран Нафион- Li^+ /ДМСО с различным содержанием пластификатора.....	78
3.4 ИК спектроскопическое исследование межчастичных взаимодействий в мембранах Нафион- Li^+ /ДМСО с разным содержанием пластификатора.....	80
3.5 Транспортные свойства мембран Нафион- Li^+ /ДМСО с различным содержанием пластификатора.....	92
3.6. Применение Нафион- Li^+ в литиевом аккумуляторе	95
Глава 4. Катионные одно- и двухзарядные формы Нафиона	100
4.1 Мембраны Нафион- M^+ /ДМСО ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{H}, \text{NH}_4$)	100
4.2 Мембраны Нафион- M^{2+} /ДМСО ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$).....	110
Глава 5. Протонированные и аммонийзамещенные мембраны Нафион.....	118
5.1. Мембрана Нафион- H^+ /ДМСО	118
5.2 Мембрана Нафион- NH_4^+ /ДМСО	128
Заключение	144
Список литературы	146

Список сокращений

- АН – ацетонитрил
БА – N-бутиламин
ГБЛ – γ -бутиролактон
ГПЭ – гель-полимерные электролиты
ДБАА – N, N-ди-n-бутилацетамид
ДМА – динамический механический анализ
ДМАА – диметилацетамид
ДМБА – N, N-диметилбутирамид
ДМДА – N, N-диметилдеканамид
ДМК – диметилкарбонат
ДМПМ – N, N-диметилпропиленмочевина
ДМСО – диметилсульфооксид
ДМФА – N,N-диметилформаид
ДМЭ – диметоксиэтан
ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия
ДЭК – диэтилкарбонат
ИК спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
КПЭ – композитные полимерные электролиты
ЛИА – литий-ионный аккумулятор
МА – метилацетат
МГ – метилгликолят (метил 2-гидроксиацетат)
МН – моногидрат
МТБЭ – метил-трет-бутиловый эфир
МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние
НМФ – N-метилформаид
НПВО – нарушенное полное внутренне отражение
ОЕ – Объемная емкость
ПВС – поливиниловый спирт
ПК – 1,2-пропиленкарбонат
ПОМ – протонообменная мембрана

ПОМТЭ – топливный элемент с протонообменной мембраной

ППЭ – пластифицированные полимерные электролиты

ПЭ – полиэлектролиты

ПЭГ – полиэтиленгликоль

ПЭО – полиэтиленоксид

СТА – синхронный термический анализ

ТГ – термогравиметрия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ТПЭ – твердые полимерные электролиты

ТЭ – топливный элемент

ТЭл – твердый электролит

ТЭФ – триэтилфосфат

ФСК – фенолсульфокислота

ХИТ – химический источник тока

ЭВ – эквивалентный вес

ЭГ – этиленгликоль

ЭК – этиленкарбонат

ЭМК – этилметилкарбонат

MeOH – метанол

LFP – литий-железо-фосфат (LiFePO_4)

LTO – литий-титанат ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

N-МП – N-метилпироллидон

SN – сукцинонитрил

Введение

Актуальность и степень разработанности темы. Создание новых электрохимических систем с высокой плотностью энергии, улучшенными динамическими характеристиками, расширенным диапазоном рабочих температур и повышенной пожаро- и взрывобезопасностью является ключевым направлением в развитии электрохимической энергетики. Большое внимание привлекают металл-ионные аккумуляторы, наиболее известными представителями которых являются коммерциализованные в 1991 г. литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Перспективы повышения их безопасности и расширения рабочего диапазона температур связаны с заменой используемых в настоящее время жидких и гелевых электролитов на полимерные, представляющие собой гибкие и эластичные тонкие плёнки стабильного размера. Такие материалы служат не только электролитом, но одновременно и сепаратором.

Среди полимерных электролитных систем для химических источников тока особое место занимают полиэлектролиты – материалы, макромолекулы которых содержат в боковых заместителях анионные группировки с отрицательным зарядом, тогда как катионы связаны с макромолекулами за счет электростатического взаимодействия. Благодаря такому строению полиэлектролиты обеспечивают униполярную проводимость по катиону. Для повышения катионной проводимости до необходимого уровня в состав полиэлектролита вводится низкомолекулярный растворитель (пластификатор). Наиболее известным представителем этого класса материалов является перфторированная иономерная мембрана Нафион в протонированной форме; она обладает отличной механической, химической, электрохимической и термической стабильностью и широко используется в качестве электролита/сепаратора в производстве водородных топливных элементов и других электрохимических устройств. Известно, что протон в мембране Нафион достаточно легко замещается на другие катионы (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и др.). Введение в такие модифицированные мембраны специально подобранных полярных апротонных растворителей позволяет получить полиэлектролиты с униполярной проводимостью по катиону металла порядка 10^{-5} – 10^{-3} См/см, близких по проводимости к жидким Li^+ -проводящим электролитам, используемым в современных аккумуляторах, которые пригодны для использования в металл-ионных электрохимических системах.

Вместе с тем, оптимизация транспортных характеристик полиэлектролитов на основе модифицированной мембраны Нафион с проводимостью по катионам металлов и расширение их рабочего диапазона температур невозможны без установления механизмов ионного переноса и оценки роли различных факторов (природа катиона, природа и количество пластификатора и т.д.) в обеспечении быстрого ионного транспорта. Однако имеющиеся в литературе сведения крайне скудны даже для Li-Нафион; для других катионов в литературе имеется ещё более ограниченная информация, не позволяющая создать обобщённую модель ионного переноса и понять молекулярные механизмы влияния солевой формы мембраны, а также природы и количества растворителя (пластификатора) на транспортные и эксплуатационные свойства полимерных электролитов.

В этой связи, актуальной задачей является экспериментальное и теоретическое исследование процессов ионного переноса в полимерных электролитах на основе солевых форм мембраны Нафион и создание обобщённой самосогласованной модели быстрого катионного транспорта в таких материалах, что послужило бы фундаментальной основой для направленного синтеза новых полимерных электролитических материалов с заданными свойствами, пригодных для использования в металл-ионных аккумуляторах нового поколения.

Решение указанных выше актуальных проблем и составляет предмет настоящей диссертационной работы, выполненной в соответствии с планом научных исследований ИПХФ РАН в рамках «Программы научных исследований государственных академий наук на 2013 – 2020 годы». Актуальность и важность проблематики диссертационной работы подтверждена поддержкой работы тематической картой ИПХФ РАН «№ 0089-2014-0024 Электрохимическое материаловедение: новые электродные материалы, электролиты, процессы на их границах и устройства на их основе, а также грантами Российского Научного Фонда (РНФ): «№ 14-23-00218 Новое поколение протонпроводящих твердых электролитов для электрохимических устройств: синтез, особенности строения, механизмы ионного переноса», «№ 17-79-30054 «Разработка новых типов ионообменных мембран и их использование в устройствах альтернативной энергетики». Работа выполнена при поддержке Центра компетенции по технологиям новых и мобильных источников энергии на базе ИПХФ РАН.

Цель работы: установление общих закономерностей формирования физико-химических и транспортных свойств полимерных электролитов на основе пластифицированных полярным апротонным растворителем солевых форм мембраны Нафион® 115 с одно- и двухзарядными катионами различной природы.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Получение солевых форм мембраны Нафион® 115 путём замещения протона на Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} .

2. Подбор полярного апротонного растворителя (пластификатора) для получения электрохимически стабильных полимерных электролитов с высокой ионной проводимостью в широком диапазоне температур (в том числе, в области отрицательных значений).

3. Исследование влияния природы одно- и двухзарядных противоионов M^+ (где, $\text{M}^+ = \text{H}^+$, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+}) на степень набухания, термическую устойчивость, температуру фазовых переходов и ионную проводимость солевых форм мембраны Нафион в апротонных средах.

4. Анализ влияния содержания апротонного растворителя на термическую стабильность, температуру фазовых переходов и ионную проводимость солевых форм мембраны Нафион.

5. Установление корреляций между составом полимерных электролитов и их физико-химическими и транспортными свойствами.

6. Оценка возможности практического использования изученных материалов в качестве электролита/сепаратора в металл-ионных электрохимических системах.

Научная новизна:

Установлено, что изменение электротранспортных характеристик полимерных электролитов, пластифицированных диметилсульфоксидом (ДМСО) (ионная проводимость, энергия активации проводимости), в ряду от Na^+ до Cs^+ и от Mg^{2+} до Ba^{2+} коррелирует с изменением ионного радиуса, с увеличением которого уменьшается энергия взаимодействия катиона с растворителем и макромолекулярным анионом.

Для мембран Нафион в литиевой, протонной и аммонийной формах, пластифицированных ДМСО, впервые обнаружено образование катионных сольватных комплексов $\text{Li}^+(\text{ДМСО})_4$, $\text{H}^+(\text{ДМСО})_2$ и $\text{NH}_4^+(\text{ДМСО})_4$, тогда как для других изученных катионов этого не наблюдалось.

Установлено, что в ряду солевых форм мембраны Нафион с однозарядными катионами, пластифицированных ДМСО, сольватация катиона апротонным растворителем с образованием катионных сольватных комплексов приводит к значительному увеличению степени набухания мембран в Li^+ , H^+ и NH_4^+ -форме и аномальным величинам ионной проводимости, энергии активации проводимости и теплоты плавления ДМСО.

Впервые обнаружен ступенчатый рост ионной проводимости, сопровождающийся снижением энергии активации проводимости при увеличении содержания апротонного растворителя в аммонийной форме мембраны Нафион, связанный с сольватацией ДМСО и набуханием полимерной матрицы.

Теоретическая значимость. Сформулированы общие закономерности изменения физико-химических и транспортных свойств мембран Нафион с одно- и двухзарядными противоионами, пластифицированных диметилсульфоксидом.

Практическая значимость. Созданы новые высокопроводящие полимерные электролиты с униполярной проводимостью по катионам H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} .

Полученные материалы перспективны для использования в качестве электролита/сепаратора в металл-ионных аккумуляторах (в том числе и пост-литиевых).

Литиевая форма Нафиона апробирована в литиевых электрохимических системах с положительным электродом на основе литий-железо-фосфата и отрицательным электродом на основе титаната лития и показала практическую реализуемость и перспективность подобных типов электролитов в электрохимических устройствах.

Методология и методы исследования. Методология исследования мембран основывалась на известных теоретических представлениях и экспериментальных работах по определению и оценке проводимости, энергии активации проводимости, температуры фазовых переходов. Модифицирование мембран проводилось в соответствии с известными из литературы по ионообменным материалам методикам, а также уникальным методикам Отдела функциональных материалов для химических источников энергии ИПХФ РАН. Для исследования физико-химических свойств полученных образцов были использованы классические физико-химические и физические методы анализа: грави-

метрия, синхронный термический анализ (СТА), низкотемпературная дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО), циклическая вольтамперметрия и импедансная спектроскопия, а также квантово-химическое моделирование.

Достоверность результатов подтверждается высокой воспроизводимостью полученных данных, непротиворечивостью результатов различных методов анализа, а также согласованностью результатов известными литературными данными.

Положения, выносимые на защиту:

1. Выдерживание солевых форм мембраны Нафион в неводном растворителе приводит к получению полиэлектролитов с достаточно высокой ионной проводимостью, низкой энергией активации проводимости, широким диапазоном электрохимической стабильности.

2. Количество апротонного растворителя, внедренного в катионообменные мембраны Нафион, имеет непосредственное влияние на электротранспортные свойства образующихся полиэлектролитов (введение диполярного апротонного растворителя увеличивает ионную проводимость).

3. Высокие значения транспортных характеристик литиевой, протонной и аммонийной форм мембраны Нафион обусловлены эффективной сольватацией этих катионов диметилсульфоксидом.

4. Мембрана Нафион в Li^+ -форме, пластифицированная диметилсульфоксидом, может быть использована в качестве электролита/сепаратора в слаботоковых тонкопленочных литиевых аккумуляторах.

Личный вклад автора. Автор лично готовил и проводил эксперименты, непосредственно участвовал в выборе методов исследования, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке научных публикаций и докладов на научных конференциях. Все электрохимические исследования проведены лично автором. Эксперименты по допированию (модификации) образцов и подготовке их к исследованию были проведены лично автором или при его непосредственном участии. Спектры синхронного термического анализа записаны Блиновой Л.Н., спектры ДСК для области отрицательных

температур - к.х.н. Малковым Г.В. (ОПКИМ), квантово-химическое моделирование проводилось д.х.н. Зюбиной Т.С. и д.х.н. Зюбиным А.С. Спектры ИК сняты к.х.н. Карелиным А.И. (АЦКП).

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на 16 российских и международных конференциях: XXVII-XXX конференции «Современная химическая физика» (Туапсе, Россия, 2015-2019), 21th International Conference on Solid State Ionics (Padova, Italy, 2017), 10 и 15 конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, Россия, 2015, 2019), 14-ая конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики (RE-2018)» (Черноголовка, 2018), 14-совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, Россия, 2018), 12th и 13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (Kaunas, Lithuania, 2016; Minsk, Belarus, 2018), 18th International conference on solid state protonic conductors (Oslo, Norway, 2016.), 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Hague, Netherlands, 2016), XV международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Санкт-Петербург, 2018), Международная конференция-школа «Ионный транспорт в органических и неорганических мембранах» (Сочи, 2019).

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научных исследований ИПХФ РАН в рамках «Программы научных исследований государственных академий наук на 2013 – 2020 годы». Актуальность и важность проблематики диссертационной работы подтверждена поддержкой работы тематической картой ИПХФ РАН № 0019-2019-007, а также грантами Российского Научного Фонда № 14-23-00218, № 17-79-30054 и Министерства образования и науки РФ по Федеральной целевой программе, соглашение № 075-15-2019-1826 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0235). Ряд результатов работы получен в Центре компетенций по технологиям новых и мобильных источников энергии на базе ИПХФ РАН.

Публикации. Основные материалы диссертационной работы представлены в 28 научных публикациях, в том числе в 6 статьях в российских и зарубежных журналах,

рекомендованных ВАК РФ, и в 22 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Соединения с ионной и электронной проводимостью

Все проводящие материалы делятся на проводники первого рода с электронными носителями заряда (металлы, графит, полупроводники) и проводники второго рода, где носителями заряда являются огромные по сравнению с электронами ионы [1]. Проводимость проводников первого рода достигает 10^5 См/см (таблица 1); при понижении температуры она возрастает. Величина ионной проводимости проводников второго рода гораздо ниже и не превышает десятков См/см (таблица 1); в противоположность проводникам первого рода, она возрастает с увеличением температуры.

Таблица 1 – Типичные величины электропроводности проводников первого и второго рода [2].

Тип проводимости	Материалы	σ , См/см
Ионная	Ионные кристаллы	$<10^{-18}-10^{-4}$
	Твердые электролиты	$10^{-3}-10^1$
	Жидкие электролиты	$10^{-3}-10^1$
Электронная	Металлы	10^1-10^5
	Полупроводники	$10^{-5}-10^2$
	Изоляторы	$<10^{-12}$

Электролитами называют проводники второго рода. Носителями заряда в электролитах могут быть однозарядные (Ag^+ , Cu^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , F^- , Cl^- , Br^-), двухзарядные (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , O^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-}) и трехзарядные (Al^{3+} , Sc^{3+} , Eu^{3+}) как катионы, так и анионы, включая кислотные остатки (например, PO_4^{3-}) [3]. Стоит отметить, что в отличие от всех остальных ионных носителей заряда, протон, из-за своих относительно небольших размеров и сильного кулоновского взаимодействия, не может находиться в свободном состоянии; он сразу образует такие катионы, как оксоний, гидроксоний или цундель-ион, эйген-ион и другие, и существует только в их составе.

Конденсированные системы, обладающие высокой ионной проводимостью, широко используются в качестве электролитов в различных электрохимических устройствах – первичных и вторичных химических источниках тока (ХИТ), топливных элементах (ТЭ), суперконденсаторах (ионисторах), сенсорах, электрохромных окнах и др. [4, 5].

1.2 Гальванический элемент

Химический источник тока состоит из одной или нескольких ячеек – гальванических элементов (рисунок 1). Основные составные части гальванического элемента – это два электрода, пространственно разделенные электролитом. Электроды изготовлены из проводников первого рода. Электроды могут сами по себе быть окислителями или восстановителями или они могут быть субстратом, на который нанесены активные вещества, на один электрод – окислитель, на другой – восстановитель. Электролитом служат проводники второго рода. Это жидкие или твердые вещества, обладающие ионной проводимостью. На границе между проводниками первого и второго рода появляется разность потенциалов, протекают электродные, или токообразующие реакции – это процессы окисления восстановителя (анод) и восстановления окислителя (катод).

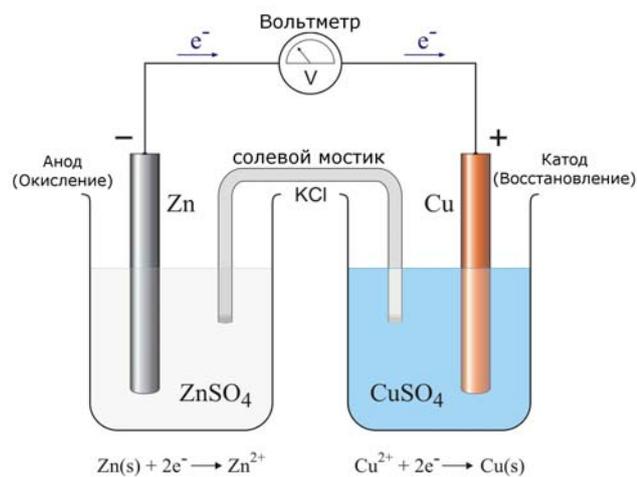


Рисунок 1 – Схема гальванического элемента [6].

Напряжение гальванического элемента складывается из разности потенциалов положительного и отрицательного электродов. Суммарная токообразующая реакция на обоих электродах в ХИТ протекает в виде двух пространственно разделённых электродных реакций, которые являются сопряжёнными – их скорости всегда равны. Таким образом, в гальванической ячейке свободная энергия пространственно разделённого окислительно-восстановительного процесса, протекающего между активными веществами, непосредственно превращается в электрическую энергию. Поэтому ХИТ характеризуются более высокими КПД по сравнению с другими генераторами энергии.

Электролит является важнейшим компонентом любого гальванического элемента. Он выполняет три функции [7]:

- Перенос ионов, участвующих в электродных реакциях;
- Блокирование переноса электронных носителей заряда;
- Разделение катодного и анодного пространства.

1.3 Химические источники тока (ХИТ)

Химические источники тока подразделяются на первичные (однократного использования), вторичные (многократного использования за счет регенерации активных веществ путем заряда; при числе циклов более 100 они называются аккумуляторами) и топливные элементы (окислитель и восстановитель непрерывно подаются, соответственно, к катоду и аноду, а материал самих электродов в реакциях не участвует).

Универсальных ХИТ, которые можно было бы использовать во всех областях применения, не существует, и поэтому для каждого назначения выбирается или специально разрабатывается наиболее подходящий тип источников тока. В настоящее время в мире выпускаются аккумуляторы на основе более 20 электрохимических систем не только с водными, но и с неводными растворами, расплавами и твердыми электролитами. Это свинцовые и литий-ионные (наиболее распространенные), железо-никелевые, никель-кадмиевые, никель-металлогидридные, серебряно-цинковые, серно-натриевые, медно-литиевые и другие типы аккумуляторов [7].

Из всего многообразия электрохимических систем наиболее энергоемкими являются литиевые ХИТ (или ЛИТ), т.к. литий обладает наивысшим отрицательным потенциалом по сравнению с другими металлами (-3.045 В) и самым малым электрохимическим эквивалентом. ЛИТ характеризуются наибольшим номинальным напряжением (достигающим 5 В). Теоретическая удельная емкость лития составляет 3860 А·ч/кг, тогда как цинка – 820 А·ч/кг, а свинца – только 260 А·ч/кг. Это обеспечивает высокую удельную энергию ЛИТ, которая может превышать 600 Вт·ч/кг (литий-тионилхлорид). Обладая такими высокими удельными характеристиками и широким интервалом рабочих температур (от -40 до +60 °С), литиевые источники тока постепенно вытесняют из многих областей другие типы ХИТ, удельная энергия которых обычно не превышает 30–50 Вт·ч/кг, а область использования часто ограничена положительными температу-

рами [7]. Вполне очевидно, что в силу своей уникально высокой энергоёмкости, именно литиевые электрохимические системы в первую очередь представляют интерес для электроэнергетики и электротранспорта. В то же время, проблемы безопасности и ограниченность мировых ресурсов лития вынуждает обратить внимание на другие потенциально пригодные для широкого использования металл-ионные системы – натриевые, калиевые, кальциевые и магниевые, уступающие литиевым по сумме электрохимических характеристик (рисунок 2), но превосходящие их по экономической эффективности, доступности сырья и экологичности (т.н. пост-литиевые аккумуляторы) [8, 9]. Пилотное производство натрий-ионных аккумуляторов, аналогичных литий-ионным, уже налажено фирмой «Aquion Energy» (США). Натрий и магний относятся к числу самых распространенных элементов земной коры, чего не скажешь о литии [10, 11]. В отличие от металлических Li и Na, металлический магний (Mg) можно безопасно использовать в качестве материала отрицательного электрода в концептуально аналогичных перезаряжаемых Mg-ионных батареях [12–16] благодаря отсутствию дендритообразования. По удельной ёмкости и потенциалу магниевые электрохимические системы вполне способны составить конкуренцию с литиевым (рисунок 2) [17–19]. Анализ литературы показывает, что количество работ, посвященных электрохимическим системам, альтернативным литий-ионным, год от года растет. Так, за последние 5 лет в мире опубликовано более 400 работ, посвященных разработке натрий-ионных аккумуляторов (первая работа была опубликована в 2011 году) и чуть больше 15 работ (первая работа опубликована в 2015 году) – созданию калий-ионных аккумуляторов.

Содержание в земной коре, стоимость сырья и производства щелочных металлов и их солей сопоставлена в таблице 2.

Помимо первичных элементов и аккумуляторов, всё более широкое распространение получают топливные элементы, преобразующие энергию окисления водорода (или водородсодержащих продуктов, таких, как спирты) кислородом воздуха. Прогнозируется резкий рост производства топливных элементов, в первую очередь, для использования на транспорте, а также в качестве резервных источников питания [20]. Среди ТЭ наибольшее распространение получили системы на основе полимерных протонно-обменных мембран (ПОМТЭ), работающие при температурах от 0 до 130 °С.

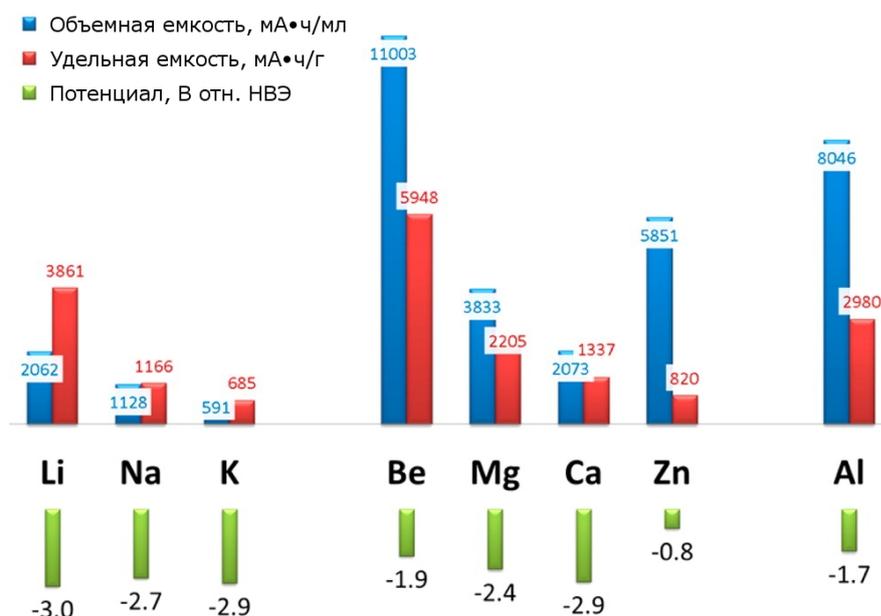


Рисунок 2 – Удельная ёмкость и потенциал анодов из различных металлов (НВЭ – нормальный водородный электрод) [8].

Таблица 2 – Сопоставление экономических параметров щелочных металлов [11].

	Li+	Na+	K+
Атомный вес, г/моль	6.94	22.99	39.10
Распространенность в земной коре, ppm	~20	28000	26000
Стоимость карбоната, (US\$/тонна)	23000	200	1000
Стоимость X-PF ₆ , (US\$/кг)	7755	2823	369

Актуальные сегодня проблемы безопасности, экологии, экономии природных ресурсов и энергосбережения, а также логика развития современной техники делают необходимыми как постоянное совершенствование существующих электрохимических систем, так и поиск новых, оригинальных научно-технических решений по созданию ХИТ нового поколения с повышенными энергетическими характеристиками и качественно иным уровнем надёжности и безопасности. Их ключевым являются электролиты.

1.4 Электролиты для низкотемпературных ХИТ

Помимо основной функции – переноса ионов, электролиты в гальваническом элементе выполняют ещё несколько важнейших задач: пространственно разделяют электроды, блокируют электронный перенос между ними (во избежание внутреннего шунтирования ячеек) и обеспечивают надёжный электрический контакт на межфазных гра-

ницах. Электролит должен быть химически совместим с электродами, электрохимически устойчив в диапазоне потенциалов данной электрохимической системы, работоспособен в пределах требуемого интервала рабочих температур, пожаро- и взрывобезопасен, нетоксичен, стабилен во времени и т.д. От характеристик электролитического материала критически зависит поведение всего электрохимического устройства. Именно это обстоятельство и является движущей силой многочисленных исследований и разработок в области электролитов, способных работать в диапазоне температур окружающей среды [21, 22] и необходимых для создания новых электрохимических устройств, в том первичных и вторичных (перезаряжаемых) химических источников тока, топливных элементов, ионисторов, реكدокс батарей, электрохимических сенсоров и т.д.

Несмотря на огромное разнообразие, все электролиты можно отнести к нескольким основным типам, представленным на рисунке 3.

1.4.1 Жидкие электролиты

Жидкие электролиты, представляющие собой водные **растворы** ионных солей, известны уже более 200 лет; они давно нашли применение в электрохимических устройствах благодаря высокой ионной проводимости при температурах окружающей среды. К жидким электролитам, помимо растворов солей, относятся также растворы кислот и щелочей, а также их расплавы. Это самые известные и распространенные электролиты. Они обладают биполярной проводимостью, т.е. заряд переносится одновременно катионом и анионом; величина проводимости достигает десятков См/см. Для получения жидких электролитов используют полярные растворители (например, воду или спирт) с высокой диэлектрической проницаемостью [4]. Свойства таких электролитов определяются степенью электролитической диссоциации растворённых соединений, в зависимости от которой электролиты делятся на сильные (соляная, серная, азотная кислоты, щелочи, почти все соли) и слабые (например, органические кислоты) [23]. Электролитическая диссоциация обусловлена гидратацией (водные растворы) или, в общем случае, сольватацией ионов молекулами растворителя. Водные растворы кислот, щелочей или солей до сих пор часто применяются в качестве электролитов в электрохимических устройствах. Зависимость проводимости водных растворов электролитов нелинейно зави-

сит от концентрации растворенного вещества и проходит через максимум (рисунок 4); только в очень разбавленных растворах она растёт пропорционально концентрации.

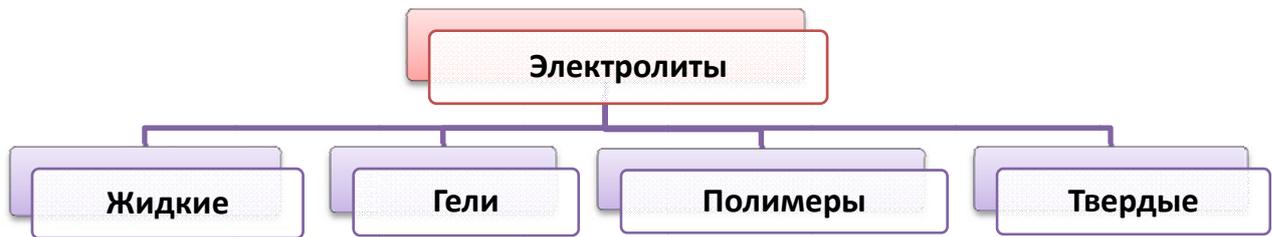


Рисунок 3 – Классификация электролитов.

Замена воды на диполярные апротонные (т.е. не содержащие подвижных атомов водорода) растворители, также способные сольватировать ионы и обеспечивать тем самым электролитическую диссоциацию, значительно расширила диапазон электрохимической устойчивости жидких электролитов (с ~ 1 до ≥ 5 В). Такие электролиты пригодны для использования в электрохимических системах на основе щелочных и щелочноземельных металлов (отрицательный электрод) в сочетании с широким спектром материалов положительного электрода, включая высоковольтные. Кроме того, растворы на основе специально подобранных диполярных апротонных растворителей создают защитный слой на поверхности химически активных электродных материалов (таких, например, как литий, его сплавы или интерметаллиды), обеспечивая их длительное циклирование [24–26]. Жидкие электролиты создают надёжный контакт на границе раздела с электродными материалами и легко компенсируют изменения их объёма, вызванные протеканием электрохимических реакций. Однако жидкие электролитные системы имеют и ряд существенных недостатков: они текучи, не имеют своей формы и не обладают механической прочностью, что создаёт высокую вероятность утечек электролита, накладывает ряд ограничений на конструкции электрохимических устройств и вынуждает использовать сепараторы для удержания жидкой фазы. Актуальными проблемами жидких неводных электролитных систем являются также газообразование, повышенная пожаро- и взрывоопасность и протекание побочных химических и электрохимических процессов на границах электрод/электролит.

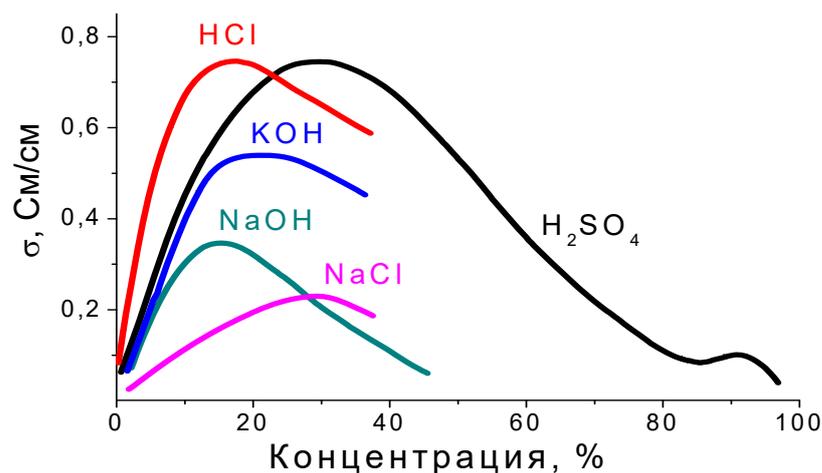


Рисунок 4 – Зависимость ионной проводимости водных растворов кислот, солей и щелочей от концентрации при 18 °C [23].

Помимо растворов ионных солей в полярном растворителе (или смеси растворителей), к жидким электролитам относятся также расплавы, или **ионные жидкости (ИЖ)**. Это индивидуальные соли или эвтектические смеси солей с большими органическими катионами на основе четвертичного аммония $[R_4N]^+$, циклических аминов (ароматических или насыщенных) и др., которые находятся в расплавленном состоянии при температурах ниже 100 °C [27–30]. Такой расплав может непосредственно использоваться как электролит или служить растворителем для другой ионной соли (раствор в расплаве); чаще всего компоненты подбирают таким образом, чтобы анион был общим. Электролиты на основе ионных жидкостей негорючи, нелетучи и обладают высокой термической, химической и электрохимической устойчивостью. Их специфическими недостатками являются более высокая вязкость и более низкая по сравнению с растворами проводимость, а также низкие числа переноса электрохимически активных ионов.

1.4.2 Гелевые электролиты

Гели, или гель-полимерные электролиты (ГПЭ), занимают промежуточное место между жидкими и полимерными электролитами и представляют собой системы типа полимер – низкомолекулярная жидкость – ионоген (соль или кислота). Гель состоит из пространственной сетки, образованной макромолекулами или их агрегатами, в которой распределён низкомолекулярный электролитный раствор. Формирование простран-

венной сетки в гелевом электролите может происходить за счёт образования химических (тип 1) или межмолекулярных связей различной природы (тип 2) (иногда их называют химическими и физическими гелями). Основное препятствие в практическом применении мембран на основе гелей второго типа – это плохая термическая стабильность, обусловленная их термообратимостью. Напротив, гели на основе химически сшитых полимеров демонстрируют хорошую термическую стабильность (ниже температуры термической деструкции) без утечки растворителя при длительном хранении [31].

Роль полимера в ГПЭ сводится к формированию гибкой трёхмерной матрицы, удерживающей в себе раствор соли. Однако истинная природа взаимодействий в системе полимер–растворитель–соль более сложна и не до конца понятна [32]. Отсутствием общепризнанных представлений о строении гелевых электролитов обусловлено существование полярных мнений относительно общих закономерностей формирования их транспортных свойств. Так, некоторые авторы сообщают о росте проводимости с увеличением концентрации соли в гелевом электролите [33, 34], тогда как другие подчёркивают важную роль соотношения растворитель/соль [35–37]. Было показано, что до некоторой критической концентрации соли проводимость растёт, а затем остаётся практически неизменной [38]. Однако величина этой критической концентрации зависит от соотношения соль/растворитель. Наиболее высокие величины проводимости были достигнуты в гелевых электролитах с растворителями, обладающими низкой вязкостью и высокой диэлектрической константой. Однако такое сочетание трудно реализовать на практике: обычно, чем выше диэлектрическая константа растворителя, тем выше его вязкость [32].

Наибольшее количество исследований для ГПЭ посвящено системам с проводимостью по протонам и катионам лития и натрия. В ГПЭ с проводимостью по ионам щелочных металлов чаще всего используют химически сшитый ПЭО или полиакрилонитрил, поливинилиденфторид, поливинилхлорид, поливинилацетат, полиметилметакрилат, а растворителем (пластификатором) обычно служат пропиленкарбонат (ПК), этиленкарбонат (ЭК), диметилкарбонат (ДМК), диэтилкарбонат (ДЭК), диметиловый эфир полиэтиленгликоля, а также ионные жидкости [22, 32]. Величина проводимости ГПЭ достигает 10^{-4} - 10^{-3} См/см. Следует подчеркнуть, однако, что гелевые электролиты страдают от тех же недостатков, что и классические жидкие электролиты (воспламеняемость, чувст-

вительность к повышенным температурам и т. д.) вследствие близости их химического состава.

Некоторые авторы указывают на существенную роль ион-молекулярных взаимодействий между катионами растворённой соли и электронодонорными группами полимера [39, 40] и предлагают схему переноса катионов в ГПЭ, учитывающую распределение ионов соли между полимерным и низкомолекулярным компонентами (рисунок 5). Типичный внешний вид гелевого электролита представлен на рисунке 6.

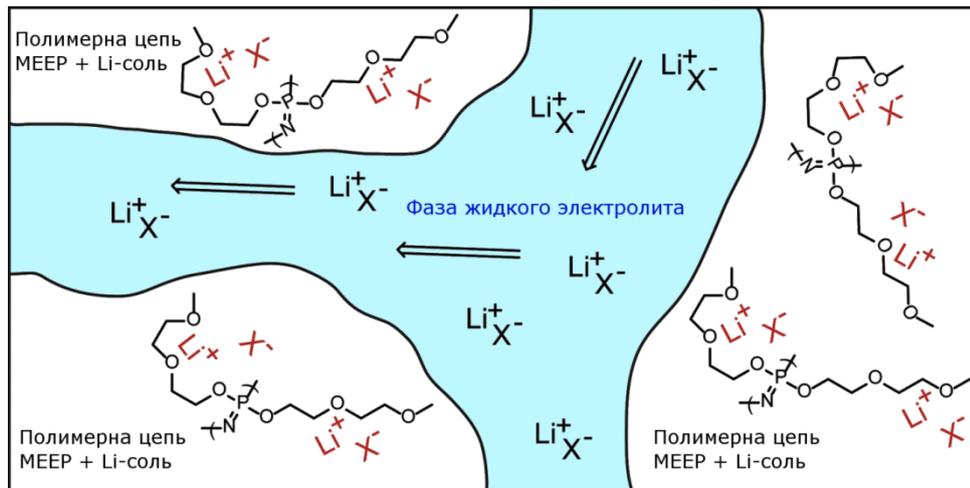


Рисунок 5 – Схема переноса ионов лития в ГПЭ на основе полифосфазена (МЕЕР), в котором растворённая соль лития распределена между жидким растворителем и полимерной сеткой [39].

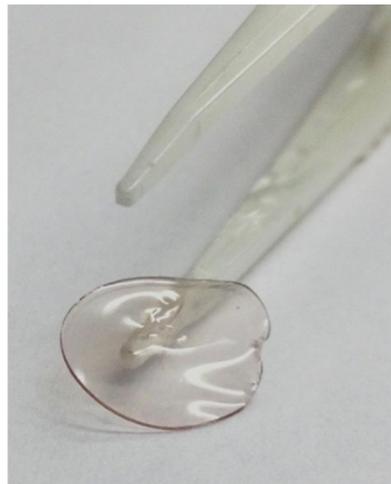


Рисунок 6 – Фотография плёнки ГПЭ на основе полифосфазена [39].

Для достижения удовлетворительных значений ионной проводимости ГПЭ ($> 10^{-4}$ См/см при 25 °С) неизбежно требуется высокое содержание жидких пластификаторов

[41]. Органические растворители не только значительно снижают прочность таких мембран, но также приводят к ухудшению термической стабильности и снижению безопасности, создавая угрозу пожара и взрыва в результате теплового разгона. Кроме того, гелевые электролиты, как и жидкие, относятся к биполярным проводникам, что увеличивает поляризационное сопротивление ячейки.

1.4.3 Неорганические твёрдые электролиты

Очевидными преимуществами **твердых электролитов (ТЭЛ)** перед жидкими и гелевыми являются их хорошие механические свойства, устраняющие необходимость использования сепаратора и открывающие возможность существенно упростить конструкцию и технологию сборки электрохимических ячеек и снизить их стоимость, а также повысить безопасность и долговечность [21, 42].

Твёрдые электролиты представляют собой неорганические ионные соединения с кристаллической или аморфной (стёкла) структурой, обеспечивающей быстрый перенос ионов одного определённого сорта [43, 44]; это отличает их от жидких и расплавленных электролитов, в которых подвижны все ионы.

Твердые электролиты подразделяются на кристаллические и аморфные. Кристаллические твердые электролиты - это ионные кристаллы, которые имеют собственную, структурную и примесную разупорядоченность [2]. Ионной проводимостью могут обладать только последние два типа. На сегодняшний день известно очень большое число кристаллов со структурной разупорядоченностью и создано огромное число соединений с примесной разупорядоченностью, проводящих при низких и высоких температурах. Наиболее известными катионпроводящими электролитами являются $RbAg_4I_5$ с проводимостью по Ag^+ порядка 0.02 См/см при комнатной температуре, электролиты типа NaSICON, LiSICON, бета-глиноземы, проводники со структурой перовскита, нитрид и оксид лития, а также различные стекла и композиционные материалы. Величина ионной проводимости таких материалов сравнима с величинами проводимости жидких электролитов (рисунок 7).

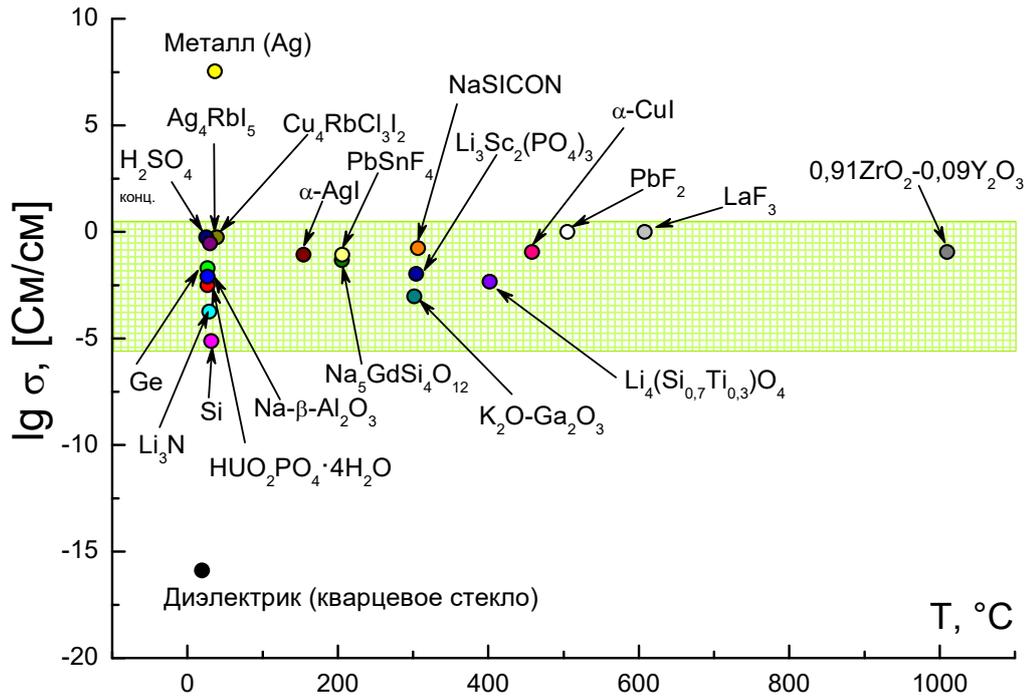


Рисунок 7 – Электропроводность ионных проводников в сравнении с жидкими электролитами, полупроводниками, металлами и диэлектриками (выделенный сектор представляет собой важную, с практической позиции, область значений проводимости) [43].

Униполярный характер проводимости крайне желателен для некоторых применений, в частности, при использовании в химических источниках тока, т.к. это исключает поляризацию электролита и снижает внутреннее сопротивление электрохимической ячейки [45]. В настоящее время известно большое количество ТЭЛ, в которых проводимость, как говорилось выше, обеспечивается самыми различными катионами – одно-, двух- и трёхзарядными (H^+ , Ag^+ , Cu^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Tl^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+}) или анионами (F^- , Cl^- , Br^- , O^{2-} , S^{2-}). Существуют материалы, где носителями зарядов служат одновременно ионы двух сортов, но одного знака, например, Ag^+ и Hg^{2+} в Ag_2HgI_4 или сокатионная проводимость в некоторых твёрдых растворах [43]. К ТЭЛ относят также гетерогенные системы с высокой ионной проводимостью (композиты), состоящие из ионного соединения, допированного инертным оксидом [46]. Однако неорганические твёрдые электролиты часто бывают химически неустойчивы в контакте с активными металлами отрицательных электродов; их использование возможно лишь при условии образования защитного слоя продуктов взаимодействия на межфазной границе, но это существенно увеличивает сопротивление в ячейке. Для немногих твердых электролитов, лишенных этого недостатка, главная сложность заключается в

необходимости обеспечить большую площадь контакта на твердофазной границе электрод/электролит в условиях изменения объёма электроактивного материала, тогда как для жидких электролитов эта проблема отсутствует.

1.4.4 Полимерные электролиты

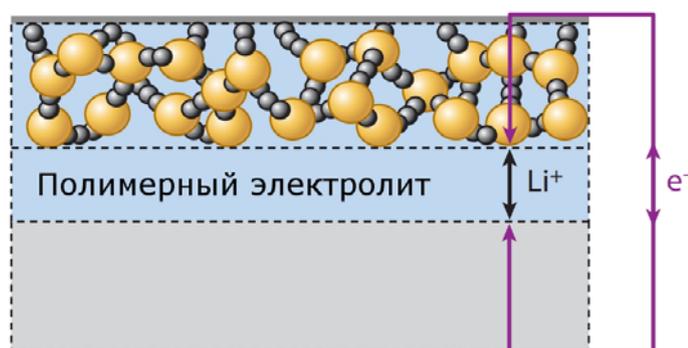
Достоинства жидких и твёрдых электролитов сочетают в себе **полимерные электролиты**. С одной стороны, по своим физическим свойствам (т.е. с макроскопической точки зрения), это твердое тело, обладающее стабильным размером и формой. С другой стороны, выше температуры стеклования сегменты полимерных цепей имеют подвижность, близкую к подвижности молекул в жидкости [47]. Благодаря этому для полимерных электролитов, в отличие от неорганических твёрдых электролитов, нет проблемы контакта на межфазной границе. Уникальность свойств полимерных электролитических материалов привлекла к ним большой интерес, так как очевидны их преимущества и широкие перспективы практического использования в ХИТ.

С точки зрения пожаро- и взрывобезопасности, а также из технологических и экономических соображений (нет необходимости использовать дорогостоящий сепаратор) очень привлекательна концепция полностью твердофазной электрохимической ячейки с гибким и прочным полимерным электролитом в виде плёнки, что очень удобно для различных применений [47]. Пример такой ячейки приведён на рисунок 8.

Для эффективного использования в ХИТ полимерные электролиты должны удовлетворять следующим основным требованиям [22, 48]:

- высокая ионная проводимость, близкая к жидким электролитам (10^{-4} – 10^{-3} См/см при комнатной температуре) при пренебрежимо малом вкладе электронной проводимости;
- широкий диапазон электрохимической стабильности (для литиевых электрохимических систем – не менее 4 В, но предпочтительнее ≥ 4.5 В по отношению с Li/Li^+); это позволяет применять высоковольтные материалы положительного электрода [49];

Положительный пористый электрод



Отрицательный электрод

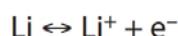


Рисунок 8 – Схема полностью твердофазного гальванического элемента с полимерным электролитом на основе электрохимической системы Li–LiFePO₄ [50].

- долговечность, т.к. срок службы любого устройства зависит от стабильности / долговечности его компонентов. Полимерный электролит должен быть химически стабильным в условиях электрохимического применения и термически стабилен в широком диапазоне температур [51–52];
- механическая прочность; это позволяет не только выдерживать изменение объема электродных материалов в процессе интеркаляции-деинтеркаляции, но и облегчает сборку аккумуляторов с использованием тонких пленок полимерного электролита (15–50 мкм);
- низкое межфазное сопротивление, обусловленное хорошим контактом и низким энергетическим барьером ионного переноса между частицами электрода и полимерным электролитом [53];
- низкая стоимость (важный фактор обеспечения коммерческой составляющей устройства), что требует низкой стоимости компонентов материала. Чтобы максимизировать использование полимерных электролитов в различных устройствах, стоимость полимерных электролитов должна быть как можно ниже.

Полимерные электролиты, предложенные к настоящему времени, очень разнообразны, но их можно отнести к четырём основным классам: твердые («solvent-free») полимерные электролиты (ТПЭ), пластифицированные полимерные электролиты (ППЭ), композиционные полимерные электролиты (КПЭ) и полиэлектролиты (ПЭ). Повышен-

ный интерес вызывают полимерные электролиты с проводимостью по катионам лития, натрия и калия, которые можно использовать в металл-ионных аккумуляторах, а также полимерные электролиты с протонной проводимостью для низкотемпературных топливных элементов.

Твёрдые (solvent-free) полимерные электролиты

Согласно современным представлениям, твердые полимерные электролиты рассматривают как растворы ионных солей в полимерной матрице, выступающей в качестве «неподвижного растворителя» [54]. Обязательным условием является наличие в полимере полярных групп, способных вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с ионами. Такие полимеры ведут себя как макромолекулярные растворители и растворяют ионные соли до высоких концентраций, образуя устойчивые сольватные комплексы ион-полимер [47]. Как и обычные диполярные апротонные растворители, полимер сольватирует катионы сильнее, чем анионы. Для осуществления эффективной сольватации ионов макромолекулами необходимо, во-первых, чтобы расстояние между координирующими группами полимера было оптимальным и, во-вторых, чтобы полимер мог принимать необходимую конформацию без больших энергетических затрат. Выполнение этих требований делает возможной многократную внутримолекулярную или межмолекулярную координацию с катионом соли [47, 55].

В ТПЭ, в отличие от жидких электролитов, не может осуществляться трансляционный перенос сольватированного полимерными цепями катиона, а может иметь место лишь его перемещение ионов вследствие локального движения сегмента цепи, например, поворота. основополагающая идея относительно механизма ионного транспорта в ТПЭ заключается в том, что транспорт ионов, заряженных ионных кластеров и обмен простых ионов в этих кластерах осуществляется посредством разрыва координационных связей и образования новых связей между ионом и цепью (или цепями) полимера (механизм обмена лигандов, рисунок 9) [55, 56]. Таким образом, подвижность катиона зависит от лабильности сольватной оболочки и определяется энергией взаимодействия катиона с координирующими группами полимера: если она велика, то транспорт катионов подавляется. Это принципиально отличает транспорт ионов в ТПЭ от транспорта ионов в жидких электролитах, где растворитель переносится вместе с катионом, и лабильность

сольватной оболочки катиона не сказывается на его подвижности [55]. Анион, не связанный с макромолекулами, более подвижен, чем катион. Эта модель ионного транспорта справедлива ТПЭ лишь до тех пор, пока ионной ассоциацией можно пренебречь.

Так как макромолекулярный растворитель является средой с низкой диэлектрической проницаемостью, то для ТПЭ со средними и высокими концентрациями соли характерно образование ионных пар и ассоциатов более высокого порядка. Значительная роль ионной ассоциации подтверждается как экспериментально [57, 58], так и расчетными методами [59–62]. В концентрированных макромолекулярных ионных растворах существуют сильные ион-ионные взаимодействия, делающие твердый полимерный электролит похожим на “кулоновскую жидкость”, имеющую много общего с расплавленной солью или сольватом [47, 55]. Роль ионной ассоциации возрастает с повышением температуры [57, 63]. ТПЭ с высокой степенью ионной ассоциации характеризуются высокими значениями катионных чисел переноса или даже униполярной проводимостью по катионам щелочного металла [64].

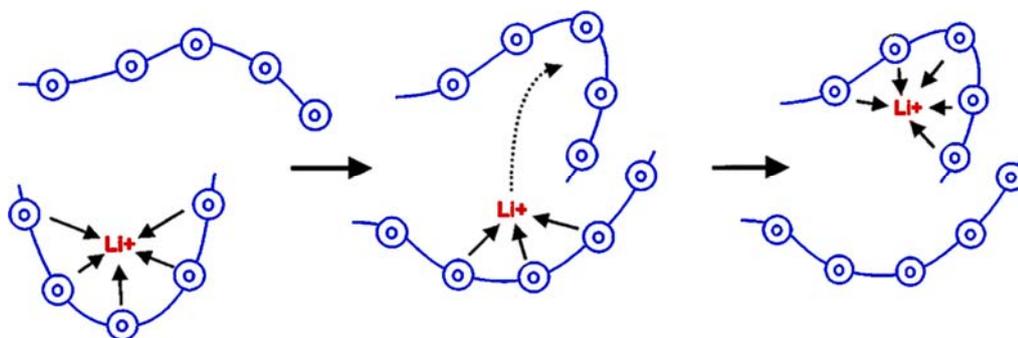


Рисунок 9 – Схема переноса катиона в ТПЭ по механизму обмена лигандов [65].

Для получения ТПЭ используют полимеры и сополимеры с различными электронодонорными группами – полиэферы, поликарбонаты, полинитрилы, полиакрилаты и др. [22, 32, 47]. Наиболее часто применяемой полимерной матрицей для ТПЭ является полиэтиленоксид (ПЭО); известны электролиты на основе ПЭО с солями щелочных и щелочноземельных металлов, 3d-элементов, лантаноидов и др. ПЭО – это кристаллизующийся полимер, к тому же склонный к образованию кристаллических сольватных комплексов с растворённой солью. Поэтому полимерные электролиты на основе ПЭО имеют сложный фазовый состав и микроструктуру (рисунок 10).

В электролитах с солями лития и натрия соль преимущественно диссоциирована на ионы, а перенос катионов осуществляется по механизму обмена лигандов и сопряжён с сегментальной подвижностью макромолекул [66]. Электролиты на основе ПЭО обычно имеют низкую ионную проводимость, порядка 10^{-8} – 10^{-7} См/см при комнатной температуре, что исключает их практическое использование. Поскольку, как было установлено [67], ионный транспорт в ТПЭ на основе ПЭО обеспечивает аморфная часть плёнки, то для повышения транспортных характеристик необходимо подавить кристаллизацию самого полимера и его кристаллосольвата. С этой целью используют введение в систему пластификатора (ППЭ) или твердофазного наполнителя, как инертного, так и литий-проводящего ((КПЭ) [32, 65, 68].

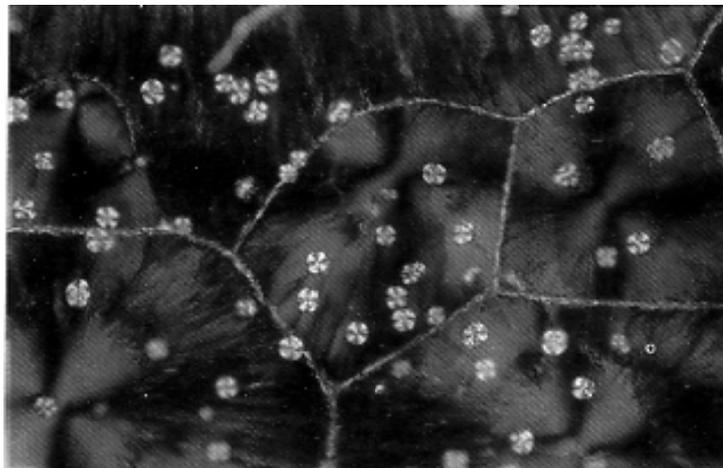


Рисунок 10 – Микрофотография плёнки полимерного электролита ПЭО – LiClO_4 (8:1) в поляризованном свете (большие сферолиты образованы макромолекулами ПЭО, маленькие – кристаллическим комплексом $(\text{ПЭО})_6\text{LiClO}_4$) [69].

Пластифицированные полимерные электролиты

Полимерной матрицей для пластифицированных полимерных электролитов чаще всего случаев служит ПЭО (см, например, [70–72]), но используют и другие полимеры, например, поликарбонаты [73], полинитрилы [74], полиакрилаты [75] и др. В качестве пластификаторов берут олигомеры (например, глимы [76]), высококипящие органические растворители (пропиленкарбонат [75], этиленкарбонат [77]) или ионные жидкости [78–80]. Проводимость пластифицированных полимерных электролитов при температурах окружающей среды становится много выше, чем у тех же электролитов без пластификатора. В последние годы наиболее популярным пластификатором для полимерных

электролитов стал сукционитрил – растворитель, находящийся в твёрдой фазе при комнатной температуре (температура плавления 58 °С). Сукционитрил представляет собой типичный молекулярный кристалл, который демонстрирует поведение пластического кристалла в диапазоне от -35 до 62 °С. Пластические кристаллы – это семейство материалов, которые обладают позиционным порядком, но ориентационным беспорядком в определенном температурном диапазоне, возникающим из-за вращения молекул или ионов в узлах кристаллической решетки. [72]. Добавление сукционитрила подавляет кристаллизацию ПЭО и его комплекса с солью (рисунок 11), что приводит к росту ионной проводимости до необходимого для практического применения уровня $\sim 10^{-3}$ См/см. Механизм положительного воздействия сукционитрила на полимерные электролиты с другими полимерными матрицами не установлен.

Композитные полимерные электролиты

С целью подавления кристаллизации и повышения ионной проводимости и механической прочности в «solvent-free» полимерные электролиты на основе ПЭО добавляют неорганические наполнители в виде микро- или наночастиц, тем самым получая КПЭ. Используемые наполнители могут быть как непроводящими (пассивными), так и ионопроводящими (активными).

Считается, что достигаемый эффект увеличения проводимости при добавлении непроводящего наполнителя связан, главным образом, с уменьшением кристалличности полимерной матрицы [81]. Другие исследования показали, что поверхностные группы на наночастицах могут способствовать локальной структурной модификации, что и приводит к увеличению концентрации подвижных катионов [82]. Обычно для увеличения ионной проводимости «solvent-free» электролитов на основе ПЭО используют Al_2O_3 и SiO_2 (см, например, [83, 84]); иногда применяют сегнетоэлектрические керамические наполнители (например, BaTiO_3 , PbTiO_3 , LiNbO_3 и $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [85, 86]). Основная идея использования сегнетоэлектрических наполнителей состоит в том, что взаимодействие между спонтанной поляризацией сегнетоэлектрических наполнителей и эфирным кислородом адсорбированного ПЭО может увеличить дипольный момент цепи ПЭО, что, в свою очередь, увеличивает проводимость межфазной области. Поверхностный заряд сегнетоэлектрических частиц может также увеличивать долю аморфной фазы из-за вы-

сокой скорости нуклеации во время затвердевания, действуя как центры зародышеобразования. Введение инертного наполнителя увеличивает проводимость композиционного электролита на несколько порядков величины, однако при комнатной температуре она, как правило, не превышает 10^{-5} См/см и остаётся биполярной при доминировании анионного вклада.

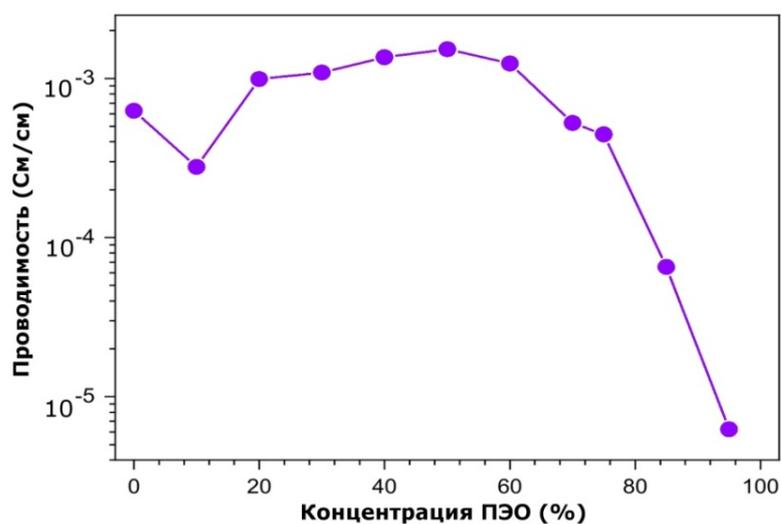
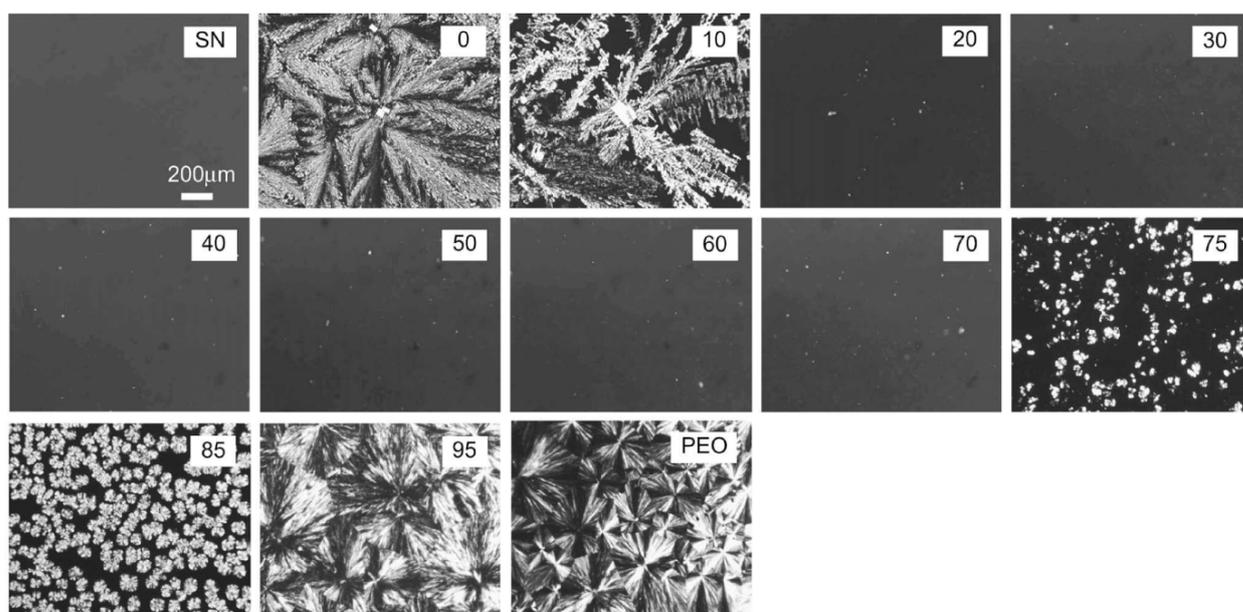


Рисунок 11 – Микрофотографии сукцинонитрила (SN), смеси SN/LiClO₄ (95:5 мол. %) и образцов ПЭО/SN/LiClO₄ с различным содержанием полиэтиленоксида (мол. %, указано на снимках) (вверху); ионная проводимость образцов ПЭО/SN/LiClO₄ как функция состава (внизу) [71].

Другая группа композиционных полимерных электролитов – системы с ион-проводящим неорганическим наполнителем – также вызывает значительный интерес. Это обусловлено тем, что неорганические суперионные проводники (проводимость до 10^{-2} См/см при комнатной температуре вместе с безопасностью [87, 88] неудобны для практического применения в коммерческих аккумуляторах на основе лития из-за плохого контакта с электродами [89]. Поэтому было проведено много исследований по включению супериоников в качестве наполнителей в полимерные электролиты для сочетания полезных свойств двух классов твердых электролитов (высокая ионная проводимость и прочность неорганических суперионных проводников и хороший межфазный контакт и гибкость твердых полимерных электролитов) [90]. Процесс изготовления КПЭ на основе неорганических суперионных проводников заключается в пропитывании его частиц полимером.

В КПЭ используют различные виды суперионных проводников, включая соединения со структурой граната (например, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), соединения типа NASICON (например, $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$) и сульфиды (например, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) [91, 92]. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ демонстрирует ионную проводимость 10^{-4} См/см при комнатной температуре в сочетании с хорошей устойчивостью по отношению к металлическому Li [93]. Недавнее исследование показало, что с увеличением содержания $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ в КПЭ на основе ПЭО пути переноса ионов постепенно перемещаются из фазы ПЭО в перколяционную сеть, состоящую из слабосвязанных частиц $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; при этом увеличивается концентрация подвижных ионов лития [94]. Подобного рода КПЭ обладают высокой ионной проводимостью (до 10^{-4} См/см при 55 °С) с преобладанием переноса по катионам, высокой электрохимической стабильностью (до 5 В по отношению Li/Li^+) и высокой устойчивостью к циклированию в полностью твердофазных ячейках $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ при 55 °С [95].

Полиэлектролиты

Униполярной катионной проводимостью обладают **полиэлектролиты (ПЭ)** – высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные диссоциировать на ионы [96]. Для получения катионных проводников используют макромолекулы, содержащие в боковых заместителях анионные группировки с отрицательным зарядом. Положительно заряженные противоионы связаны с поли-

анионами силами электростатического взаимодействия. Подвижность низкомолекулярного катиона в ПЭ подавлена из-за сильного ион-ионного взаимодействия с образованием ионных пар [47]. Для её повышения в полиэлектrolит вводят агенты, способные сольватировать катионы и повысить тем самым степень электролитической диссоциации. Такими агентами могут быть обладающие сольватирующей способностью фрагменты макромолекул полиэлектrolита (рисунок 12) или второй полимер (например, ПЭО), но самым эффективным способом повышения проводимости полиэлектrolитов является введение пластификатора. В качестве последнего могут использоваться низкомолекулярные растворители и их смеси, а также жидкие олигомеры.

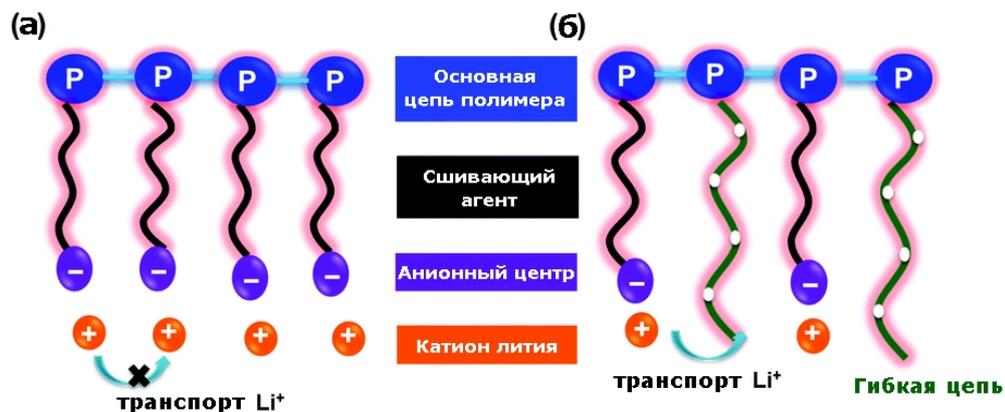


Рисунок 12 – Схематическое изображение типичной структуры макромолекул полиэлектrolита (а) и макромолекул, модифицированных путём введения гибких боковых цепей, обладающих сольватирующей способностью (б) [97].

Характеристики электролитических материалов различного типа суммированы в таблице 3. Из их сопоставления можно видеть, что полиэлектrolиты обладают целым рядом преимуществ с точки зрения оптимального сочетания транспортных и механических свойств, что делает их крайне привлекательными для использования в химических источниках тока и других электрохимических устройствах.

Таблица 3 – Сравнительные характеристики лучших представителей электролитов различного типа с литий-ионной проводимостью.

Тип электролита	Проводимость при 25 °С, См/см	Числа переноса катионов	Рабочий диапазон температур, °С	Диапазон электрохимической устойчивости, В	Пожаро- и взрыво-безопасность
Жидкие неводные электролиты	$10^{-4} - 10^{-2}$	≤ 0.5	от -40 до +60	≤ 6	Низкая
Ионные жидкости	10^{-4}	≤ 0.1	от 0 до 200–400	≤ 6	Высокая
Твёрдые неорганические электролиты	$10^{-4} - 10^{-3}$	1	от -50 до 300–1200	> 10	Высокая
Твердые (solvent-free) полимерные электролиты	$10^{-5} - 10^{-3}$	0.2–1	от -40 до 100	Не хуже, чем у жидких (точных данных нет)	Высокая
Пластифицированные полимерные электролиты	$10^{-4} - 10^{-3}$	≤ 0.5			Повышенная*
Композиционные полимерные электролиты	10^{-5}	≤ 0.5			Высокая
Гелевые электролиты	10^{-4}	≤ 0.5	от -40 до +60	$\leq 5,5$	Низкая
Полиэлектролиты	$10^{-5} - 10^{-3}$	1		≤ 6	Повышенная*

* определяется пластификатором

1.5 Полиэлектролиты с катионной проводимостью

К настоящему времени известно большое количество полиэлектролитов с катионной проводимостью. Макромолекулы полиэлектролитов могут быть алифатическими, ароматическими, гетероциклическими, иметь различную архитектуру, содержать компоненты сополимеризации в основной цепи и в боковых заместителях и т.д. Всё это оказывает существенное влияние на транспортные характеристики полиэлектролитов. Однако определяющим фактором является природа ионогенных групп, которая также может варьироваться в широких пределах.

В таблице 4 сопоставлены физико-химические и транспортные свойства одного из наиболее многочисленных семейств ПЭ – материалов с проводимостью по катиону лития. В 1995 г. [98, 99] было установлено, что важнейшую роль в повышении ионной проводимости электролита играет степень распределения отрицательного заряда аниона. Авторам [62, 63] удалось увеличить степень диссоциации катионов Li^+ , заменив обычной углеводородной алкильной группы (R–) в анионе R–SO₂ на сильную электроноакцепторную группу – перфторированный алкил (RF–). Рисунок 13 иллюстрирует влияние природы анионного центра и перфторированного алкила на проводимость полиэлектролита, содержащего в боковых цепях карбоксилатные сольватирующие фрагменты, чередующиеся с ионогенными. Можно видеть, что проводимость увеличивается при переходе от карбоксилат-аниона к алкилсульфонат-аниону и далее – к перфторалкилсульфонат-аниону [100].

Примеры типичных ПЭ с карбоксилат-анионом приведены на рисунке 14. Проводимости таких материалов при комнатной температуре без пластификатора, как правило, низки и не превышают $\sim 10^{-7}$ – 10^{-8} См/см (таблица 4). Связано это с образованием очень прочных ионных пар между катионами Li^+ и анионами $-\text{CO}_2^-$. Проводимость таких полимеров можно увеличить до $2 \cdot 10^{-5}$ См/см (25 °С) путем добавления сильной кислоты Льюиса трифторида бора (BF_3) для делокализации заряда аниона $-\text{CO}_2^-$ [101]. Однако следует помнить, что BF_3 является высокотоксичным и очень реакционноспособным веществом и особенно чувствителен к влаге; это накладывает особые требования на условия работы с такими плёнками при их практическом применении.

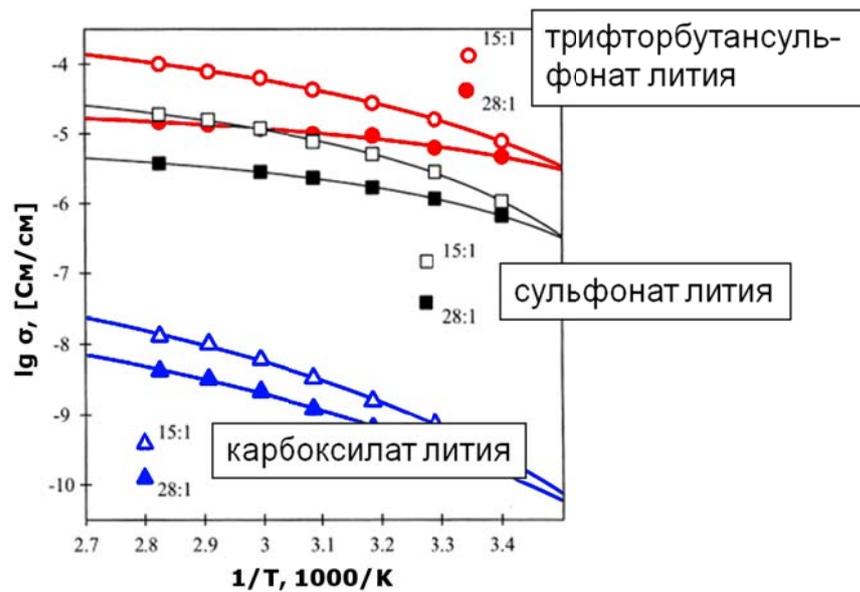
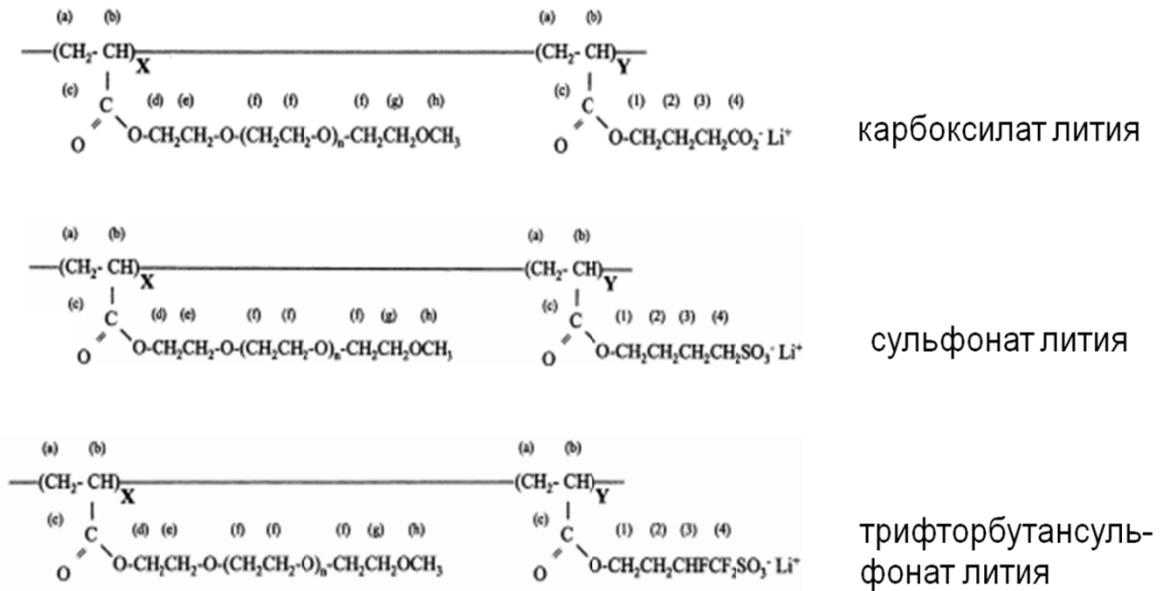


Рисунок 13 – Проводимость полиэлектролитов с различными анионными центрами в форме солей лития [100].

Полученные результаты показали, что карбоксилат-анион не является удачным выбором для создания ТПЭ с высокой литиевой проводимостью; даже при использовании различных структурных модификаций основной цепи полимера и функциональных групп катион Li^+ остаётся очень прочно связанным с кислородом в анионе $-\text{CO}_2^-$. Кроме того, низкая устойчивость аниона $-\text{CO}_2^-$ к окислению на аноде (т.е., к катодным мате-

риалам ~ 4 В), создаёт дополнительные проблемы при практическом применении таких электролитов в литиевых ХИТ. Следовательно, дальнейшие усилия по созданию полиэлектролитов с анионом $-\text{CO}_2^-$ будут беспредельными без революционного прорыва в улучшении его ионной проводимости и совместимости с катодом.

Такие же значения проводимости демонстрируют полиэлектролиты с сульфонат-анионом; их типичные структуры приведены на рисунке 15. В 1990-х годах Zhang с соавторами [102] сообщили о полимерной литиевой соли с алкилсульфоновой группой (рисунок 15а), которая показала относительно высокую температуру стеклования, равную 265 °С. Ионная проводимость смеси этой полимерной соли с ПЭО составляла только $1.8 \cdot 10^{-7}$ См/см при комнатной температуре. Транспортные свойства таких бинарных систем можно было увеличить только до $1.1 \cdot 10^{-6}$ См/см путем замены полукристаллического ПЭО аморфным сополимером, который также ведет себя как одиночный литий-ионопроводящий электролит. Tada и др. [103] приготовили литий-проводящий ТПЭ, поместив сульфонат-анионы в качестве концевых групп олиго(оксиэтиленовых) боковых цепей в полифосфазенах гребенчатого типа (рисунок 15б). Для таких полиэлектролитов, содержащих анионы $-\text{SO}_3^-$, наблюдалась низкая ионная проводимость – $7,1 \cdot 10^{-8}$ См/см при комнатной температуре. Это можно объяснить отсутствием ионопроводящей матрицы в гомополимере, что уже наблюдалось в исследовании Tsuchida с соавт. [104]

В 1997 году Ohno с соавт. [105–107] сообщили о серии литийпроводящих ТПЭ на основе ПЭО, содержащих анионы $-\text{SO}_3^-$ (пример приведён на рисунке 15в). Они имели бензолсульфонатные или другие сульфонатные группы на одном или обоих концах цепи. Изменяя молекулярную массу ПЭО, можно увеличить ионную проводимость до довольно высоких значений $\sim 10^{-5}$ См/см при 30 °С (низкомолекулярный ПЭО, 350 г/моль). Однако механические свойства этих электролитов слишком плохи для приготовления плёночных мембран, что сделало нецелесообразным дальнейшие исследования их электрохимических свойств.

После этого было проведена серия исследований с использованием различных полимерных основных цепей для улучшения свойств литийпроводящих полиэлектролитов с анионом $-\text{SO}_3^-$. На рисунке 15г в качестве примера приведён полиэлектролит на основе поли(п-фенилен)а с жесткими стержнеобразными макромолекулами в качестве основных полимерных цепей [108], а на рисунке 15д – полиэлектролит на основе полистиро-

ла [109]. Однако это не дало желаемого эффекта; для обоих электролитов наблюдалась низкая ионная проводимость 10^{-8} См/см при комнатной температуре. В исследовании Granados-Focil и соавт. [110] было сообщено о получении нового высокопроводящего полиэлектролита (рисунок 15е) с литий-ионной проводимостью, достигающей $4 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре, что на 2-3 порядка выше, чем для других схожих полимеров. Литий-ионная проводимость полиэлектролитов, приведённых на рисунке 15ж,з, составляет $\sim 10^{-7}$ См/см [111-112], а для электролитов, представленных на рисунке 15и,к эти значения достигают 10^{-6} – 10^{-5} См/см [113–115].

Начиная с 2000 года, Watanabe с соавт. [116 - 118] сообщили о создании нескольких литийпроводящих полиэлектролитов на основе сульфонилимида. Введение в макромолекулу сульфонилиמיד-аниона (рисунок 16) с малой плотностью заряда приводит к увеличению проводимости на 1–2 порядка: она достигает уже $\sim 10^{-6}$ См/см без введения пластификатора. Плёнки таких электролитов получают путем растворения поли(2-оксо-1-дифторэтиленсульфонилимида) лития или поли(5-оксо-3-окси-4-трифторметил-1,2,4-пентафторпентиленсульфонилимида) лития в полиэфире. Хотя число переноса равно единице, ионная проводимость таких электролитов все равно остается низкой ($\sim 10^{-6}$ См/см при 100 °С).

Отдельную группу полиэлектролитов составляют полибораты [119], примеры которых приведены на рисунке 17. Несмотря на сравнительно невысокую проводимость даже в пластифицированном состоянии, они демонстрируют повышенную электрохимическую устойчивость (до 7 В) [120] благодаря двойному электроноакцепторному эффекту атомов бора с sp^3 -гибридизацией [119] и могут быть интересны для высоковольтных аккумуляторов. Angell с соавт. [121, 122] синтезировал серию полиэлектролитов (рисунок 17) у которых значения ионной проводимости составляют 10^{-5} – 10^{-8} См·см⁻¹ при 25 °С. На рисунке 17 представлен также пример полиэлектролита с другим анионным центром – фосфатным. К сожалению, ионная проводимость литийпроводящих полиэлектролитов с боратными и фосфатными анионами остаётся низкой. Хотя она и может быть улучшена добавлением небольшого количества органического растворителя [123, 124], однако проблемы, связанные с безопасностью, потерей контакта между электродом и электролитом и химической стабильностью таких материалов из-за наличия чувствительной к влаге связи В-О, вызывают сомнения в перспективах использования таких полиэлектролитов в химических источниках тока.

Таблица 4 – Температура стеклования (T_g), ионная проводимость (σ) и кажущееся число переноса лития (T_{Li+}) для некоторых Li-проводящих полиэлектролитов с различными анионными центрами [97].

Анионный центр	Тип электролита	T_g , °C	σ , См/см	T_{Li+}	Лит.
-CO ₂ ⁻	смесь полимеров	-42	1.5×10^{-7} (25 °C)		125
-CO ₂ ⁻	статистический сополимер	-62	2.0×10^{-7} (25 °C)		126
-CO ₂ ⁻	блок-сополимер	-58,-11	$\sim 10^{-7}$ (25 °C)		127
-(CF ₂) ₃ CO ₂ ⁻	смесь полимеров		$\sim 10^{-8}$ (25 °C)		128
-SO ₃ ⁻	смесь полимеров	-42	1.8×10^{-7} (25 °C)		129
-SO ₃ ⁻	статистический сополимер	-59	2.0×10^{-7} (25 °C)		130
-SO ₃ ⁻	привитой сополимер	-66	7.0×10^{-8} (25 °C)		131
-CF(CF ₃)SO ₃ ⁻	статистический сополимер	-52	$\sim 10^{-7}$ (25 °C)		98
-C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	смесь полимеров		3.0×10^{-8} (25 °C)		131
-C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	статистический сополимер	-50	1.5×10^{-7} (30 °C)		132
-COCF ₂ SO ₂ N ⁽⁻⁾ -	смесь полимеров	-58	$\sim 10^{-6}$ (100 °C)		133
-COCF(CF ₃)O(CF ₂) ₂ SO ₂ N ⁽⁻⁾ -	смесь полимеров	-40	$\sim 10^{-5}$ (30 °C)	0.71 (25 °C)	134
-SO ₂ (CF ₂) ₄ SO ₂ N ⁽⁻⁾ -	смесь полимеров	-28	$\sim 10^{-6}$ (25 °C)		135
-SO ₂ N ⁽⁻⁾ SO ₂ CF ₃	смесь полимеров		$\sim 10^{-9}$ (25 °C), 10^{-6} (60 °C)	0.92 (60 °C)	136
-SO ₂ N ⁽⁻⁾ SO(=NSO ₂ CF ₃)CF ₃	смесь полимеров	-15	$\sim 10^{-8}$ (25 °C), 10^{-5} (60 °C)	0.91 (60 °C)	137
-SO ₂ N ⁽⁻⁾ SO ₂ F	смесь полимеров		$\sim 10^{-8}$ (25 °C), 10^{-5} (60 °C)	0.90 (60 °C)	138
-SO ₂ N ⁽⁻⁾ SO ₂ CF ₃	статистический сополимер	-64	3.0×10^{-6} (25 °C)		139
-SO ₂ N ⁽⁻⁾ SO ₂ CF ₃	статистический сополимер	-47	7.7×10^{-6} (25 °C), $\sim 10^{-4}$ (60 °C)	0.93 (60 °C)	136
-SO ₂ N ⁽⁻⁾ SO ₂ CF ₃	триблок-сополимер	-25	1.3×10^{-5} (60 °C)	0,85 (90 °C)	140
-SO ₂ N ⁽⁻⁾ SO ₂ CF ₃	блок-сополимер	-61	2.3×10^{-6} (25 °C), 10^{-5} (70 °C)	0.83 (70 °C)	141
-OB ⁽⁻⁾ (O)(C ₂ O ₄)	гомополимер	-52	7.0×10^{-6} (25 °C)		142
-(C ₂ O ₄) ₂ B ⁻	статистический сополимер	-53	1.9×10^{-7} (25 °C)		143
- OP ⁽⁻⁾ (C ₂ O ₄) ₂	гомополимер	-47	1.6×10^{-6} (25 °C)		144

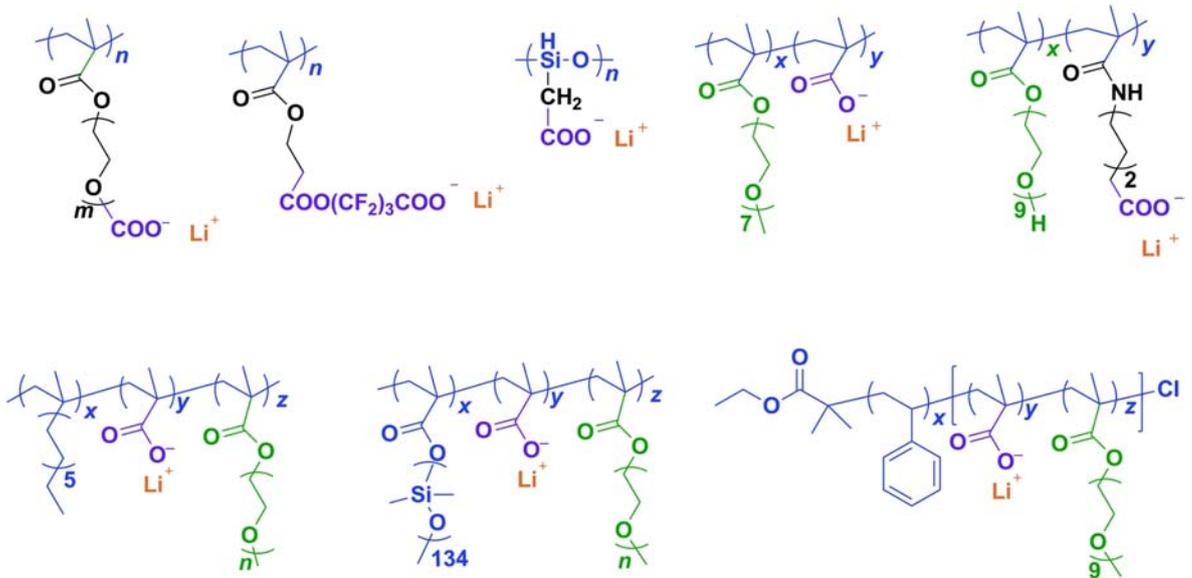


Рисунок 14 – Химические структуры полиэлектролитов, содержащих карбоксилат-анион, обозначенный фиолетовым цветом [97].

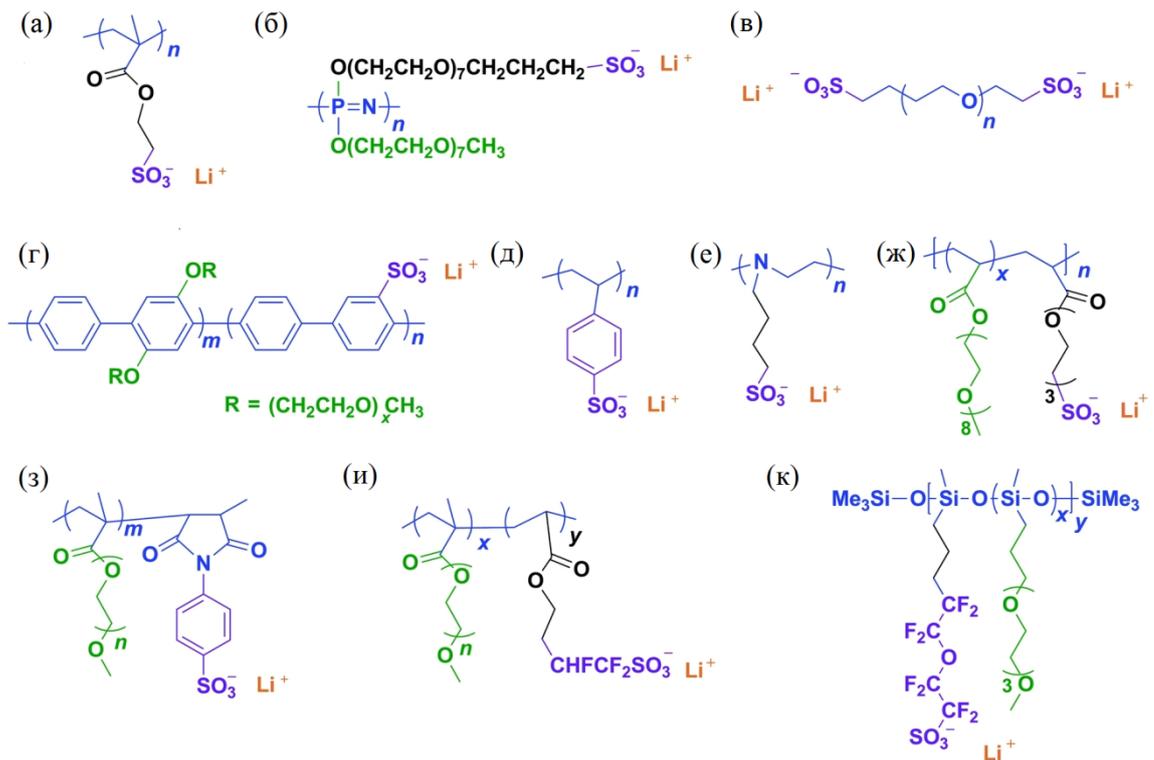


Рисунок 15 – Химические структуры полиэлектролитов, содержащих сульфат-анион, обозначенный фиолетовым цветом [97].

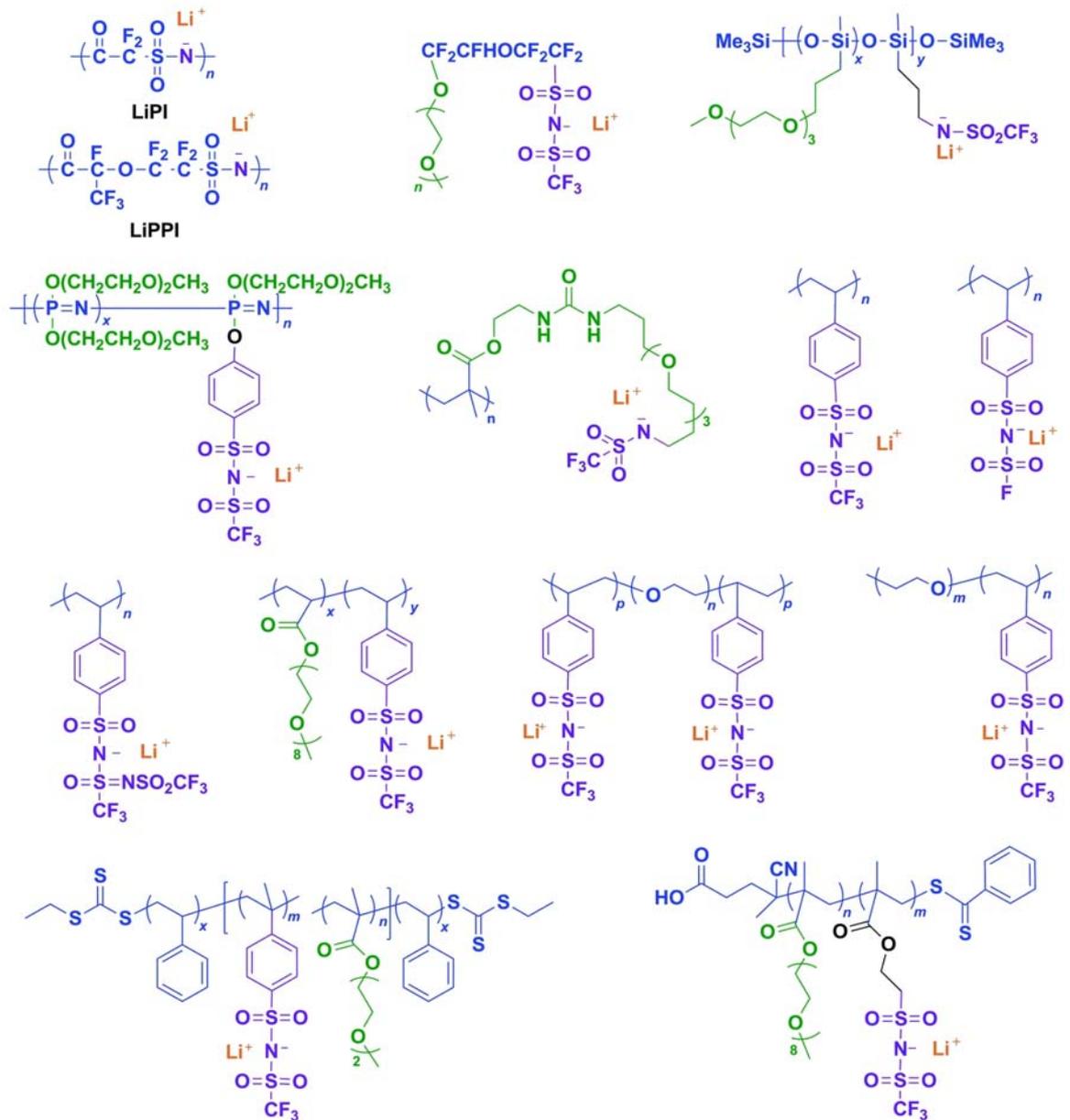


Рисунок 16 – Химические структуры полиэлектролитов, содержащих сульфони-лиimid-анион, обозначенный фиолетовым цветом [97].

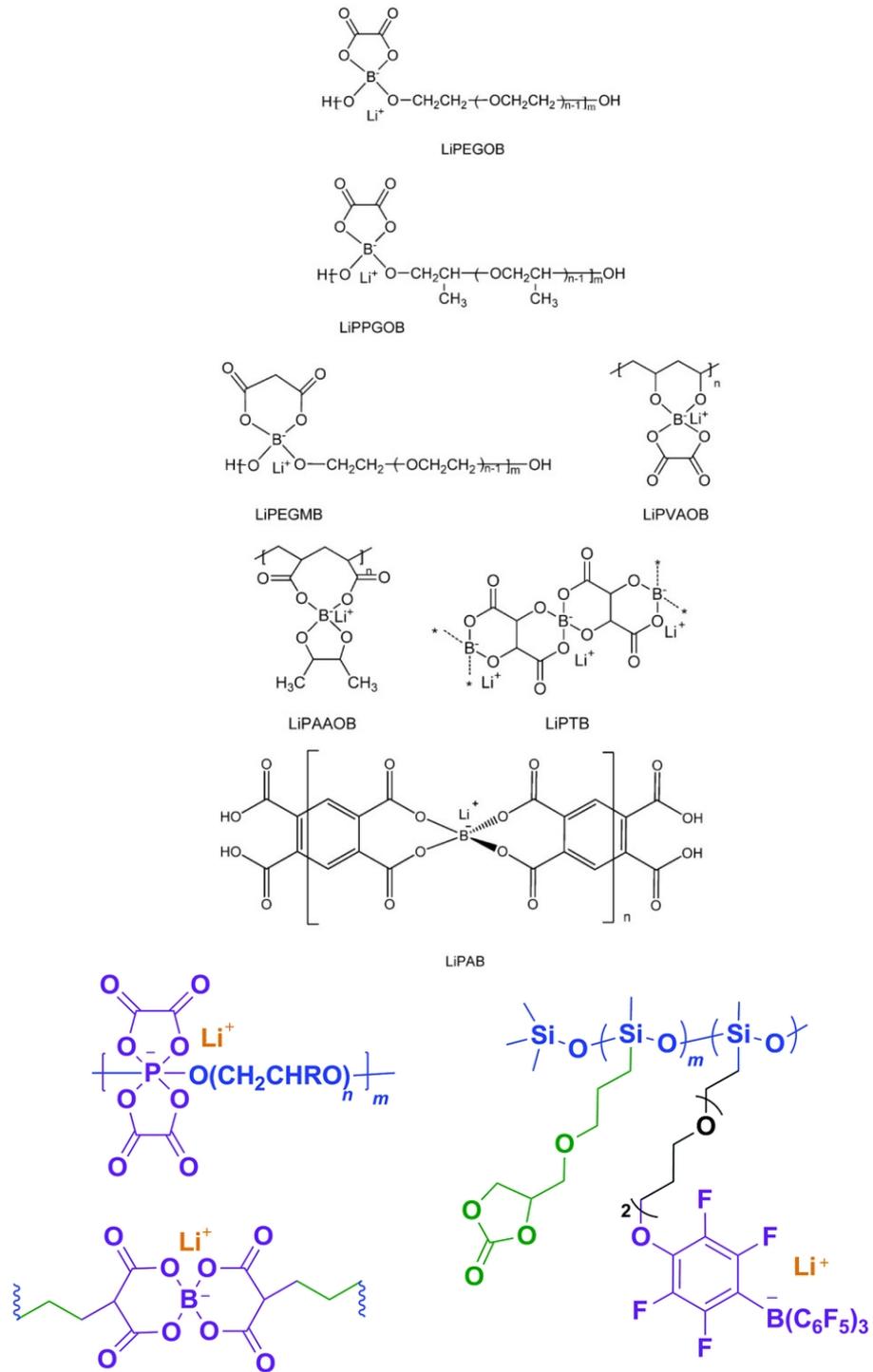


Рисунок 17 – Химические структуры полиборатов и полифосфата [97, 119].

К достоинствам мембран типа Нафион относятся высокая ионная проводимость (достигающая при увлажнении рекордных значений до 10^{-1} См/см), прочность, химическая и термическая стабильность. По данным термического анализа, мембраны устойчивы 250–300 °С; при более высоких температурах начинаются процессы десульфирования и деструкции эфирных боковых цепей. Разложение основной полимерной цепи происходит при температурах выше 450 °С [152].

К недостаткам, ограничивающим практическое использование мембран типа Нафион в электрохимических устройствах, относятся невозможность использования при температуре ниже точки фазового перехода (замерзания) пластификатора (воды) и выше 90 °С, когда вода улетучивается из мембраны, а также сильной зависимостью протонной проводимости от содержания воды. Поэтому для достижения максимальных характеристик при использовании мембран в составе топливных элементов необходимо увлажнение подходящих газов. Это приводит к тому, что для обеспечения надёжной работы ТЭ с такой мембраной требуется введение дополнительных технических устройств, что ведёт к увеличению цены электрохимических генераторов.

В связи с этим, в настоящее время основные усилия исследовательских групп направлены на модифицирование Нафион-подобных мембран органическими и неорганическими добавками, а также на создание новых полиэлектролитов с протонной проводимостью.

1.6.1 Структура и основные характеристики мембраны Нафион

Как указано выше, Нафион представляет собой привитой сополимер, состоящий из гидрофобных тефлоноподобных основных цепей и перфторэфирных боковых цепочек с сильно гидрофильными концевыми сульфогруппами. Анионные группы ассоциируют с образованием гидрофильных обогащённых ионами доменов (ионных кластеров), которые при насыщении мембраны водой (набухание) гидратируются и образуют непрерывную сетку водородных связей (рисунок 20). Таким образом, мембрана представляет собой гетерогенную систему, в которой гидрофобные перфторированные цепи обеспечивают жесткость и механическую прочность мембраны, а гидрофильная часть обеспечивает протонный перенос. Такая структура и обеспечивает мембране Нафион

достоинства, указанные выше и делающие Нафион привлекательным для использования в различных низкотемпературных электрохимических устройствах.

Свойства и морфология Нафиона сильно зависят от концентрации ионогенных боковых групп. Для оценки количества сульфогрупп используют понятие обменной емкости (ОЕ), которая выражается в молях H^+ на грамм Нафиона, и эквивалентный вес (ЭВ) - это вес полимера, в котором содержится 1 моль сульфогрупп. Наиболее распространенные формы Нафиона, используемые в электрохимических источниках тока (ХИТ), имеют ЭВ 1100 г/моль. Нафион обрабатывается в форме прекурсора, где боковые группы оканчиваются сульфонилфторидными группами ($-SO_2F$). В такой форме отсутствуют ионные электростатические взаимодействия, которые делают процесс сульфирования Нафиона сложным. Мембраны Нафион могут быть получены с помощью экструзии или поливом раствора прекурсора с последующим гидролизом (или переводом групп $-SO_2F$ в солевую форму). В метанольных ТЭ наиболее часто используется Нафион 117, а в водородных ТЭ и аккумуляторах - Нафион 212 или 111. Нафион 117 и 111 готовятся экструдированием и имеют ЭВ = 1100 г/моль. Первые два числа в номере мембраны указывают на его ЭВ. Последняя цифра относится к толщине мембран, которая соответственно равна 7 или 1 мил (1 мил = 25.4 мкм). Нафион 212 – поливной, с ЭВ = 1100 г/моль, и имеет толщину 2 мил (50.8 мкм). ЭВ также может быть связан с емкостью ионного обмена или обменной емкостью (ОЕ). Этот термин обычно используется в области ионообменных полимеров для количественной оценки концентрации ионных групп в полимере. ОЕ, выраженная в единицах мэкв или ммоль функциональных групп на грамм полимера, обратно пропорциональна ЭВ. Величина ОЕ Нафиона с 1100 ЭВ – 0.9 мэкв/г.

Так как Нафион имеет гидрофобную тефлоноподобную основу, ОЕ также является мерой концентрации гидрофильных доменов и, следовательно, определяет содержание воды внутри Нафиона. Содержание воды (или водопоглощение) в полимерной мембране выражается в масс. % по отношению к весу сухой мембраны.

Однако в большинстве случаев пользуются числом гидратации λ , которое можно рассчитать из отношения водопоглощения к ОЕ. Таким образом, число гидратации является мерой количества молекул воды на сульфогруппу в мембране. Для работы ТЭ важно поддерживать критическое содержание воды для создания перколяционной структуры ионпроводящих каналов и обеспечения высокой проводимости мембраны.

1.6.2 Модели строения Нафiona

Несмотря на довольно длинную историю этого материала, единого мнения о надмолекулярной структуре мембраны Нафion до сих пор нет. Общепринятым является лишь предположение, что свободный объем Нафiona объединяется в соединенные между собой нанометровые поры, стенки которых выстланы сульфогруппами. Эти полости называются ионными доменами или кластерами. Однако до сих пор нет единого мнения по модели строения полимера. Несколькими научными группами на основании данных рентгеновских и нейтронографических исследований предложены свои модели строения мембран Нафion [153–159]. О пористой структуре мембран свидетельствуют многочисленные данные [160–162], в которых говорится, что распределение пор по радиусам неравномерно. Это связано с сегрегацией участков с гидрофобными полимерными цепями, с одной стороны, и гидрофильных участков с функциональными группами - с другой.

Роль функциональных групп в формировании структуры мембран впервые была показана Гирке, Манном, Уилсоном [154, 155]. Методом малоуглового рентгеновского рассеивания (МУРР) было обнаружено, что введение сульфогрупп в исходный полимер приводит к появлению пика, который указывает на начало структурной перестройки. По данным МУРР Гирке показал, что при гидратации интенсивность пика увеличивается с одновременным сдвигом в сторону меньших углов по мере снижения ЭВ [154] (рисунок 19). Соответственно, размеры ионных доменов линейно растут с увеличением содержания воды. Однако высокое значение ЭВ подавляет поглощение воды, поскольку количество обменных групп в кластере уменьшается, делая мембрану менее гидрофильной.

Гирке с соавторами интерпретировали эти результаты как образование сферических кластеров с расстояниями между центрами 3–4 нм с расположенными на их внутренней поверхности SO_3 -группами. Эти сферические кластеры соединены каналами средней шириной 1 нм, которые участвуют в межкластерном скачкообразном движении положительных ионов и не пропускают отрицательные. Гирке также обнаружил, что увеличение ЭВ повышает степень кристалличности Нафiona [163]. Концентрация боковых цепей с увеличением ЭВ имеет тенденцию к уменьшению. Кластерно-канальная модель Гирке (рисунок 20) является наиболее известной моделью строения Нафiona.

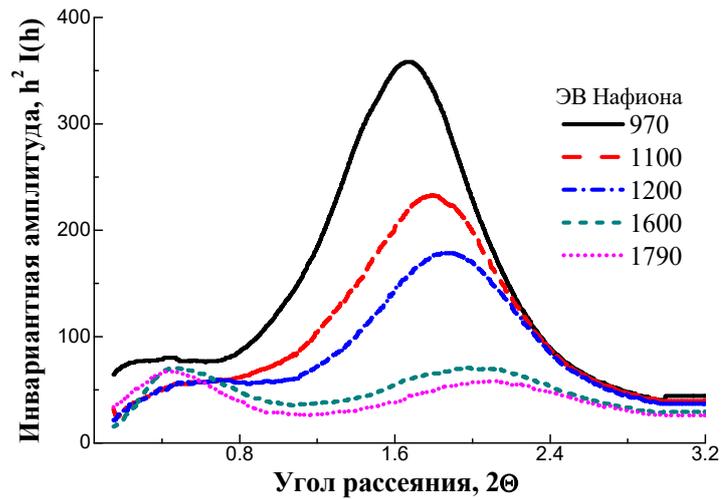


Рисунок 19 – Данные МУРР натриевой формы Нафiona, насыщенного водой, с различным ЭВ [154].

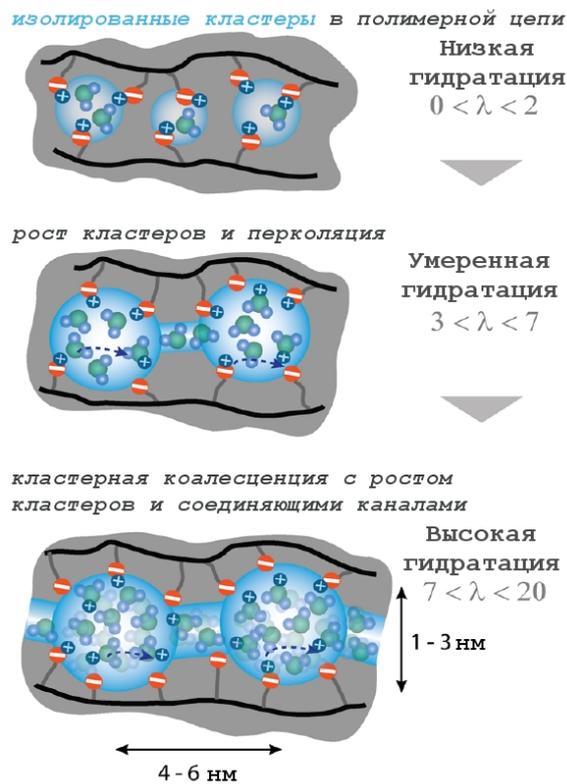


Рисунок 20 – Кластерно-канальная модель строения мембраны Нафion, предложенная Гирке [154, 164].

Если Гирке и др. максимум ионного рассеяния приписывают к межмолекулярному, то Роше с соавт. [157] с этим не согласны, и, наоборот, относят его внутрочастичному рассеянию между структурами внутри ионных кластеров.

Помимо Гирке с соавт., исследования влияния содержания воды в Нафione на размер ионных доменов проводились и другими научными группами. Исследования

структуры Нафiona при изменении λ в широком ее диапазоне в работах Гебеля и Вебера [165, 166] показало, что при низких λ в мембранах изолированные ионные домены внутри гидрофобной матрицы имеют диаметр 1.5 нм, а расстояние между ними составляет 2.7 нм. С увеличением λ размер кластеров увеличивается; при увлажнении мембраны до величины ~ 20 об. % кластеры начинают сообщаться (между ними появляются каналы). При достижении критического содержания воды (~ 50 об. %) ионные домены образуют взаимосвязанную сеть (рисунок 21).

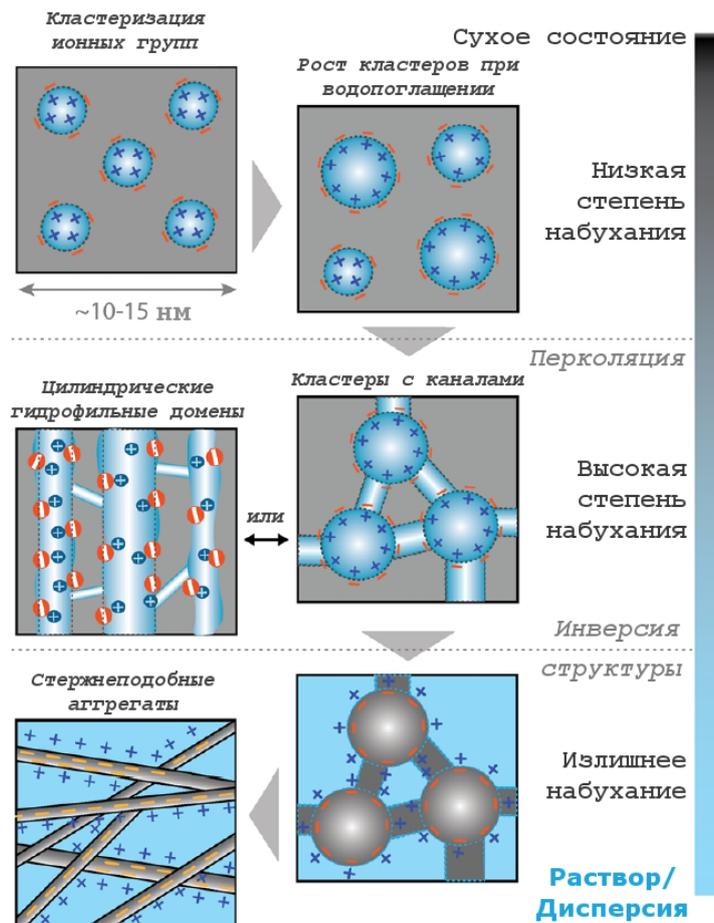


Рисунок 21 – Схематичное изменение строения Нафiona при изменении λ , предложенное Гебелем в [164, 165].

На основании этих же данных Крюер предложил иную канальную модель насыщенных водой мембран Нафion (рисунок 22). Она представляет собой каркас из мало-размерных объектов (кластеров), образованных гидрофобными перфторированными полимерными цепями, пространство между которыми заполнено водой. Диаметр гидрофильных каналов составляет ~ 2.5 нм [153]. Эта модель коррелирует со структурой, полученной методом АСМ для мембран, насыщенных водой [167].

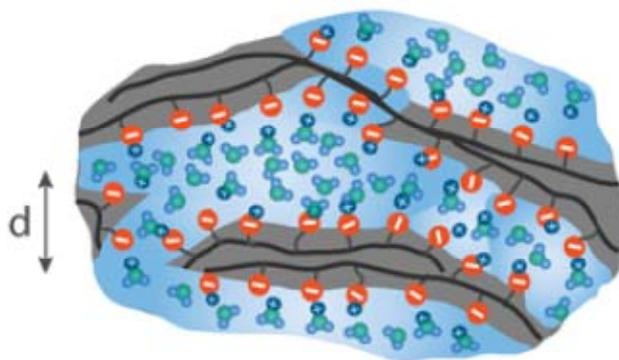


Рисунок 22 – Модель строения мембран Нафион, предложенная Крюером в работе [153, 164].

Группа соавторов Шмидт-Рор и Чен недавно предложила цилиндрическую модель, согласно которой набухшие ионные домены образуют длинные цилиндрические обратные мицеллы ~ 2.4 нм в диаметре, которые были охарактеризованы как "локально параллельные к соседям" с "постоянной длиной в десятки нанометров". Эта модель также включает в себя длинные цилиндрические поры полимера с размером 2–5 нм [168]. Однако Гирке и др., основываясь на отсутствии полосы в окрашенной ПЭМ, заявляют, что нет никаких доказательств цилиндрической морфологии [155].

Есть и несколько других моделей, предлагающих описание строения Нафиона [169, 170]. Йегер с соавт. [171] предложил "трехфазную модель" строения Нафиона (рисунок 23). Три фазы состоят из (а) микрокристаллической фторуглеродной цепи; (б) боковых цепей с межфазной областью и с относительно большим объемом незначительных пустот, содержащих некоторое количество воды и тех сульфоновых или карбоновых групп и противоионов, которые не находятся в кластерах; и (в) гидрофильных ионообменных кластерных регионов.

Несколько групп ученых сравнили свойства сульфонилфторидной и кислотной форм Нафиона с целью изучения влияния ионных кластеров [154, 172, 173]. Гирке и др. [154] показали, что у прекурсора, как и ожидалось, нет пика МРР, связанного с ионными кластерами.

Все предложенные модели схожи в том, что Нафион имеет микрогетерогенную структуру. Полярные и неполярные микрофазы отличаются тем, что полярные (гидрофильная область) содержат ионные группы и их противоионы, а неполярные (гидрофобная область) состоят из перфторированной основы. Хотя детали морфологии еще явля-

ются предметом дискуссий, ясно то, что ионные кластеры и их способность образовывать взаимосвязанную сеть и определяют транспортные свойства Нафиона.

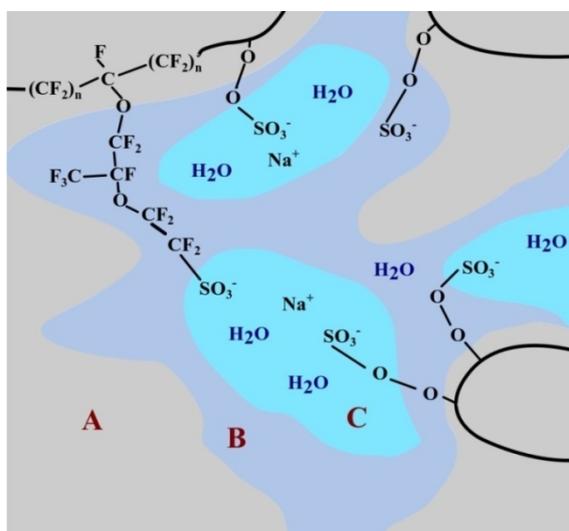
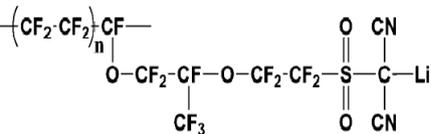
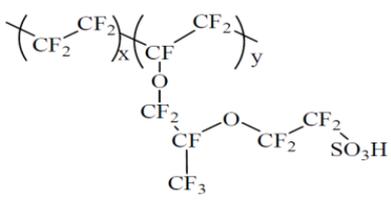


Рисунок 23 – «Трехфазная» модель строения Нафиона, предложенная Йегером в работе [171].

1.6.3 Солевые формы мембран Нафион в апротонных растворителях

Мембрана Нафион довольно легко переводится посредством реакций ионного обмена из кислотной формы в солевые с различными катионами, не теряя при этом прочности, термической и химической устойчивости [164, 174-179]. Работа твердых полимерных электролитов на основе солевых форм мембраны Нафион особенно актуальна для создания аккумуляторов с использованием высокоёмких материалов отрицательного электрода на основе щелочных и щелочноземельных металлов (Li, Na, Mg и др.). Полиэлектролиты на основе солевых форм мембран Нафион обладают высокой ионной проводимостью (до $\sim 10^{-3}$ См/см), широким диапазоном электрохимической устойчивости и при соответствующем подборе пластификатора характеризуются отсутствием фазовых переходов в интервале от -10 до $+60$ °С. Перфторированные ионогенные группы, входящие в состав Нафиона, являются одними из самых слабых координирующих анионов, что обеспечивающих высокую концентрацию катионов металлов в неводных средах, что, в свою очередь, благоприятствует ионному транспорту, особенно при высокой концентрации электролита. Транспортные свойства Нафион-подобных мембран в различных солевых формах сопоставлены в таблице 6.

Таблица 6 – Ионная проводимость (σ) кислотной и литиевой формы Нафион-подобных мембран, пластифицированных апротонными растворителями с различной диэлектрической проницаемостью (ϵ).

Мембрана	M^+	Раст-ль	ϵ	σ , См/см	Лит.
Нафион*	Li^+	ДМСО	46.45	$1.8 \cdot 10^{-3}$	178
		ПК	64.92	$1.6 \cdot 10^{-4}$	178
			$2.16 \cdot 10^{-5}$		
		ЭК**	89.78	$5.18 \cdot 10^{-4}$	177
		ТГФ	7.58	$8 \cdot 10^{-6}$	178
				$1.28 \cdot 10^{-5}$	
		АН	35.94	$9 \cdot 10^{-7}$	177, 178
				$5.36 \cdot 10^{-6}$	
ДМК	3.12	$7.12 \cdot 10^{-6}$	177		
ДЭК	2.82	$5 \cdot 10^{-6}$	178		
ДМФА	36.71	$3.8 \cdot 10^{-3}$	177		
Dow	Li^+	ПК	64.92	$8 \cdot 10^{-4}$	178
		ТГФ	7.58	$7.5 \cdot 10^{-6}$	
	Li^+	АН	35.94	$1.6 \cdot 10^{-6}$	179
		ДМК	3.12	$9.5 \cdot 10^{-7}$	
		ДЭК	2.82	$6 \cdot 10^{-7}$	
		ДМСО	46.45	$1.44 \cdot 10^{-4}$	
		Сульфолан	43.00	$1.15 \cdot 10^{-4}$	
 Nperem-117	Li^+	ДМФА	36.71	$5.7 \cdot 10^{-3}$	180
		ДМА	39.00	$2 \cdot 10^{-4}$	
		ЭК-ПК- ДМА-ТГФ	42.00	$2.11 \cdot 10^{-3}$	
		ДМСО	46.45	$3.2 \cdot 10^{-3}$	
		ЭК-ДМА	61.00	$7.65 \cdot 10^{-3}$	
		ЭК-ПК-ДМА	62.00	$8.1 \cdot 10^{-3}$	
		ЭК-ПК	77.00	$7.2 \cdot 10^{-4}$	

* данные по другим катионам будут представлены ниже

** измерения проводимости проводились при 40°C.

Мембраны в литиевой форме вызывают наибольший интерес исследователей из-за перспектив практического использования в литиевых и литий-ионных аккумуляторах и апротонных литиевых редокс батареях [181–183]. Имеющиеся для Нафион- Li^+ данные суммированы в обзорах [178, 179], тогда как для других катионных форм обзоров пока нет. Проводимость мембран Нафион- Li^+ в апротонных системах, как правило, довольно низка. Например, проводимость сухих литиевых мембран при комнатной температуре составляет $\approx 10^{-7}$ См/см и возрастает только до $4 \cdot 10^{-5}$ См/см после набухания в пропиленкарбонате (ПК) [184].

Детальное исследование влияния природы растворителя (этиловый спирт, триэтилфосфат, органические карбонаты, N-метилформамид, N,N-диметилформамид, диоксан, ацетонитрил, диметилсульфоксид, γ -бутиролактон и др.) на транспортные свойства мембран Нафион проведено в работах [176–186]. Показано, что основными факторами, определяющими ионную проводимость, являются степень набухания электролита в растворителе и ряд физико-химических свойств растворителя, включающие молярный объем, координационное число и вязкость.

Дойль с соавт. исследовали ионную проводимость литированных мембран Нафион[®] 117 в различных апротонных растворителях (таблица 7) и их смесях с использованием четырехзондовой ячейки [177]. Использование в качестве пластификатора стандартного для жидких электролитов ЛИА смешанных растворителей дало значения около $7 \cdot 10^{-6}$ См/см в смеси этиленкарбонат (ЭК)/диметилкарбонат (ДМК) (1:1); для пропиленкарбоната оно составило чуть более высокую величину $2.16 \cdot 10^{-5}$ См/см [177]. Наилучшие результаты получены для N-метилформамида (НМФ), N,N-диметилформамида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО), в которых степень набухания мембраны Нафион близка или превышает 100%, а ионная проводимость при комнатной температуре превышает 1 мСм/см. Проводимость в органических карбонатах, используемых в коммерческих жидких электролитах, находится в диапазоне 10^{-5} – 10^{-4} См/см. Пластифицированные карбонатами мембраны Нафион использовались в макетах литиевых и литий-серных аккумуляторов [187–190], однако их низкая проводимость может поддерживать только очень ограниченный диапазон плотности тока при циклировании. При этом полимерные электролиты характеризуются повышенной, по сравнению с коммерческим жидким электролитом на основе LiPF_6 , стабильностью при длительном циклировании.

В таблице 7 так же представлены данные по ионной проводимости Нафiona-Li⁺, насыщенных в двух- и трехкомпонентных системах. Растворы, в которых уравнивали мембраны, готовили путем смешивания равных объемов составляющих растворителей. Акцент был сделан на смеси растворителей с участием циклических карбонатных растворителей ЭК и ПК. Проводимости литированного Нафion-117 в этих смесях значительно различаются, но имеют тенденцию следовать порядку, наблюдаемому для отдельных растворителей. Смеси ЭК, как правило, лучше проводят, чем смеси ПК. Предпочтительные смеси для ионно-литиевых батарей, такие как ПК/ДЭК и ЭК/ДМК, обеспечивают плохие значения проводимости в диапазоне $1 \cdot 10^{-5}$ См/см.

Таблица 7 - Ионная проводимость, изменение массы и толщины литиевых мембран, набухших в одно-, двух- и трехкомпонентных смесях апротонных растворителей [177].

Растворитель	$\Delta m/m_0$, масс. %	$\Delta d/d_0$, %	σ , мСм/см
Вода	33	27	16.10
НМФ	284	90	5.430
MeOH	161	66	4.950
DMFA	225	83	3.800
DMAA	167	45	3.080
DMCO	136	38	1.600
N-МП	134	38	1.250
Ацетон	40	13	0.709
МГ	88	26	0.705
ДМПМ	230	61	0.577
ДМБА	109	27	0.548
ЭГ	96	26	0.518
ГБЛ	88	27	0.503
ТЭФ	154	38	0.386
ДМЭ	29	14	0.240
ДБАА	244	51	0.141
БА	44	28	0.101
ДМДА	213	39	0.091
МТБЭ, ПК, АН, ДЭК, ТГФ, ПЭГ	От -6 до 132	0-36	<0.100
Двухкомпонентные смеси			
ПК/DMFA	278	78	3.440
ДМЭ/DMCO	186	53	1.970
N-МП/DMFA	169	41	1.810
ЭК/DMCO	122	33	1.480
N-МП/DMCO	141	45	1.390
ДМЭ/ N-МП	108	36	1.200
N-МП/ГБЛ	153	44	1.160

Растворитель	$\Delta m/m_0$, масс. %	$\Delta d/d_0$, %	σ , мСм/см
ГБЛ/ацетон	50	15	0.555
ДМЭ/ГБЛ	56	20	0.502
ГБЛ/АН	51	15	0.337
ЭК/ГБЛ	81	29	0.311
ЭК/ДМЭ	68	20	0.306
ПК/ГБЛ	78	30	0.299
ПК/ДМЭ	68	20	0.257
ГБЛ/МА	40	14	0.123
ГБЛ/ДЭЭ	48	21	0.121
ПК/АН	30	20	0.119
ДМЭ/ТМС	38	17	0.177
ДМЭ/ПЭГ	60	33	0.115
ПК/ЭК	85	17	0.100
ПК/ПЭГ	172	41	0.067
ПК/МА	33	17	0.066
ПК/ДЭЭ	44	19	0.064
ПК/МЭЭД	58	31	0.055
ПК/ТГФ	45	22	0.049
ПЭГ/ДМК	71	24	0.048
ПЭГ/ДЭЭ	64	23	0.032
ПК/ДЭК	30	5	0.015
ЭК/ДЭК	44	4	0.015
ПК/Диокс	30	19	0.014
ПК/ДМК	28	19	0.013
ЭК/ДМК	36	1	0.007
Трёхкомпонентные смеси			
ПК/ЭК/ДМЭ	75	21	0.395
ПК/ПЭГ/ГБЛ	168	45	0.351
ЭК/ДМЭ/ПЭГ	141	39	0.334
ПК/ДМЭ/ПЭГ	169	47	0.333
ПК/ЭК/ДЭЭ	71	24	0.147
ЭК/ДЭК/ДМЭ	39	22	0.139
ПК/ДМК/ГБЛ	58	8	0.079
ПК/ДМЭ/ДМК	38	12	0.077
ПК/ДЭК/ДМЭ	33	8	0.065
ПК/ЭК/ДМК	36	3	0.017

Исследования мембран Нафион с другими катионами в апротонных средах крайне немногочисленны. В частности, в работах [176, 177] проведены измерения ионной проводимости солевых форм мембран в различных растворителях при комнатной температуре, однако детального анализа влияния природы катиона на транспортные свойства не проводилось. Различные неводные катионные формы мембраны Нафион®117 авторы

указанных работ получали методом ионного обмена с последующим выдерживанием в различных неводных растворителях. Для сравнения были исследованы проводимости образцов мембран, насыщенных водой [177]. В таблице 8 приведены данные по проводимости; можно видеть, что проводимость мембраны зависит от типа катиона при насыщении одним и тем же растворителем.

Таблица 8 – Данные ионной проводимости (мСм/см) для мембран Нафион®117 с различными катионами и полярными растворителями при 23 °С [177].

Тип катиона	σ в воде, мСм/см	σ в ТЭФ, мСм/см	σ в НМФ, мСм/см	σ в ГБЛ, мСм/см	σ в ДМСО, мСм/см
H ⁺	90.20	0.487	5.56	0.827	3.62
NH ₄ ⁺	24.92	0.571	4.78	0.593	2.93
Ag ⁺	25.10	0.387	5.95	0.495	3.05
Li ⁺	16.10	0.345	4.60	0.475	1.60
Na ⁺	18.68	0.321	3.83	0.518	0.504
K ⁺	13.79	0.141	4.10	0.023	0.797
Rb ⁺	10.13	0.078	3.87	0.013	0.995
Cs ⁺	5.95	0.007	3.59	0.013	1.62
Mg ²⁺	8.87	$<1 \times 10^{-3}$	2.50	0.004	0.192
Ca ²⁺	9.09	$<1 \times 10^{-3}$	2.73	0.011	0.351
Sr ²⁺	8.03	$<1 \times 10^{-3}$	3.29	0.025	0.319
Ba ²⁺	7.34	$<1 \times 10^{-3}$	2.96	0.012	0.368
Fe ²⁺	8.21	$<1 \times 10^{-3}$	2.80	0.006	0.081
Ni ²⁺	9.43	$<1 \times 10^{-3}$	2.15	0.004	0.129
Cu ²⁺	9.08	0.001	2.86	0.012	0.258
Zn ²⁺	9.42	0.001	2.63	0.008	0.171
Fe ³⁺	2.96	$<1 \times 10^{-3}$	1.88	$<1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$

Эти данные для растворителей НМФ и ДМСО, перестроенные в виде зависимости от радиуса катиона по Полингу и сопоставленные с аналогичными с данными для воды, приведены на рисунке 24. Видно, что зависимость проводимости от типа катионов имеет сложный вид, который варьируется с растворителем. Не существует четких зависимостей проводимости от радиуса катиона для всех трех растворителей. Данные для НМФ отличаются отсутствием зависимости от размера катиона, при этом все данные группируются между 1 и 6 мСм/см. Отсутствие зависимости от типа катиона для мембран Нафион®, насыщенных растворителями на основе амидов (НМФ, формамид), было отмечено также в [191, 192]. ДМСО, подобно воде, демонстрирует заметную зависимость от валентности катиона (проводимость иона трехвалентного железа слишком мала, чтобы появиться на рисунке 24), при этом корреляция с радиусом катиона мало оче-

видна. Наиболее высокие значения проводимости при насыщении как НМФ, так и ДМСО показывают мембраны в форме H^+ , Ag^+ и NH_4^+ , за которыми следуют Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+ и Rb^+ . Однако этот порядок может изменяться для других растворителей. Величина степени насыщения для различных катионообменных мембран коррелирует с проводимостью, хотя насыщение сильнее зависит от растворителя, чем от типа катиона.

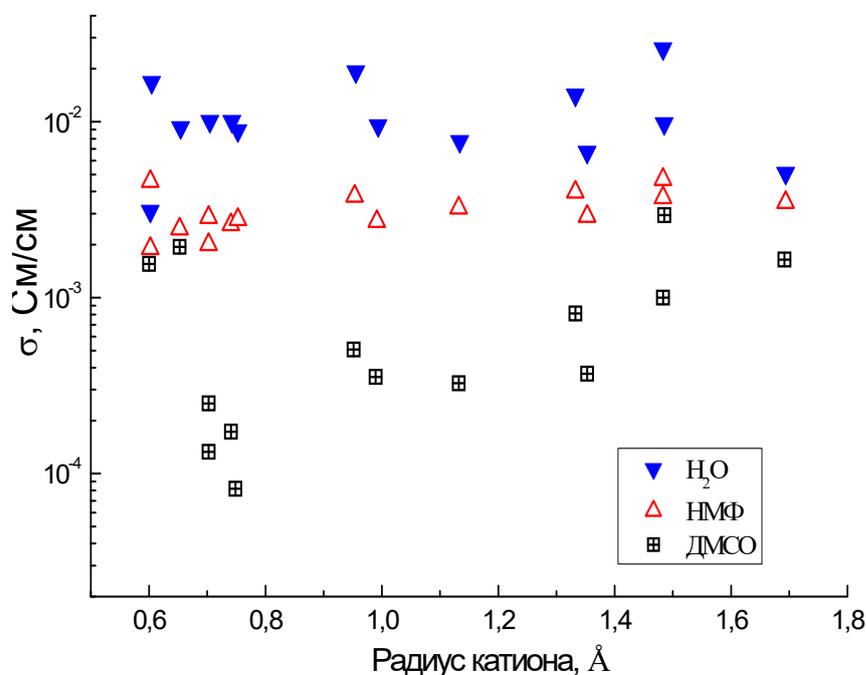


Рисунок 24 – Ионные проводимости для различных катионных формах мембран Нафион®117 в зависимости от радиуса катиона по Полингу при комнатной температуре (таблица 8) [177].

При переходе от NH_4^+ и Ag^+ к щелочным металлам проводимость уменьшается для всех исследованных растворителей. Катионы аммония и серебра являются самыми высокопроводящими в общем случае. Возможно, это происходит потому, что они слабо связаны молекулами растворителя или менее сильно взаимодействуют с ионами фторсульфоновой группы. Среди катионов щелочных металлов проводимость обычно более или менее резко уменьшается с увеличением радиуса катиона для разных растворителей. Разница в проводимости между самыми маленькими катионами щелочных металлов (Li^+ и Na^+) меньше, чем ожидалось, из-за их повышенной сольватации, что приводит к большему эффективному радиусу. Изменения проводимости для катионов с большим зарядом труднее объяснить, и они могут относиться к конкретным процессам сольватации, которые варьируются при переходе от одного растворителя к другому.

1.7 Выводы из литературного обзора и постановка задачи исследования

Проведенный анализ показывает, что, несмотря на довольно большое число работ, опубликованных по проблеме ионного транспорта и улучшения характеристик полимерных мембран типа Нафион, вопросы поведения и использования таких мембран в апротонных средах и их использования, а также их свойства в солевых формах являются мало изученными. Поиск закономерностей в проводимости мембран в солевой форме и в апротонных средах является важной задачей при создании новых высокопроводящих электролитических материалов для твердополимерных металл-ионных электрохимических устройств.

В этой связи, целью диссертационной работы было установление общих закономерностей формирования физико-химических и транспортных свойств полимерных электролитов на основе пластифицированных полярным апротонным растворителем солевых форм мембраны Нафион[®]115 с одно- и двухзарядными катионами различной природы. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Получение солевых форм мембраны Нафион[®]115 путём замещения протона на Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} .

2. Подбор полярного апротонного растворителя (пластификатора) для получения электрохимически стабильных полимерных электролитов с высокой ионной проводимостью в широком диапазоне температур (в том числе, в области отрицательных значений).

3. Исследование влияния природы одно- и двухзарядных противоионов M^+ (где, $\text{M}^+ = \text{H}^+$, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+}) на степень набухания, термическую устойчивость, температуру фазовых переходов и ионную проводимость солевых форм мембраны Нафион в апротонных средах;

4. Анализ влияния содержания апротонного растворителя на термическую стабильность, температуру фазовых переходов и ионную проводимость солевых форм мембраны Нафион.

5. Установление корреляций между составом полимерных электролитов и их физико-химическими и транспортными свойствами.

6. Оценка возможности практического использования изученных материалов в качестве электролита/сепаратора в металл-ионных электрохимических системах.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Подготовка и модификация мембраны

В работе использованы мембраны производства «Дюпон» (Франция) марок Нафион®115 (толщина 125 мкм, в кислой форме ЭВ = 1100 г/моль) и Нафион®212 (толщина 25 мкм, в кислой форме ЭВ = 1100 г/моль), а также водная дисперсия Нафиона (ЭВ \leq 1250 г/моль).

Перед использованием мембран Нафион в кислой форме, а также перед получением образцов в солевых формах, мембраны подвергали очистке от примесей, в ходе которой плёнки предварительно обрабатывали в 3%-ном растворе H_2O_2 при 60–80 °С в течение 2 часов, промывали водой, затем выдерживали в 1 М водном растворе H_2SO_4 (осч) при 80–100 °С в течение 1–2 часов и тщательно промывали дистиллированной водой.

Замену подвижных протонов на катион щелочного металла проводили выдерживанием образцов мембран в водно-спиртовом (1:1 по объему) 2 М растворе щелочи (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , NH_4OH , $\text{Sr}(\text{OH})_2$) при 70–100 °С в течение 2 часов с последующим тщательным промыванием дистиллированной водой. Для аммоний замещенных мембран температура водно-спиртового раствора не превышала 55 °С. Мембраны Нафион в Mg^{2+} и Ca^{2+} формах были приготовлены в насыщенном растворе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, соответственно.

Литиевую форму Нафиона, помимо плёночных образцов, получали также в виде суспензии, полученной нейтрализацией кислой дисперсии Нафиона 10% раствором LiOH .

Для удаления воды полученные образцы сначала сушили при 110–130 °С в течение 3 часов в вакуумной стеклянной печи фирмы «Vuchi» (Германия) при остаточном давлении 5–10 мбар (100–500 Па), после чего хранили в эксикаторе над P_2O_5 . Степень замещения протона катионом и полноту удаления воды после сушки мембран контролировали методом ИК спектроскопии.

Апротонные растворители N,N -диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), 1,2-пропиленкарбонат (ПК), этиленкарбонат (ЭК), ацетонитрил (АН) перед использованием перегоняли над осушителями по стандартным методикам [193] и хранили над активированными молекулярными ситами с размерами пор 4 Å.

Для получения равновесно набухших в растворителях образцов мембран Нафион в катионной форме, высушенные плёнки выдерживали в ДМФА, ДМСО, ПК, ЭК, или АН в течение 2 дней при комнатной температуре в присутствии активированных молекулярных сит. Для получения образцов Нафиона с разным содержанием растворителя варьировали время выдержки плёнок в растворителе (от нескольких секунд до двух суток). После извлечения мембрану осушали фильтровальной бумагой и выдерживали в течение двух дней для достижения равномерного распределения растворителя (пластификатора) по образцу.

Степень набухания мембраны (W) в растворителе (пластификаторе) определяли как отношение количества абсорбированного растворителя к массе сухой мембраны:

$$W = \frac{m_{\text{набух}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $m_{\text{набух}}$ и $m_{\text{сух}}$ – масса набухшей и сухой мембраны, соответственно.

Число молей растворителя (пластификатора), приходящихся на 1 моль катиона (n) рассчитывали по формуле:

$$n = \frac{W \cdot \text{ЭВ}}{M_{\text{раст}} \cdot 100\%}, \quad (2)$$

где ЭВ – эквивалентный вес катионной формы мембраны Нафион, $M_{\text{раст}}$ – молярная масса растворителя.

Толщина образцов мембраны Нафион[®]115 в зависимости от степени набухания изменялась в пределах 125–195 мкм. Изменение линейных размеров плёнок при насыщении растворителем определяли из фотографий мембран в сухом состоянии и после насыщения растворителем (рисунок 25). Для этого мембрану помещали между двумя стеклами вблизи измерительной шкалы.

Все операции по пластификации полимерного электролита апротонными растворителями и измерению геометрических размеров плёнок проводили в сухом боксе фирмы «MBraun» (Германия) в среде аргона; содержание O_2 и H_2O в атмосфере бокса составляло менее 1 ppm.

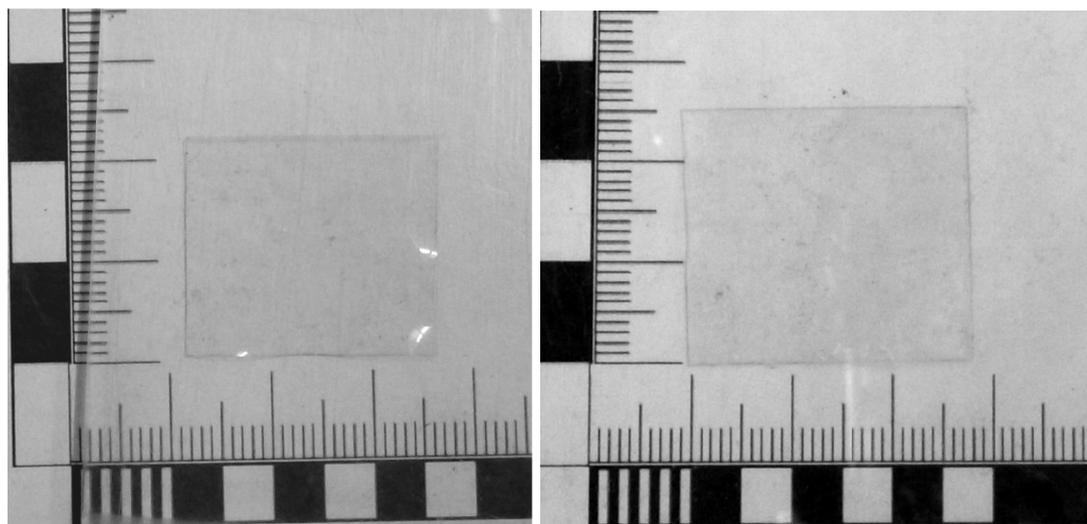


Рисунок 25 – Фотографии сухой мембраны (слева) и насыщенной в ДМСО ($n = 14.0$, справа) на примере аммонийной формы Нафиона.

2.2 Методы изучения мембраны

2.2.1 Синхронный термический анализ

Для исследования термической стабильности исследуемых образцов, использовали метод синхронного термического анализа, совмещённого с масс-спектрометрией. Измерения проводили на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx® с масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos в интервале температур 25-400 °С в режиме линейного нагрева со скоростью 5 и 10 °С/мин в токе аргона.

Фазовые переходы в области отрицательных температур изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборах Mettler Toledo DSC 822e/200 и Netzsch DSC 204 F1 Phoenix интервале температур от -70 до +40°С при скорости нагрева 5 и 10 °С/мин.

Расчет массовой доли свободного растворителя по данным ДСК

Массовую долю свободного растворителя рассчитывали для образцов мембраны Нафион в солевой форме, пластифицированных ДМСО. Температура плавления растворителя, находящегося в порах мембраны (T_{ph}), ниже, чем для чистого растворителя (T_0).

Расчет величины энтальпии плавления ДМСО (ΔH) в порах мембраны проводили по методике, приведенной в работе [194]:

$$\Delta H = \Delta H_0 - \int_{T_{ph}}^{T_0} \Delta C_p dt, \quad (3)$$

где ΔH_0 – энтальпия плавления чистого ДМСО ($\Delta H_0 = 183.9$ Дж/г), ΔC_p – разница в теплоемкости между кристаллом и переохлажденным жидким ДМСО, T_0 – температура плавления чистого ДМСО ($T_0 = 18.55$ °С).

Величина ΔC_p приведена в работе [195]:

$$\Delta C_p = -0.4431 + 3.982 \cdot 10^{-3} T \quad (4)$$

Из уравнений (10) и (11) получаем величину энтальпии плавления ΔH ДМСО при изменении его температуры плавления вследствие капиллярного эффекта:

$$\Delta H = 183.9 + 0.4431 \Delta T - 1.991 \cdot 10^{-3} \Delta T^2, \quad (5)$$

где $\Delta T = T_0 - T_{ph}$.

Массовую долю замерзающего ДМСО ω_F определяли как отношение экспериментально полученной из кривых ДСК энтальпии плавления/кристаллизации ДМСО ($\Delta H_{эксп}$) к рассчитанному по уравнению (12) значению ($\Delta H_{расч}$):

$$\omega_F = \frac{\Delta H_{эксп}}{\Delta H_{расч}} \cdot 100\% \quad (6)$$

2.2.2 ИК спектроскопия

Спектроскопические исследования образцов мембран Нафион проводили при 25°С с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием Vertex 70V с приставкой RAMII в трансмиссионной моде в диапазоне 50-5000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} при 50-кратном сканировании (для образцов на основе Нафион 212) или методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на приставке ATR с алмазным оптическим элементом фирмы Bruker, $\lambda_e = 1064$ нм в диапазоне 50–5000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} при 50-кратном сканировании (для образцов на основе Нафион 115). Образцы мембран для спектроскопических исследований вырезали в виде дисков диаметром 5 или 10 мм, в зависимости от режима съемки. Время нахождения гигроскопичного образца на воздухе при его переносе из контейнера в вакуумируемое кюветное отделение спектрометра составляло не более 30 с.

Интенсивности полос поглощения на рисунках ИК-спектров отвечают шкале в единицах НПВО (ед. НПВО). Такой выбор шкалы позволяет легко определить ряд сла-

бых полос в области частот $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ и, что особенно важно, в длинноволновой области $50\text{--}100\text{ см}^{-1}$. В противном случае при конвертации единиц НПВО в единицы оптической плотности в длинноволновой области возникает сплошной фон, быстро нарастающий с понижением частоты по мере увеличения глубины проникновения света в образец, что значительно затрудняет или делает невозможным анализ спектра.

2.2.3 Импедансометрия. Определение ионной проводимости

Для измерения удельной проводимости образцов исследуемых полимерных электролитов использовали метод импедансной спектроскопии. Образцы в виде дисков диаметром 5 мм помещали в симметричную двухэлектродную ячейку с заблокированными электродами Ti/образец/Ti (рисунок 26, слева), изолированную от атмосферы. Измерения проводили при температурах от -70 до $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием криостата Huber SS-805, точность поддержания температуры $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Время термостатирования перед каждым измерением составляло не менее 2 ч. Для измерений импеданса использовали импедансметр Z-3000 (ООО «Элинс», Россия), диапазон частот $3\text{ МГц} - 0,1\text{ Гц}$. Амплитуда внешнего переменного сигнала составляла от 10 мВ до 125 мВ в зависимости от импеданса конкретного образца, без поляризации постоянным током.

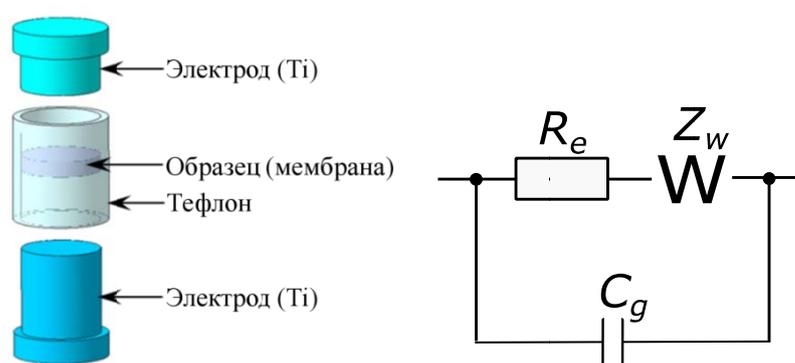


Рисунок 26 – Экспериментальная ячейка для определения ионной проводимости мембраны (слева) и эквивалентная схема для описания импедансных спектров (справа): R_e – сопротивление образца (электролита), C_g – геометрическая емкость измерительной ячейки, Z_W – элемент Варбурга.

Для расчета ионной проводимости образцов использовали аппроксимацию полученных спектров экспериментальной ячейки с заблокированными электродами согласно простой эквивалентной схеме, содержащей только сопротивление образца R_e , геометри-

ческую емкость измерительной ячейки C_g и элемент Варбурга Z_W (рисунок 26, справа). При низких температурах или низком содержании растворителя в образце годограф импеданса представляет собой часть полуокружности, выходящую из начала координат (рисунок 27а), а величина сопротивления (правая отсечка полуокружности) составляет от единиц до десятков МОм. Такой вид годографов хорошо описывается эквивалентной схемой, состоящей всего из двух элементов – сопротивления образца R_e и геометрической емкости измерительной ячейки C_g , поэтому из эквивалентной схемы можно исключить элемент Варбурга (рисунок 27а). С увеличением температуры или содержания растворителя в мембране годограф трансформируется в полуокружность (или ее часть), которая переходит в «шпору» (рисунок 27б). Такой тип годографов хорошо описывается полной эквивалентной схемой, приведенной на рисунке 26. Дальнейший рост температуры или содержания растворителя в электролите приводит к исчезновению полуокружности на годографе. Спектр импеданса представляет собой «шпору», начало которой на оси реальных сопротивлений и есть сопротивление образца R_e (рисунок 27в). В этом случае нельзя определить геометрическую емкость C_g , поэтому она исключена из эквивалентной схемы (рисунок 27в).

Удельную ионную проводимость мембран σ рассчитывали по соотношению:

$$\sigma = \frac{d}{R_e S}, \quad (7)$$

где d – толщина мембраны, R_e – сопротивление мембраны, S – площадь электрического контакта. Погрешность измерений ионной проводимости и расчета энергий активации проводимости была равна погрешностям прибора и составляла 5–7%.

Для обработки температурных зависимостей проводимости полимерных электролитов используют два основных уравнения: Аррениуса-Френкеля и Фогеля-Таммана-Фульчера [47, 196]. Уравнение Аррениуса-Френкеля имеет вид:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{E_a}{RT}\right\}, \quad (8)$$

где E_a – энергия активации ионного переноса, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, σ_0 – константа. Подчинение температурной зависимости проводимости полимерного электролита уравнению Аррениуса указывает на активационный характер ионного переноса и его независимость от сегментальной динамики макромолекул.

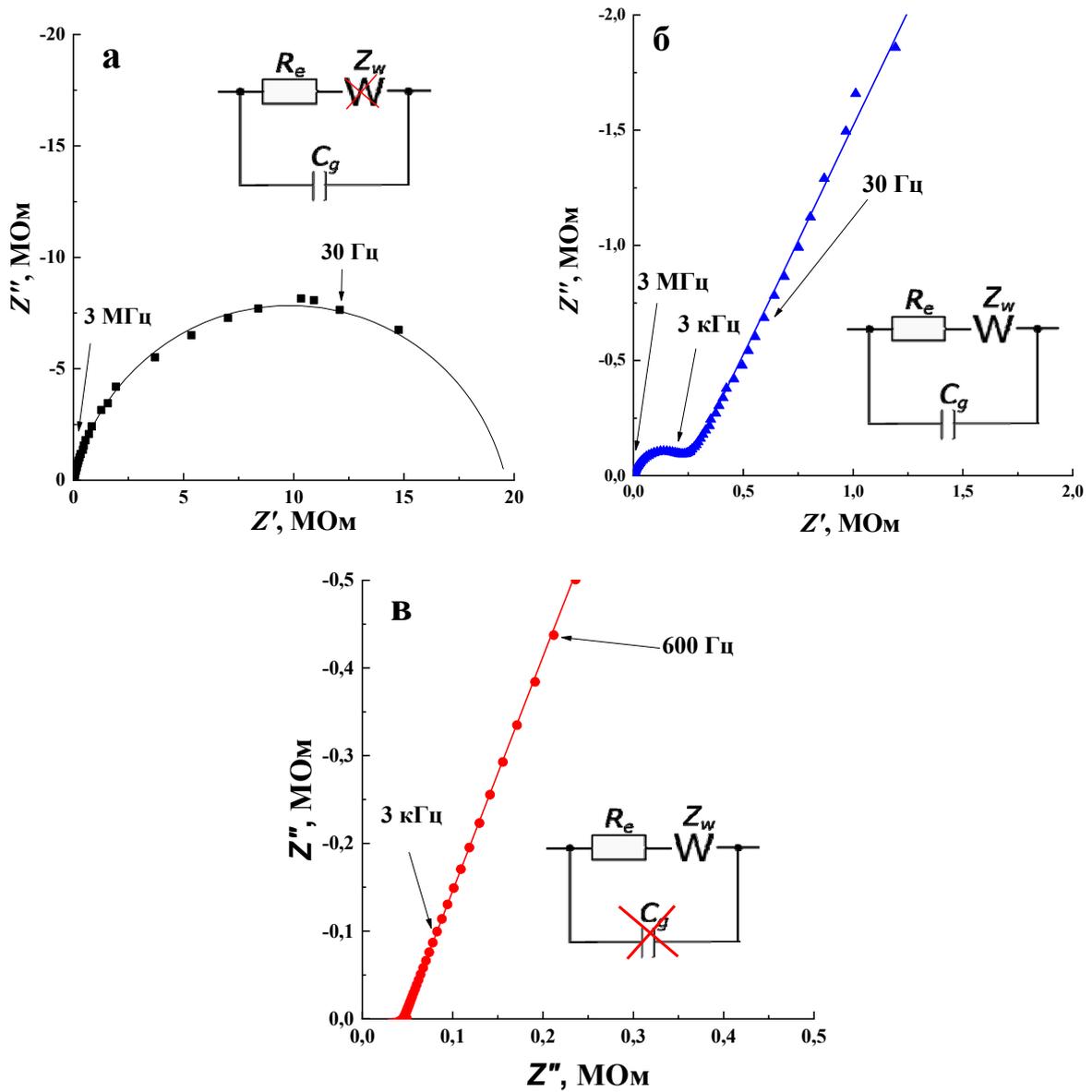


Рисунок 27 – Трансформация вида годографа импеданса и эквивалентной схемы, описывающей его на примере литиевой формы Нафiona, насыщенного ДМСО при температуре $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) и $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в). Точками показаны экспериментальные данные, линиями – годограф, рассчитанный по эквивалентной схеме.

Если полученная кривая не линеаризуется в аррениусовских координатах, а имеет вид выпуклой дуги с небольшой кривизной, то для описания температурной зависимости проводимости полимерного электролита используют уравнение Фогеля-Таммана-Фульчера (VTF):

$$\sigma T^{1/2} = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{K_{\sigma}}{T - T_0}\right\}. \quad (9)$$

Здесь T_0 – истинная температура стеклования полимера, величина которой связана с температурой стеклования T_g соотношением: $T_0 \cong T_g - 50\text{K}$.

Важно понимать, что параметр K_σ в уравнении VTF не является энергией активации переноса ионов; он определяется характеристиками самого полимера и имеет иной физический смысл. В рамках модели свободного объема K_σ характеризует способность полимерной матрицы к созданию критического свободного объема и расширению, а в рамках модели конфигурационной энтропии K_σ представляет собой кажущуюся энергию активации теплового движения сегментов макромолекулы. Подчинение температурной зависимости проводимости полимерного электролита уравнению VTF указывает на то, что перенос ионов коррелирован с сегментальной подвижностью макромолекул.

2.2.4 Циклическая вольтамперометрия

Электрохимическую устойчивость полимерных электролитов определяли методом циклической вольтамперометрии в герметичных двухэлектродных ячейках с заблокированным рабочим электродом (Pt) и обратимым противоэлектродом на потенциостате P30S (ООО «Элинс») при скорости развертки 1 мВ/с. Для мембран в литиевой форме противоэлектродом и одновременно электродом сравнения служил металлический литий. Помимо лития, для мембран в литиевой форме использовали также ячейки с обратимым рабочим электродом на основе LiFePO_4 с добавками ацетиленовой сажи и поливинилиденфторида в соотношении 80:10:10.

2.2.5 Сборка и электрохимическая стабильность тонкопленочных твердотельных литиевых аккумуляторов

Для исследования поведения литированной формы мембраны Нафион в электрохимической ячейке были изготовлены макеты катодных и анодных полуэлементов состава LiFePO_4 (LFP)/Нафион- Li^+/Li и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)/Нафион- Li^+/Li , соответственно, в гибком корпусе из ламинированной алюминиевой фольги. Исследование электрохимического поведения литиевых аккумуляторов проводили в полной ячейке $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{Нафион-}\text{Li}^+|\text{LiFePO}_4$.

Мембрану Нафион в литиевой выдерживали в пропиленкарбонате в течение 2–3 суток для насыщения пластификатором. Электродную массу положительного электрода также пропитывали ПК.

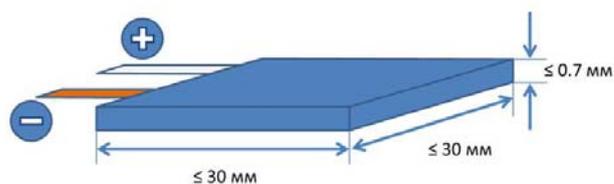
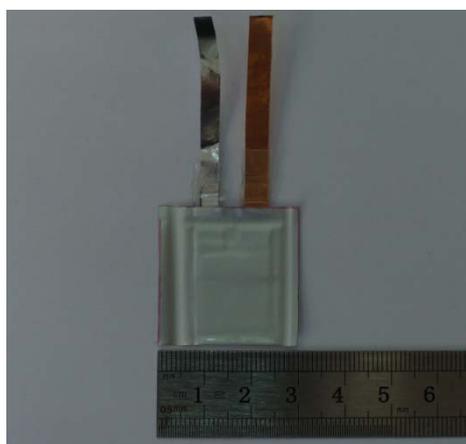
Композитные электроды были изготовлены путем струйной печати гомогенизированной смеси активного материала (LiFePO_4 (LFP) или $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)), проводящей добавки (ацетиленовая сажа, предоставленная GelonLIB (Китай)) и дисперсии Нафион- Li^+ как связующего на алюминиевой (положительный электрод) или медной (отрицательный электрод) фольге. Весовые соотношения сухих компонентов составляли 80:10:10 соответственно для положительных и отрицательных электродов. Для приготовления суспензии навески порошка активного материала и проводящей сажи до однородности перетирали в агатовой ступке. Полученную смесь высыпали в бюкс, добавляли аликвоту водного раствора Нафиона в литировой форме и аликвоту воды, тщательно перемешивали шпателем, а затем диспергатором в течение 2 мин. Водную суспензию смеси литий-железо-фосфата, сажи и Нафиона в литиевой форме, предварительно обработанную ультразвуковым диспергатором в течение 1 ч, напыляли на алюминиевые токовые коллекторы при температуре подложки $\sim 150\text{--}200$ °С. Размер рабочей поверхности электрода составлял 1.5×1.5 см². После нанесения активного слоя на токовый коллектор электроды сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 20 минут. Высушенные электроды прокатывали на горячих вальцах при температуре 110 °С. После прокатки все электроды сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 8 часов и под вакуумом еще не менее 2 часов. Загрузка активного материала составляла около 5 мг/см² для положительного и отрицательного электродов. В полужайке в качестве отрицательного электрода использовали металлический литий, накатанный с помощью вальцов на медную фольгу. Размер рабочей поверхности электрода составлял 1.5×1.5 см².

Саму сборку осуществляли следующим образом. На токовыводы пропитанных электродов нанизывали термоленту для последующей спайки. Электродный пакет, состоящий из двух электродов, разделённых пластифицированной мембраной Нафион- Li^+ , помещали в гибкий корпус из ламинированной фольги. Конструкцию фиксировали зажимом и пропаивали на упаковщике сначала тот край, где токовыводы защищены термолентой (рисунок 29).

После этого пропаивали второй край (для первой и 2-й спайки - время откачки 5 сек., время спайки 3.5 сек.). Для последующей спайки третьего края увеличивали время откачки до 99 сек. После этого обрезали лишнюю часть ламинированной фольги. Наличие/отсутствие короткого замыкания определяли мультиметром.

Сборку макетов катодного полуэлемента литиевого аккумулятора проводили в перчаточном боксе с сухой аргоновой атмосферой.

Готовая ячейка представлена на рисунке 28; фото этапов сборки приведены на рисунке 29.



а

б

Рисунок 28 – Макет гибкого аккумулятора (а), схема гибкого аккумулятора с указанием размеров ячейки (б).

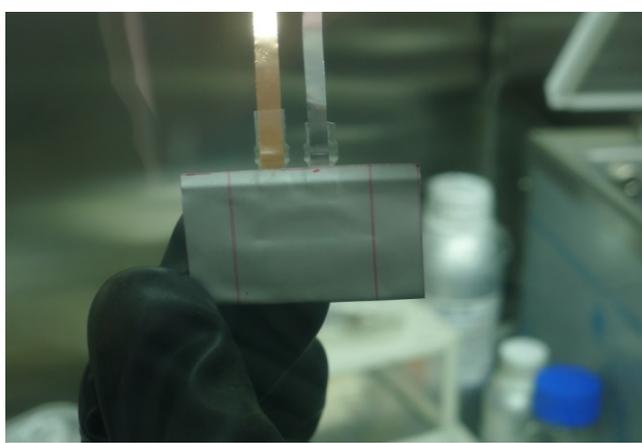
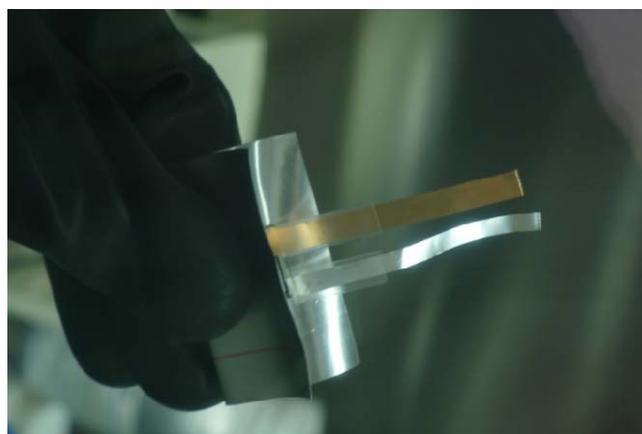


Рисунок 29 – Стадии сборки гибридного тонкопленочного аккумулятора.

Циклические характеристики и скоростные характеристики катодных и анодных полуэлементов были исследованы при 25 °С с помощью гальваностатических кривых заряда-разряда, измеренных многоканальным потенциостатом Р-20Х80 (ООО «Элинс», Россия) в диапазонах напряжений 2.5–3.8 и 1.2–2.2 В относительно Li_0/Li^+ соответственно для LFP и LTO. Плотность тока варьировалась от 0.05 до 1С (1С = 170 мА/г). Для полной ячейки диапазон напряжений составлял 1.0–2.6 В относительно Li_0/Li^+ . Расчеты удельной емкости были основаны на массе активного материала (LTO или LFP) в электродной смеси для полуэлементов и баланса массы LTO и LFP для полной ячейки.

2.2.6 Квантово-химическое моделирование

Квантово-химическое моделирование проводилось в кластерном подходе с использованием метода теории функционала плотности B3LYP [197, 198] с базисом 6-31G** с использованием программного комплекса GAUSSIAN-03 [199]. В качестве модельных систем использовался фрагмент цепи Нафiona, содержащий сульфогруппу ($\text{C}_5\text{OF}_{11}\text{SO}_3$) и от 3 до 12 молекул ДМСО ($\text{O}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$). Анализировалось расстояние между атомом серы SO_3 -группы и катионом от минимума, определяемого оптимизацией, и до такого значения, когда относительная энергия системы увеличивается до 0.5–0.7 эВ относительно минимума.

Глава 3. Свойства литиевой формы мембраны Нафион в апротонном растворителе

3.1 Выбор пластификатора для мембраны Нафион- Li^+

Первоочередной задачей диссертационной работы был выбор диполярного апротонного растворителя для пластификации мембран Нафион в различных солевых формах. Для подбора растворителя была выбрана мембрана в литированной форме (Нафион- Li^+), что обусловлено как высокой актуальностью поиска новых электролитических материалов для литиевых аккумуляторов, так и наибольшим количеством литературных сведений для систем на основе Нафион- Li^+ по сравнению с другими солевыми формами.

Мембраны Нафион были переведены в литиевую форму по методике, описанной в разделе 2.1. Для получения пластифицированных образцов высушенные плёнки Нафион- Li^+ выдерживали в течение 2 дней при комнатной температуре в растворителе в присутствии активированных молекулярных сит. В качестве пластификаторов были выбраны следующие растворители, значительно различающиеся по своим физико-химическим свойствам: N,N-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), 1,2-пропиленкарбонат (ПК), этиленкарбонат (ЭК), ацетонитрил (АН). (Известно, что для жидких неводных электролитов ионная проводимость в значительной степени определяется величинами диэлектрической проницаемости и вязкости растворителя).

Для пластифицированного полимерного электролита значимой характеристикой является его степень набухания, которую определяли по уравнению (1) как отношение количества абсорбированного растворителя к массе сухой мембраны (раздел 2.1). Данные по основным физико-химическим свойствам неводных растворителей (пластификаторов) и степени набухания в них мембраны Нафион- Li^+ приведены в таблице 9. Как видно из таблицы, степень набухания W определяется в первую очередь химической структурой растворителя, тогда как корреляции с диэлектрической проницаемостью, вязкостью и температурой плавления не наблюдается. Наибольшая степень набухания (130–150%) обнаружена для образцов, выдержанных в ДМСО и ДМФА. В ЭК и ПК, которые являются основными компонентами жидких электролитов для литиевых аккумуляторов, набухание мембраны значительно ниже (40 и 60%), хотя эти растворители характеризуются наибольшими значениями диэлектрической проницаемости среди всех

исследуемых вариантов. Степень насыщения пластификатором исследуемых мембран согласуются с данными в работе [177].

Таблица 9 – Физические свойства исследуемых растворителей (температура плавления $t_{пл}$, диэлектрическая проницаемость ε , динамическая вязкость (η) и степень набухания (W), число молей растворителя на моль лития (n) и проводимость (σ) образцов Нафион- Li^+ при комнатной температуре.

Раст-ль	$t_{пл}, ^\circ C$	ε	$\eta, мПа \cdot с$	$W, масс. \%$	n	$\sigma, См/см$
АН	-44	37.5 (20 $^\circ C$)	0.38 (25 $^\circ C$)	10	2.7	$1.2 \cdot 10^{-5}$
ДМСО	18.5	46.6 (20 $^\circ C$)	1.99 (25 $^\circ C$)	130	18.3	$2.0 \cdot 10^{-3}$
ДМФА	-60	36.7 (25 $^\circ C$)	0.80 (25 $^\circ C$)	150	22.5	$6.0 \cdot 10^{-3}$
ПК	-48.8	64.9 (25 $^\circ C$)	2.53 (25 $^\circ C$)	60	6.5	$1.0 \cdot 10^{-5}$
ЭК	36.4	90.0 (40 $^\circ C$)	2.56 (25 $^\circ C$)*	40*	5.0	$1.6 \cdot 10^{-5}$ *

* - Переохлажденный

Измерения ионной проводимости мембран, пластифицированных различными растворителями, проводили в интервале температур от -60 до +60 $^\circ C$ в режиме нагрева методом электрохимического импеданса в герметичной двухзондовой ячейке с заблокированными электродами по методике, приведённой в разделе 2.2.4. Типичный годограф импеданса ячейки после вычитания геометрической емкости и индуктивности проводов приведен на рисунке 30. Сопротивление образцов мембран (R_e) определяли из годографа импеданса по высокочастотной отсечке на оси активных сопротивлений.

Результаты измерения проводимости при комнатной температуре для мембран Нафион- Li^+ , пластифицированных разными растворителями, суммированы в таблице 9. Наибольшие значения проводимости были достигнуты для мембран, набухших в ДМФА и ДМСО ($6,0 \times 10^{-3}$ и 2×10^{-3} См/см, соответственно) и характеризующихся самыми высокими значениями степени набухания W . Проводимость образцов, пластифицированных ЭК, ПК и АН была много ниже и составляла $1,6 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-5}$ и $1,2 \times 10^{-3}$ См/см, соответственно (таблица 9).

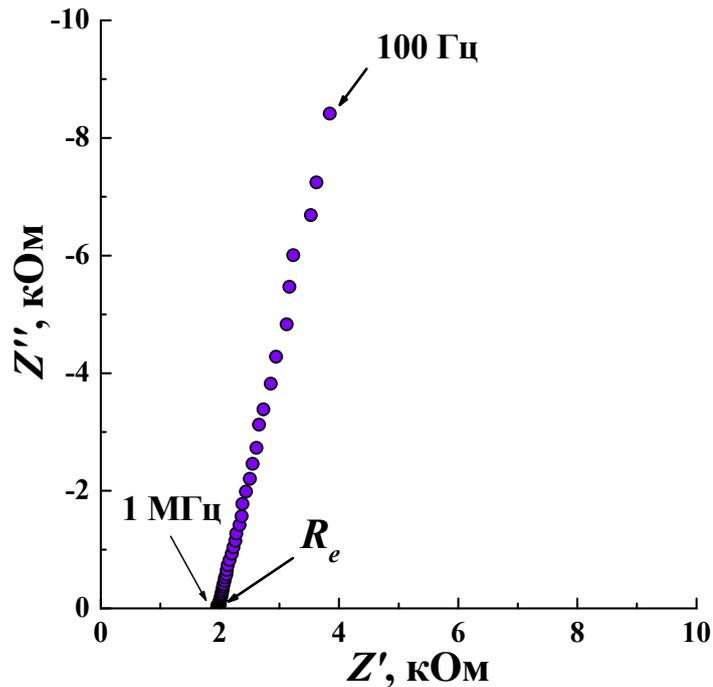


Рисунок 30 – Типичный годограф импеданса при 10 °С для образца Нафион- Li^+ , выдержанного в ПК.

Температурные зависимости ионной проводимости образцов мембран, пластифицированных ДМФА, ДМСО и ЭК представлены на рисунке 31. Из рисунка видно, что наилучшими транспортными свойствами обладает образец, пластифицированный ДМФА, проводимость которого в изученном интервале температур плавно и монотонно возрастает, укладываясь в пределы $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$ См/см. Такие величины проводимости полимерного электролита являются достаточными для практического использования в литиевых электрохимических системах. Высокая электропроводность образца Нафион- Li^+ в ДМФА, вероятно, обусловлена сочетанием умеренной диэлектрической проницаемости и низкой динамической вязкости растворителя. Отсутствие скачков проводимости обусловлено отсутствием фазовых переходов в полимерном электролите и связано с низкой температурой плавления ДМФА ($t_{\text{пл}} = -60$ °С). Температурная зависимость проводимости плёнки Нафион- Li^+ , пластифицированной ДМФА, в интервале от -60 до +30 °С подчиняется уравнению Аррениуса; энергия активации проводимости составляет около 0.155 ± 0.004 эВ, что близко к энергии активации протонной проводимости в полимерных мембранах. Выше +30 °С на зависимости наблюдается излом и снижение энергии активации проводимости. Эффективный транспорт ионов лития обеспечен на-

личием развитой сетки транспортных каналов в перфторированной мембране благодаря высокому содержанию растворителя ($W = 150\%$).

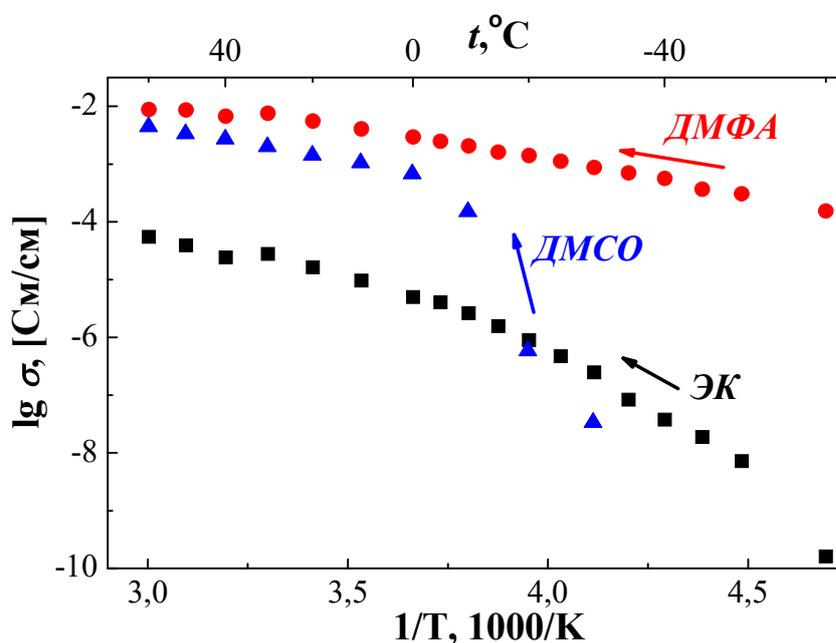


Рисунок 31 – Температурные зависимости ионной проводимости образцов Наф-он- Li^+ , выдержанных в различных растворителях: ЭК (1), ДМСО (2), ДМФА (3).

Немного другая картина наблюдается для температурной зависимости литий-ионной проводимости в случае использования ДМСО в качестве пластификатора. В области положительных температур образец обладает высокой проводимостью ($\sim 10^{-3}$ См/см), хотя и несколько уступает образцу с ДМФА. При температуре ниже $0^{\circ}C$ проводимость резко падает. Излом на температурной зависимости проводимости указывает на фазовый переход в полимерном электролите, который, скорее всего, связан с переходом пластификатора из жидкого состояния в твёрдое. Заметное отличие температуры излома на кривой от температуры плавления растворителя (практически на $20^{\circ}C$), а также форма температурной зависимости проводимости (излом, а не характерный для фазовых переходов первого рода разрыв) позволяют предположить, что при отрицательных температурах пластификатор присутствует в матрице в стеклообразном состоянии. Достигнутая в мембранах, пластифицированных ДМСО, величина проводимости при положительных температурах достаточна для их использования в качестве электролита в литиевых электрохимических системах. Расширение рабочего диапазона температур требует снижения температуры фазового перехода.

Различие в проводимости образца Нафион- Li^+ , выдержанного в ЭК, с образцом, набухшим в ДМФА, составляет несколько порядков, несмотря на высокое значение диэлектрической проницаемости пластификатора. Это связано, скорее всего, с низкой степенью набухания полимерной матрицы в ЭК и его высокой вязкостью. Температурная зависимость проводимости этого образца, в отличие от мембран, пластифицированных ДМСО и ДМФА, имеет форму дуги, что обычно указывает на подчинение ионного переноса уравнению Фогеля-Таммана-Фульчера.

Для образцов Нафион- Li^+ , пластифицированных ДМФА и ДМСО, проводимость которых достигает практически значимых величин порядка 10^{-3} См/см, были выполнены измерения диапазона электрохимической стабильности методом циклической вольтамперометрии (см. раздел 2.2.4). Исследование показало, что электролит, содержащий ДМСО, стабилен в широком диапазоне потенциалов (до ~ 5 В отн. Li/Li^+) (рисунок 32, а).

Для мембраны, пластифицированной ДМФА, было обнаружено химическое взаимодействие с литиевым электродом (рис. 32, б). Поэтому противозлектрод (он же электрод сравнения) в измерительной ячейке был заменён на другой обратимый по ионам лития материал со стабильным потенциалом относительно Li/Li^+ – фосфат железа-лития LiFePO_4 . Это позволило установить катодный предел стабильности, определяемый началом восстановления ДМФА и составляющий более -1.5 В (~ 2 В отн. Li/Li^+), что ограничивает его практическое применение.

Таким образом, наилучшие значения ионной проводимости получены для образца, выдержанного в ДМФА, однако низкая электрохимическая стабильность ограничивает практическое применение таких электролитов. Поэтому был сделан выбор в пользу ДМСО, обеспечивающего хорошие транспортные свойства мембран Нафион- Li^+ при положительных температурах и широкий диапазон электрохимической стабильности (≥ 4 В отн. Li/Li^+).

Дальнейшие исследования мембран в солевых формах проводились с использованием ДМСО в качестве пластификатора.

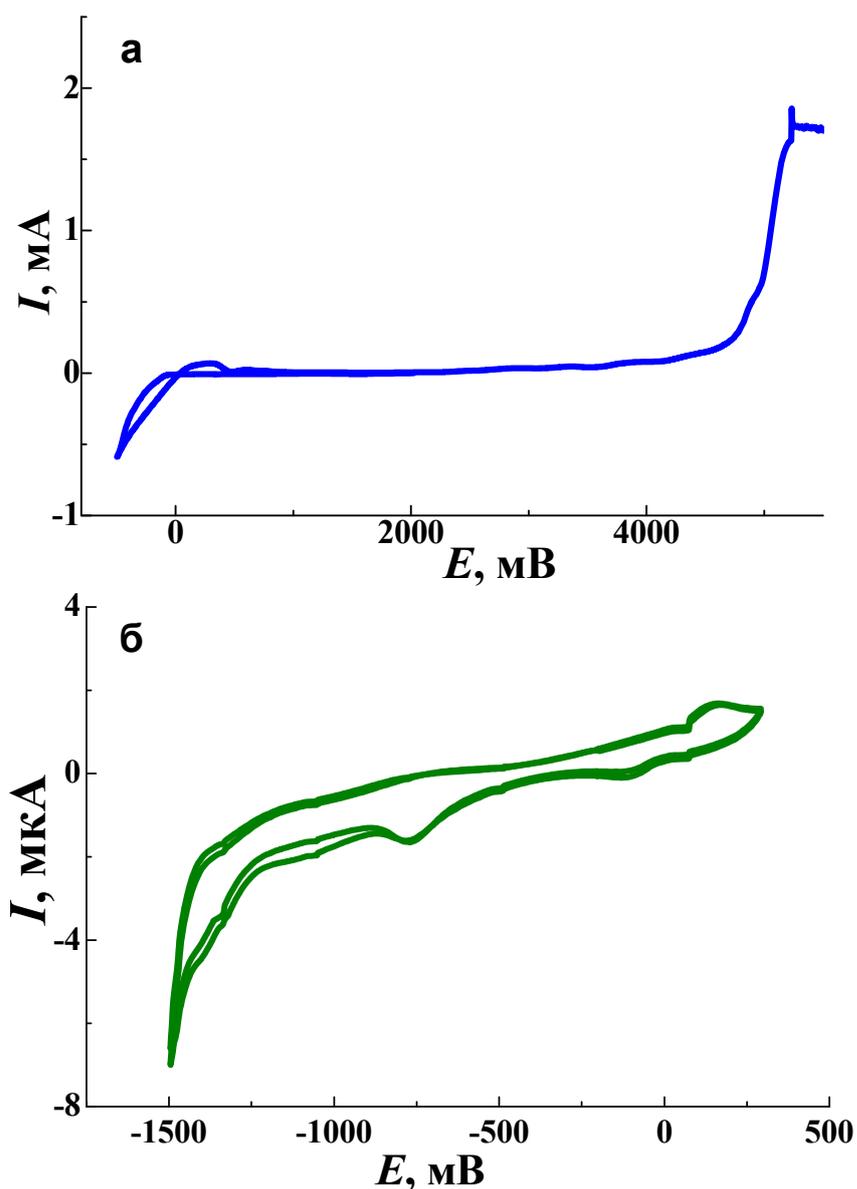


Рисунок 32 – Циклические вольтамперограммы для образцов Нафцион- Li^+ , набухших в (а) - ДМСО (отн. Li/Li^+ , 25 °С) и (б) - ДМФА (отн. LiFePO_4 , 25 °С, 2 и 3 циклы).

3.2 Мембрана Нафцион- Li^+ , предельно насыщенная ДМСО

Поскольку мембрана Нафцион- Li^+ , предельно насыщенная ДМСО при комнатной температуре, продемонстрировала хорошие электрохимические характеристики в области положительных температур, то представляется целесообразным исследовать её физико-химические свойства.

Согласно данным синхронного термического анализа (рисунок 33), испарение ДМСО из плёнки Нафцион- Li^+ в потоке аргона начинается при температуре выше 50 °С и

сопровождается эндотермическим эффектом в широком диапазоне температур от 50 до 150 °С с размазанным максимумом вблизи 75 °С и чётким максимумом при 145 °С. Первый слабый пик обусловлен, скорее всего, постепенным испарением свободного ДМСО из плёнки полимерного электролита. Второй эндотермический эффект может быть связан с десольватацией катионов лития и испарением освободившихся в результате этого молекул ДМСО. Суммарная убыль массы отвечает испарению 52.4% от первоначального количества ДМСО в плёнке.

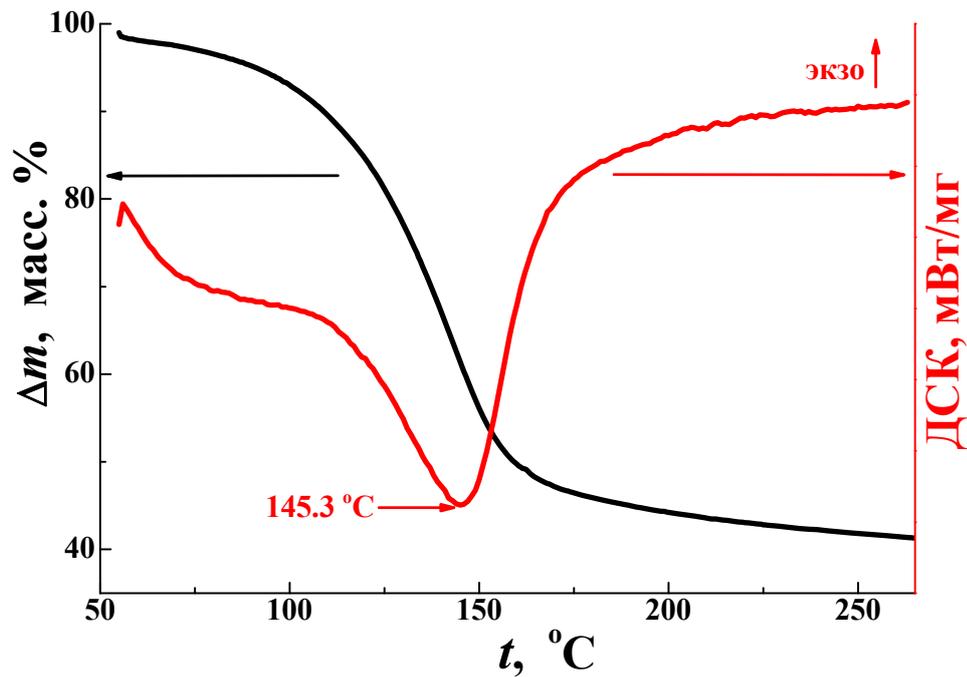


Рисунок 33 – Кривые ТГ и ДСК для мембраны Нафион-Li⁺, предельно насыщенной ДМСО.

Поведение мембраны Нафион-Li⁺ при температурах ниже комнатной изучали методом дифференциального термического анализа; исследуемый образец плёнки был помещён в герметичный контейнер. Перед измерениями образец быстро охлаждали до -70 °С и термостатировали в течение 30 мин, после чего проводили измерения в режиме нагрева и последующего охлаждения со скоростью 10 °С/мин. Результаты измерений представлены на рисунке 34. Можно видеть, что кривые ДСК имеют вид, типичный для стёкол. На кривой нагрева обнаруживается широкий эффект стеклования в области от -35 до -20 °С; сразу после расстекловывания на кривой ДСК присутствует небольшой экзотермический эффект в области от -20 до -10 °С, связанный с кристаллизацией свободного ДМСО выше температуры релаксационного перехода, а далее имеет место эндо-

термический эффект с максимумом при $+3\text{ }^{\circ}\text{C}$, обусловленный плавлением кристаллического ДМСО. На кривой охлаждения присутствует единственный экзотермический эффект с максимумом вблизи $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, отвечающий кристаллизации свободного растворителя (пластификатора), и слабо выраженный эффект стеклования вблизи -27 . Таким образом, данные ДСК подтверждают высказанное выше (раздел 3.1) предположение о застекловывании ДМСО в порах мембраны Нафион- Li^+ .

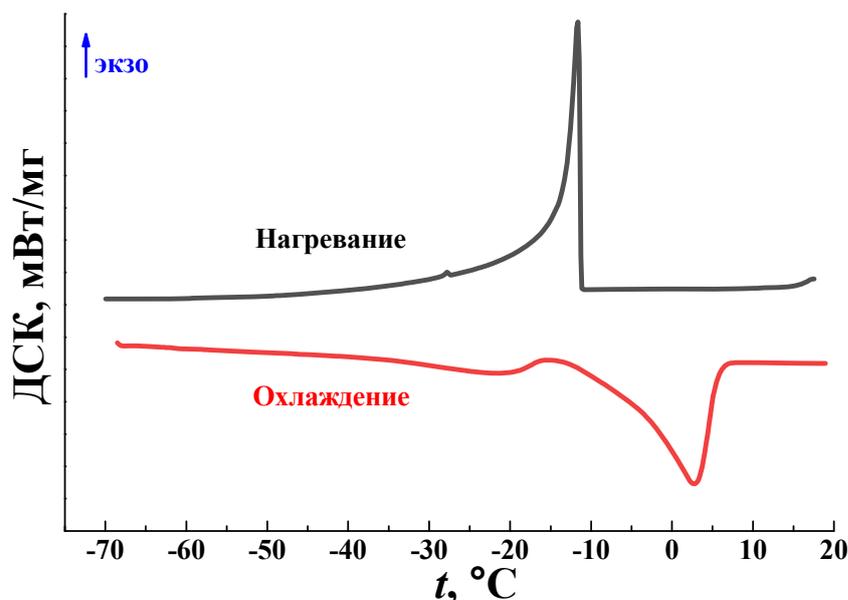


Рисунок 34 – ДСК полностью насыщенных образцов Нафион- Li^+ /ДМСО в низкотемпературной области.

Стоит отметить, что удельная теплота плавления ДМСО в предельно насыщенной этим растворителем плёнке Нафион- Li^+ , рассчитанная из величины эндотермического эффекта на кривой нагрева, оказалась ниже, чем соответствующая величина для чистого ДМСО – 43 Дж/г (для мембраны) и 184 Дж/г (для растворителя ДМСО) [200]. Низкое значение теплоты плавления, скорее всего, связано с тем, что часть молекул ДМСО существует в плёнке не в свободном виде, а в связанном состоянии (т.к. участвует в сольватации катионов лития) и не способна кристаллизоваться.

Заметное (на $\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$) снижение температуры плавления свободного растворителя, содержащегося в объеме полимерной матрицы, вероятнее всего, связано как с присутствием второй фазы полиэлектролита (солевой эффект), так и с капиллярным эффектом (как известно [153, 154, 164, 201], размер пор в мембранах типа Нафион составляет единицы нм).

Для того, чтобы установить состояние молекул растворителя в плёнке Нафион- Li^+ /ДМСО, использовали метод ИК спектроскопии с Фурье-преобразованием. В связи с большой толщиной мембраны съёмку спектров вели методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Обзорный ИК-спектр образца Нафион- Li^+ /ДМСО представлен на рисунке 35.

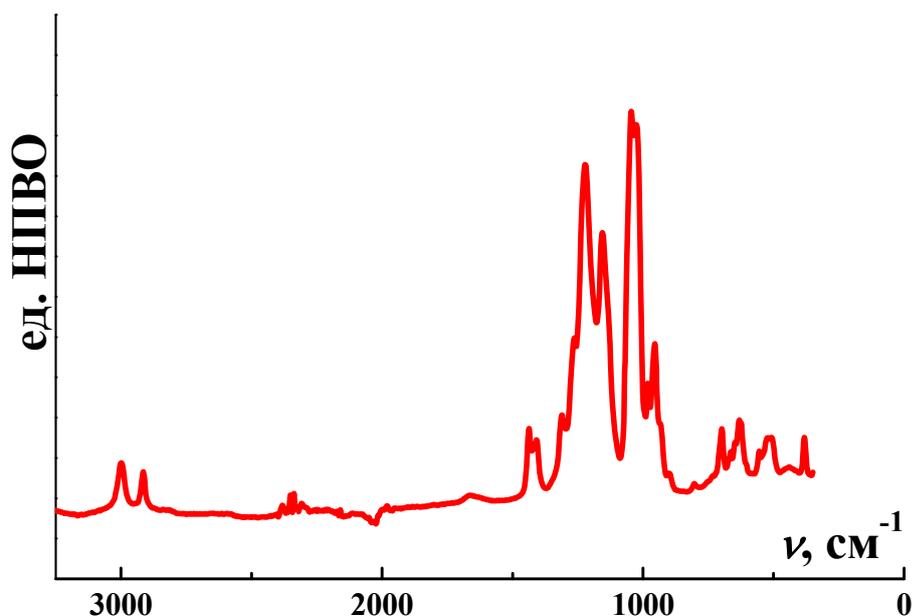


Рисунок 35 – Обзорный ИК-спектр образца Нафион- Li^+ , предельно насыщенного ДМСО.

Основные различия между образцом Нафион- Li^+ /ДМСО, сухой мембраной Нафион- Li^+ и индивидуальным растворителем видны только в длинноволновой области спектра ($400\text{--}450\text{ см}^{-1}$ и $50\text{--}300\text{ см}^{-1}$), где расположены полосы валентных колебаний металл-кислород, а также полосы межмолекулярных взаимодействий (рисунок 36).

Частотный диапазон колебаний растяжения CF и SO ($1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) несколько отличается (рисунок 35). Полосы ион-молекулярных взаимодействий и межмолекулярных взаимодействий легко обнаруживаются при изучении длинноволнового спектрального диапазона $50\text{--}500\text{ см}^{-1}$

Часть молекул ДМСО координирована ионом лития. При 440 см^{-1} наблюдается сигнал, который относится к связи Li-O. У сухой мембраны Нафион- Li^+ и индивидуального жидкого ДМСО такой полосы нет.

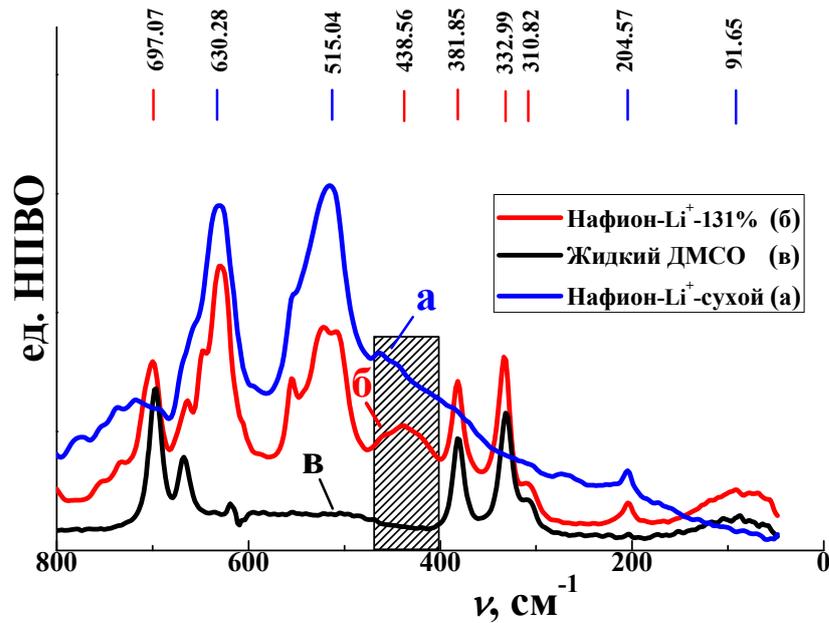


Рисунок 36 – Длинноволновая область ИК-спектров образца Нафион- Li^+ , предельно насыщенного ДМСО, и отдельных компонентов.

3.3 Физико-химические свойства мембран Нафион- Li^+ /ДМСО с различным содержанием пластификатора

Для исследования влияния содержания пластификатора на транспортные и другие физико-химические свойства мембраны Нафион- Li^+ , были получены образцы электролита с содержанием пластификатора меньше предельного.

Исследования фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что по мере уменьшения содержания ДМСО в мембране на кривых нагрева наблюдается уменьшение теплового эффекта плавления свободного ДМСО вплоть до его полного исчезновения при содержании пластификатора менее 63 масс. % ($n = 8.9$) при одновременном сдвиге температуры плавления в сторону отрицательных значений по мере уменьшения степени набухания W (рисунке 37, а). При этом для образцов с содержанием пластификатора выше 63 масс. % сохраняется типичная для стёкол форма кривых ДСК в режиме нагрева. Постепенное исчезновение эффекта плавления указывает на снижение содержания свободного растворителя, способного кристаллизоваться, а сдвиг температуры плавления в сторону отрицательных температур – на постепенное изменение соотношения между свободными и координированными катионом лития молекулами растворителя. Интересно, что в цикле охлаждения (рисунке 37б) замерзание ДМСО наблюдается только в образцах, содержащих более 87 масс. % (n

= 12.3). Такое расхождение между циклами нагрева и охлаждения может быть связано с застекловыванием пластификатора при охлаждении в условиях эксперимента.

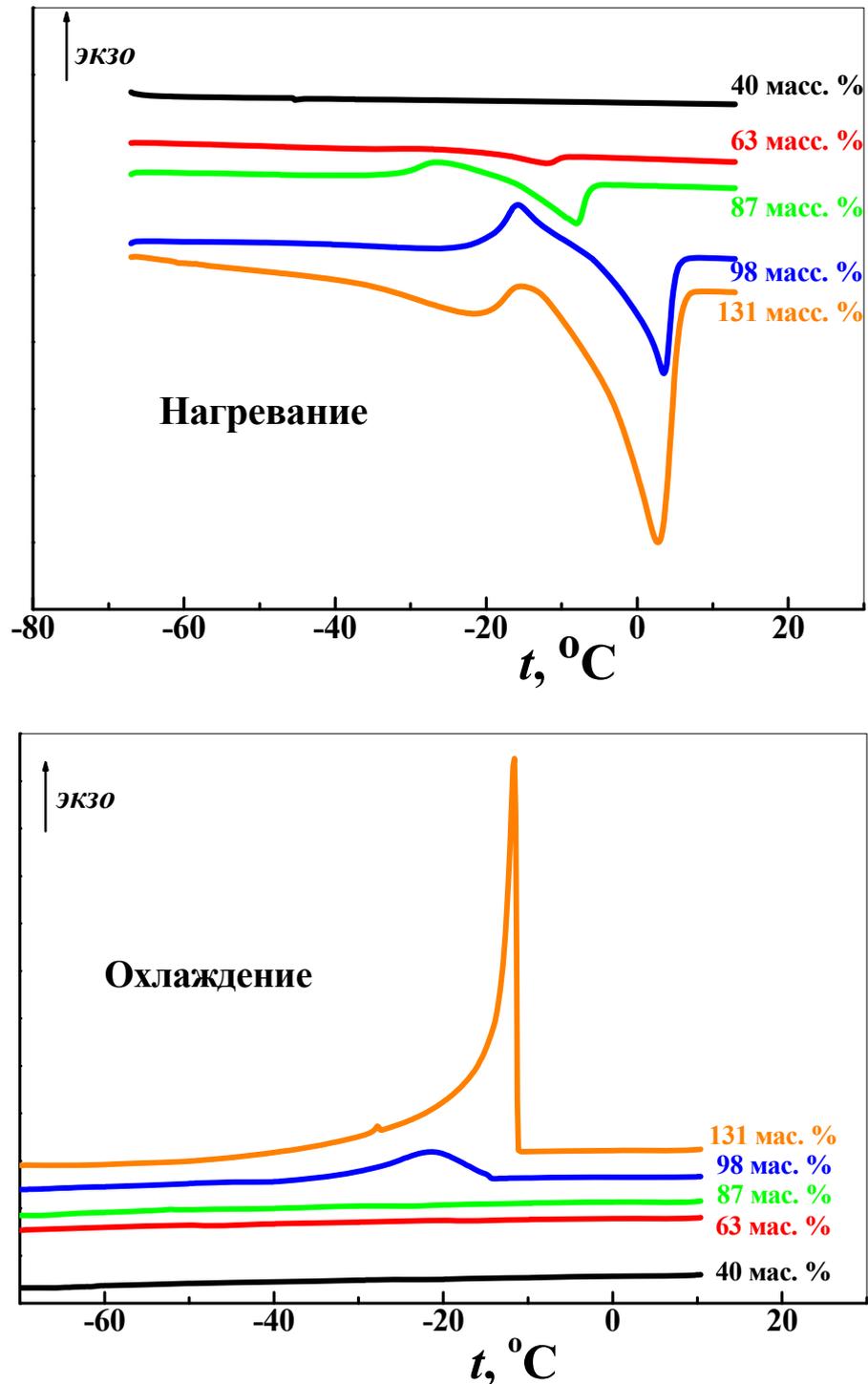


Рисунок 37 – Кривые ДСК для образцов Нафион- Li^+ /ДМСО с разным содержанием пластификатора.

Результаты исследований плёнок Нафион- Li^+ /ДМСО с разным содержанием пластификатора методом ДСК суммированы в таблице 10.

Таблица 10 – Степень набухания (W), число молекул растворителя в расчёте на один катион лития n и данные ДСК для мембран Нафион- Li^+ / ДМСО с разным содержанием пластификатора.

W , масс. %	n	Нагрев			Охлаждение		
		T , °С	ΔH		T , °С	ΔH	
			Дж/г _{мемб}	Дж/г _{ДМСО}		Дж/г _{мемб}	Дж/г _{ДМСО}
131	18.4	+2.7	24.5	43.0	-11.6	-34.53	60.8
		-15.4	-2.32	–			
98	13.7	+3.6	9.1	18.4	-21.6	-7.0	14.4
		-15.4	-5.1	–			
87	12.3	-8.1	3.4	7.3	–	–	–
		-26.4	-2.1	–			

3.4 ИК спектроскопическое исследование межчастичных взаимодействий в мембранах Нафион- Li^+ /ДМСО с разным содержанием пластификатора

Метод ИК-спектроскопии применялся для получения информации о состоянии молекул ДМСО в мембранах Нафион- Li^+ /ДМСО с разным содержанием пластификатора. Предварительные опыты указывали на необходимость изучения системы Нафион- Li^+ /ДМСО в предельно широком диапазоне концентраций, поэтому в дополнение к приведённым в таблице 8 составам были приготовлены плёнки с меньшими степенями набухания и отношением $\text{ДМСО}/\text{Li} = n$, равным 1.5, 2.6 и 4.2. Всего было изучено 8 составов.

На рисунке 38 представлены типичные обзорные спектры для трех образцов из восьми исследованных в настоящей работе. В составе этих трех образцов ДМСО содержится в количествах $n = 1.5, 5.5$ и 18.4 . Спектральные кривые искусственно смещены одна относительно другой по оси ординат во избежание взаимного наложения контуров. Сравнивая эти спектры с ИК-спектрами поглощения Нафион- H^+ [202] и Нафион- Li^+ [203], можно обнаружить множество однотипных деталей.

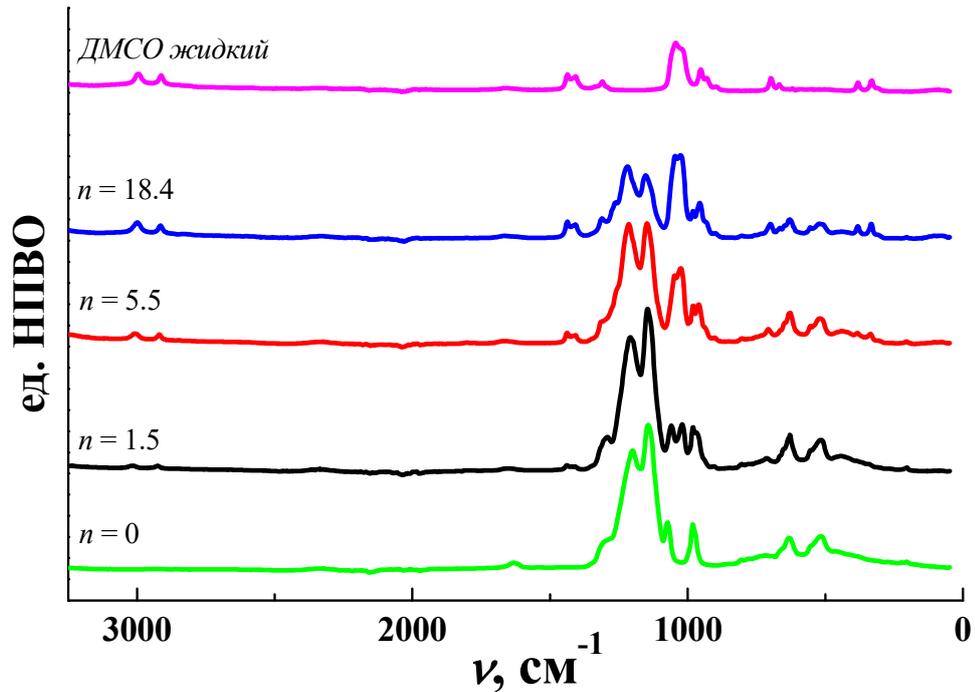


Рисунок 38 – Обзорные спектры ИК НПВО для образцов Нафion-Li⁺/ДМСО с разным содержанием пластификатора и индивидуального ДМСО.

Результаты спектрального анализа показали, в частности, что исходные образцы Нафion-Li⁺ и ДМСО, а также образцы мембран Нафion-Li⁺/ДМСО содержат остаточные следы влаги. Слабые полосы $\nu(\text{OH})$ и $\delta(\text{HOH})$ абсорбированной воды обнаруживаются у всех без исключения образцов – при 3420 см^{-1} и $1658\text{--}1668 \text{ см}^{-1}$ соответственно. С увеличением содержания ДМСО в образцах Нафion-Li⁺/ДМСО интенсивность таких полос несколько возрастает, о чем, в частности, свидетельствуют спектры, изображенные на рисунке 38. Согласно калибровочным данным, содержание воды составляло около 0.3 и 0.6 молекул на сульфогруппу, однако её присутствие в таких незначительных количествах не оказывало влияния на анализируемые полосы.

Присутствие ДМСО в Нафion-Li⁺/ДМСО обнаруживается по характерному для молекулы данного растворителя набору колебательных частот. Этот набор, однако, не является жестко фиксированным, а зависит от количества растворителя в образце лишь качественно. Усредненные по всем образцам значения для разных типов колебательных частот ДМСО равны $333, 704, 1024\text{--}1045, 1312, 1407, 1438, 2918$ и 3003 см^{-1} . Близкие значения были получены в работе [204], посвященной исследованию растворов LiClO₄ в ДМСО методом ИК спектроскопии поглощения.

Точные значения частоты зависят от количества ДМСО в Нафийон- Li^+ . Рост содержания ДМСО сопровождается систематическим понижением частот. Известно, что метильная группа не отличается склонностью к образованию водородных связей. Между тем, именно на примере спектра метильной группы четко прослеживается влияние окружения ближнего порядка. Рисунок 39 демонстрирует концентрационную зависимость частот валентного симметричного и антисимметричного колебаний CH_3 . Сдвиги, правда, невелики, в частности, при увеличении n от 1.5 до 18.4 частоты колебаний $\nu_s(\text{CH}_3)$ и $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ уменьшаются с 2925 и 3015 до 2915 и 2999 cm^{-1} , соответственно. К этому следует добавить, что с концентрацией ДМСО меняется также отношение интенсивностей полос $\nu_s(\text{CH}_3)$ и $\nu_{as}(\text{CH}_3)$.

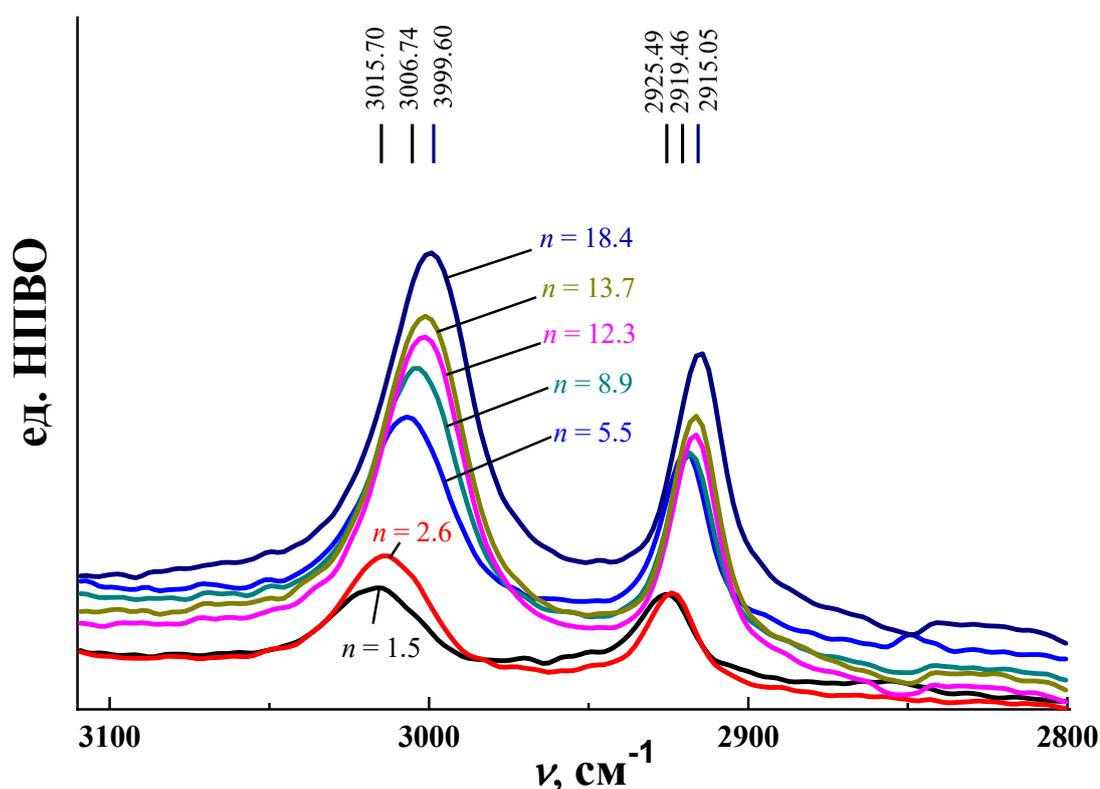


Рисунок 39 – Контуры полос $\nu(\text{CH})$ в спектрах ИК НМВО образцов Нафийон- Li^+ /ДМСО.

Наблюдаемую концентрационную зависимость можно объяснить только влиянием на молекулу ДМСО окружения ближнего порядка, которое меняется при переходе от одного образца к другому. Вероятны следующие причины изменения значений частоты и вероятности колебательных переходов CH : электростатические взаимодействия с Li^+ и ассоциативные взаимодействия между молекулами ДМСО.

Рисунок 40 позволяет проследить за концентрационной зависимостью частоты валентного колебания связи CS молекулы ДМСО. Максимум полосы $\nu(\text{CS})$ у мембраны с $n = 1.5$ обнаруживается при 714 см^{-1} . С увеличением n он смещается к низким частотам. Его позиция в спектре мембраны с $n = 18.4$ отвечает частоте 699 см^{-1} . Зависимость частоты от n , как показывает этот же рисунок, прослеживается также и в некоторых других случаях.

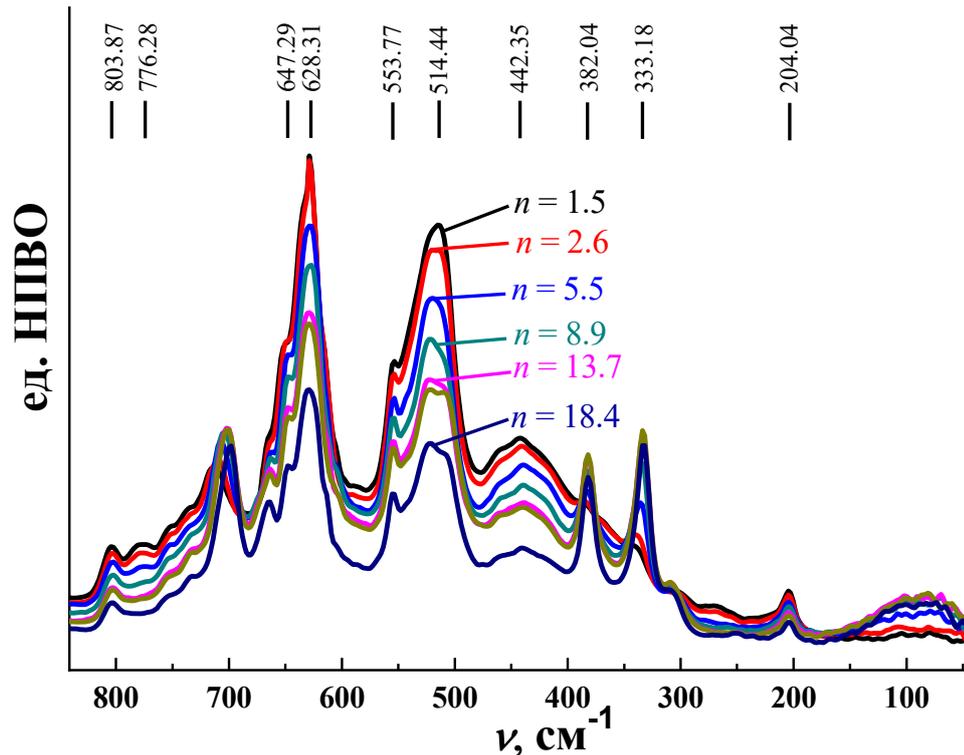


Рисунок 40 – Контуры полос $\nu(\text{CS})$, $\delta(\text{SO}_3) \leftrightarrow \delta(\text{CCF})$, $\delta(\text{CCF})$, $\nu(\text{LiO})$, $\delta(\text{CSO})$ и $\chi(\text{CCF})$, а также полосы молекулярных диполь – дипольных взаимодействий в спектрах ИК НПВО образцов Нафион- Li^+ /ДМСО.

Между тем, изучение зависимости от n частоты валентного колебания связи SO молекулы ДМСО показало, что она сложнее аналогичной зависимости частоты колебания CH или же CS (рисунки 41, 42). В частности, значению $n = 1.5$ отвечает узкий синглет $\nu(\text{SO}) 1021 \text{ см}^{-1}$, а $n = 18.4$ – дублет $\nu(\text{SO}) 1024, 1045 \text{ см}^{-1}$. Целесообразно сравнить эти данные с данными спектроскопии ИК поглощения для жидкой фазы ДМСО.

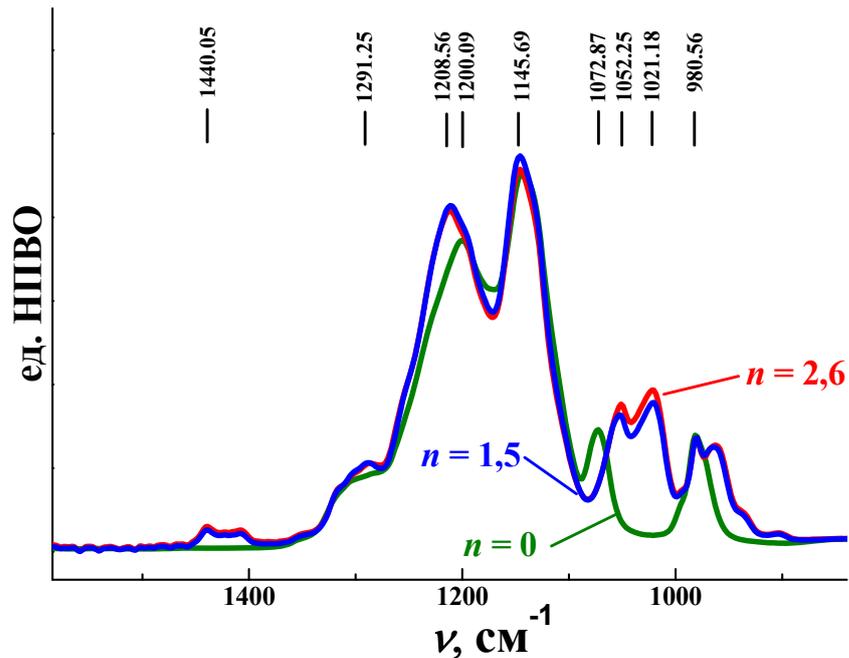


Рисунок 41 – Контуры полос $\nu(\text{CF})$, $\nu(\text{SO})$ и $\nu(\text{CO})$ в спектрах ИК НПВО непластифицированной мембраны Нафион- Li^+ и мембраны, минимально пластифицированной ДМСО.

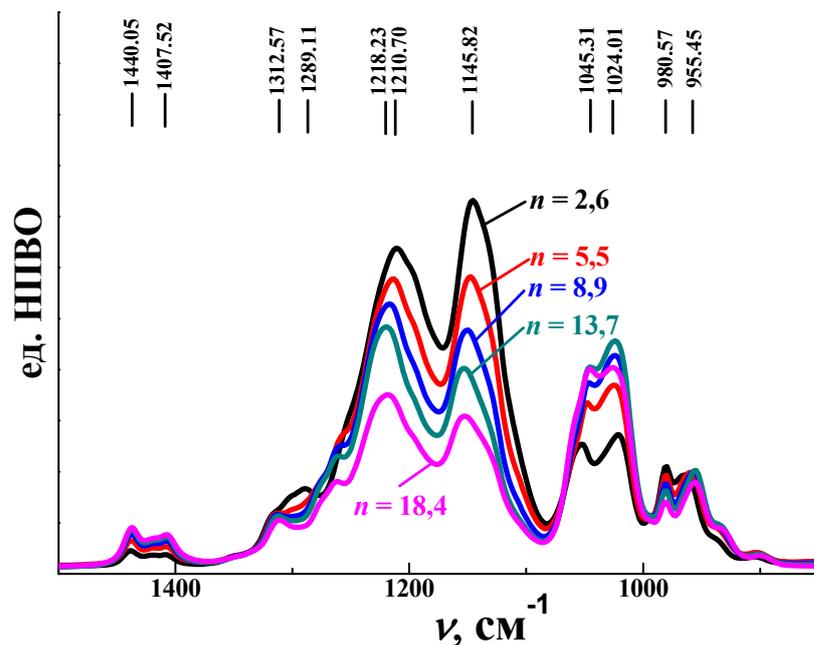


Рисунок 42 – Контуры полос $\nu(\text{CF})$, $\nu(\text{SO})$ и $\nu(\text{CO})$ в спектрах ИК НПВО образцов Нафион- Li^+ /ДМСО.

Сравнение данных спектроскопии НПВО для мембран и жидкой фазы ДМСО показывает, что дублет сближается при $n = 18.4$ с триплетом $\nu(\text{SO})$ жидкой фазы в заметной степени по ряду параметров (по частоте в максимуме, интенсивности, большой ширине, степени асимметрии). Сближение указывает на возможность образования ассоциа-

тов молекул ДМСО в мембране. Синглет при $n = 1.5$ по всем параметрам резко отличается от триплета $\nu(\text{SO})$. Вероятная причина - отсутствие молекулярной ассоциации за счет включения молекул ДМСО в состав внутренней координационной сферы иона лития и образования комплексного иона $[\text{Li}(\text{ДМСО})_n]^+$. Следует отметить, что синглет разрешается не только при малых, но также и при больших значениях n . При $n = 18.4$ он представлен одним из двух максимумов на широком контуре огибающей кривой $\nu(\text{SO})$. Тогда как второй максимум на этом же контуре возникает благодаря взаимному наложению узкой полосы $\nu(\text{SO}_3)$ Нафiona и более широкой полосы $\nu(\text{SO})$ молекулярных ассоциатов. Позиция первого из них отвечает частоте 1024 см^{-1} , а второго - 1045 см^{-1} (рисунок 42). Падение частоты до 1021 см^{-1} вызвано поляризацией группы $\text{S}=\text{O}$ ионом лития в процессе координации ДМСО. С этой точки зрения, поведение молекулы ДМСО в мембранах аналогично поведению ее в растворах перхлората лития. В [204] было найдено, что частота $\nu(\text{SO})$ уменьшается от исходного значения 1030 см^{-1} до 1007 см^{-1} при переходе от низких концентраций к высоким концентрациям LiClO_4 в ДМСО. Координация ДМСО ионом Li^+ в растворе, следовательно, вызывает сдвиг частоты $\Delta\nu \sim 23 \text{ см}^{-1}$. Равного порядка величины сдвиг частоты $\nu(\text{SO})$, а именно $\Delta\nu = 19 \text{ см}^{-1}$, наблюдается в спектрах ИК НПВО при переходе от жидкости ДМСО к мембране с $n = 1.5$, где, как можно думать, практически все молекулы координируются ионом Li^+ через образование связи $\text{Li}^+ \dots \text{O}$.

Наглядное представление о степени влияния различных состояний молекулы ДМСО на формирование рельефа ее собственной полосы $\nu(\text{SO})$ дают проделанные модельные расчеты. Спектр мембраны ($n = 0, 1.5, 2.6, 4.2$) суммировали с умноженным на произвольный коэффициент (0.1, 0.2, 0.3 и т.д.) спектром жидкой фазы ДМСО. В итоге получили семейство кривых, симулирующих форму реального контура полосы $\nu(\text{SO})$ для области средних и высоких концентраций растворителя. Выяснилось, что спектральные контуры полосы $\nu(\text{SO})$ наилучшим образом воспроизводятся при выборе экспериментального значения $n = 4.2$ (рисунок Рисунок 43а). Минимум расхождений между расчетными и экспериментальными данными обнаруживается также при выборе значения $n = 2.6$ (рисунок Рисунок 43б). Однако при выборе $n = 1.5$ и 0 расхождения становятся недопустимо большими (рисунок 43в, г). Итоговый результат может рассматриваться как указание на то, что при благоприятных условиях молекулы ДМСО действительно образуют между собой ассоциаты, как и в жидкой фазе. Наиболее благоприят-

ные условия возникают, когда у катиона лития (координационное число – 4) исчезают свободные вакансии. Продукты ассоциации молекул ДМСО размещаются, предположительно, в каналах мембраны.

При изучении длинноволновой области спектров ИК НПВО были найдены аналитические полосы для каждой из двух молекул ДМСО.

Существование координированных ионом Li^+ молекул ДМСО подтверждается непосредственно идентификацией полосы валентных колебаний литий–кислород. Соответствующая полоса имеет широкий асимметричный контур, и ее максимум отвечает частоте 442 см^{-1} при $n = 1.5$ (рисунок 40). С увеличением n частота колебания $\nu(\text{LiO})$ уменьшается до 439 см^{-1} . Форма контура $\nu(\text{LiO})$ практически не зависит от n . Возможны два объяснения: либо распределение молекул ДМСО между ионами лития является статистически неоднородным при малых значениях n , или же координационный полиэдр LiO_4 имеет низкую симметрию при средних и больших значениях n , вследствие чего снимается вырождение колебательных уровней. Отметим, что при изучении растворов LiClO_4 в ДМСО методом ИК спектроскопии поглощения ранее уже была найдена в длинноволновой области полоса аналогичного происхождения с таким же широким и асимметричным контуром - ее максимум сдвигается к высоким частотам под влиянием изотопзамещения ${}^7\text{Li} - {}^6\text{Li}: 440 \rightarrow 468 \text{ см}^{-1}$ [205].

Крылья полосы $\nu(\text{LiO})$ у мембран экранированы вследствие наложения полос различного происхождения. Со стороны низких частот при $n > 0$ разрешается триплет $306, 333, 382 \text{ см}^{-1}$. В соответствии с отнесением [204] он должен принадлежать трем типам деформационных колебаний молекулы ДМСО: очень слабая полоса при 306 см^{-1} относится к $\delta(\text{CSC})$, а две другие – к плоскостному и внеплоскостному колебаниям $\delta(\text{CSO})$. Со стороны высоких частот находится триплет $\delta(\text{CCF})$ с $514, 522, 554 \text{ см}^{-1}$ средней интенсивности. Два максимума ($522, 554 \text{ см}^{-1}$) у триплета разрешаются недостаточно.

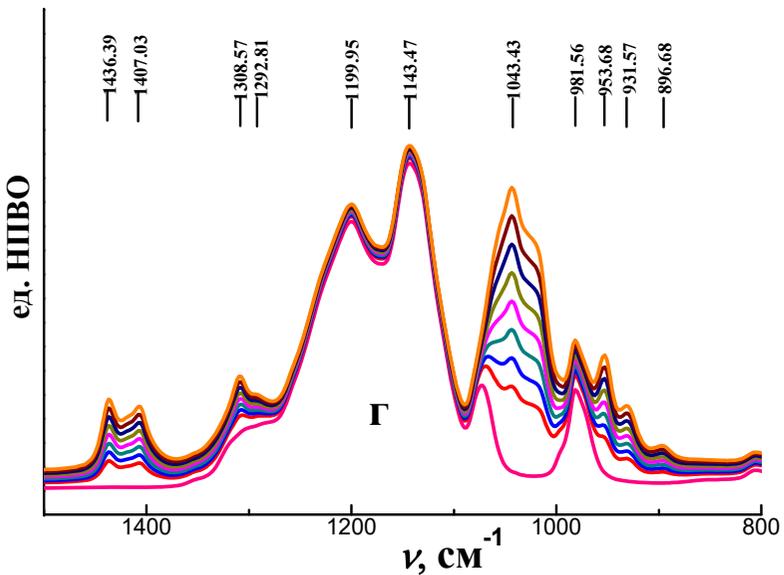
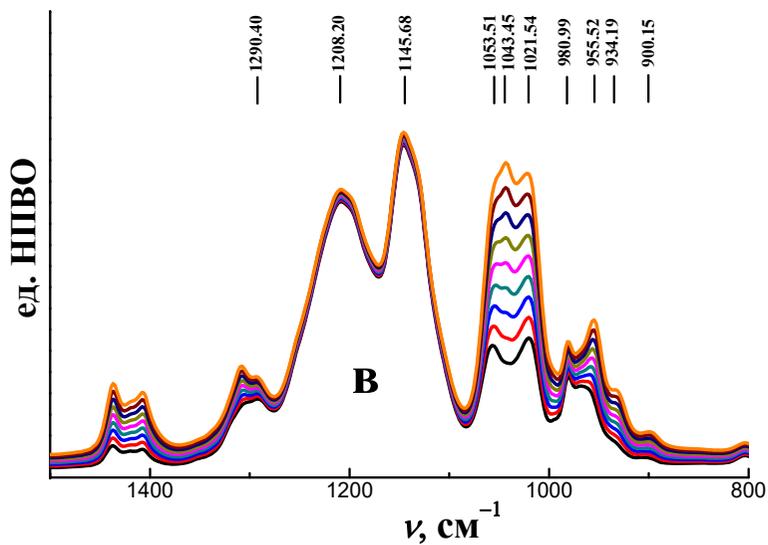
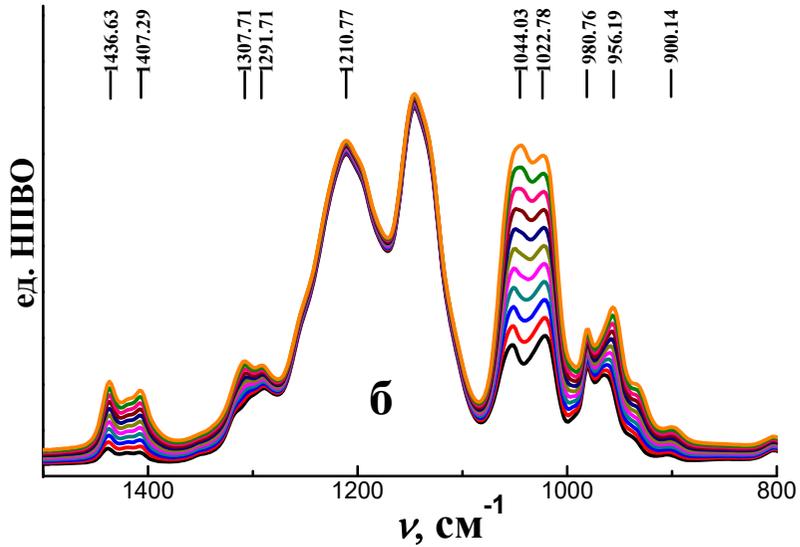
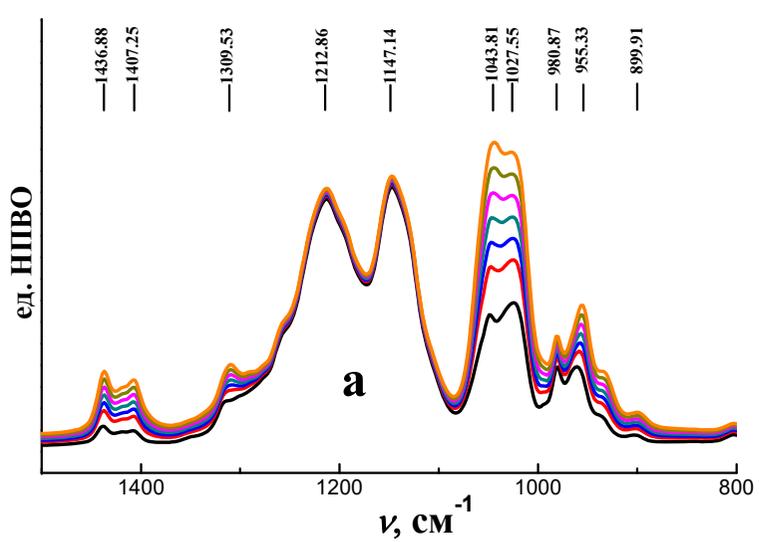
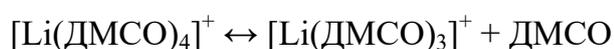


Рисунок 43 – Контуры $\nu(\text{SO})$, рассчитанные посредством сложения спектров мембраны ($n = 4.2$) и жидкой фазы ДМСО: $n = 4.2$ (а), 2.6 (б), 1.5 (в) и 0 (г).

Существование ассоциированных молекул ДМСО подтверждается непосредственно определением широкой полосы с максимумом $90 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ при изучении спектров ИК НПВО жидкой фазы ДМСО и при изучении спектров ИК НПВО мембран с $n > 4$. Интенсивность ее с увеличением n растет. В то время как у мембран с $n < 4$ она практически исчезает (рисунок 40). Условия, при которых эта полоса появляется и исчезает в пограничной области длинноволнового диапазона, дают основания связать ее происхождение с диполь – дипольными взаимодействиями молекул. Исчезновение полосы при $n < 4$ означает, что в этом случае влияние Li^+ распространяется на все молекулы. Связывание катионом молекул ДМСО приводит к разрыву межмолекулярных связей.

Таким образом, в мембранах присутствуют всего два вида молекул ДМСО – внутрисферные и внешнесферные. Внутрисферное размещение способствует изоляции, а внешнесферное - самоассоциации. Заполнение всех внутрисферных вакансий завершается образованием $[\text{Li}(\text{ДМСО})_4]^+$. Между двумя видами молекул устанавливается равновесие. Степень смещения равновесия в ту или иную сторону зависит от n . Результаты изучения длинноволнового диапазона указывают на возможность частичной диссоциации комплексного иона в случае $n = 4$ по схеме:



Процессы растворения ДМСО в мембране и адсорбции воды в цеолите [206] только на первый взгляд могут показаться разнородными явлениями. В то время как результаты спектроскопических исследований свидетельствуют об аналогии. Действительно, состояние молекул зависит от степени заполнения имеющихся каналов и полостей в мембране и цеолите. Если степень заполнения мала, то молекулы, будь то ДМСО или же H_2O , предпочитают изолированное состояние, а если велика, то между ними возникают ассоциативные взаимодействия, подобные ассоциативным взаимодействиям в жидкой фазе. Разница между этими явлениями в действительности существует, разумеется (структура мембраны в процессе адсорбции меняется в известных пределах, а структура цеолита - нет), но для дальнейшего обсуждения последнее обстоятельство принципиального значения не имеет.

Структурная зависимость цепей полимерной матрицы от n подтверждается сдвигами колебательных частот. Сдвиги к высоким частотам наиболее велики у интенсив-

ных полос валентных колебаний связей CF с максимумами при 1145 и 1218 см^{-1} (рисунок Рисунок 43). Менее заметны они у средней интенсивности полос деформационных колебаний связей CF с максимумами при 628 и 647 см^{-1} и тем более у слабых полос деформационных колебаний связей CF с максимумами при 514, 522 и 554 см^{-1} (рисунок 41). Зависимость от n частоты в максимуме 204 см^{-1} очень слабой полосы, принадлежащей, вероятно, крутильному колебанию связи CF, ничтожно мала (рисунок 41).

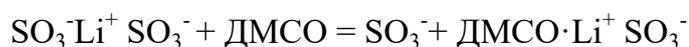
С увеличением n интенсивность всех полос полимерной матрицы уменьшается, хотя и в разной степени. Как следствие, одна из двух полос $\nu(\text{CF})$ заметно превосходит другую по интенсивности при малых значениях n , но уступает ей при больших значениях n (рисунок Рисунок 43)

Спектры ИК НПВО при изучении области частот 50–4000 см^{-1} показывают, в частности, что колебательный спектр фторуглеродных связей мембраны очень близок к спектру фторуглеродных связей тефлона: тефлон (Нафион), см^{-1} – 1199 (1218), 1143 (1145), 638 (647), 625 (628), 553 (554), 507 (522), – (514), 202 (204). Методом исключений две полосы средней интенсивности, отсутствующих в тефлоне, были отнесены к валентным колебаниям связей C–O. Максимум одной из них отвечает частоте 960 см^{-1} , а другой – частоте 980 см^{-1} при $n = 1.5$. Первый весьма заметно сдвигается к низким частотам с увеличением n , в то время как позиция второго от величины n практически не зависит (рисунок 43)

Дополнительным источником информации о перестройке структуры послужили данные о сдвигах частоты колебания ионизованной сульфогруппы SO_3^- в литированном Нафине. Пять из шести колебательных частот $-\text{SO}_3^-$ определить, к сожалению, нельзя по причине экранирования соответствующих полос, в частности, интенсивными полосами колебательных переходов фторуглеродных связей. Не экранирована всего одна только полоса, относящаяся к валентному симметричному колебанию связей сера – кислород. Методом ИК спектроскопии поглощения полосу $\nu_s(\text{SO}_3)$ ранее обнаружили у обезвоженного Нафион- Li^+ при 1060 см^{-1} [203]. Анализируя спектр ИК НПВО обезвоженного образца, мы определили значение частоты 1073 см^{-1} ($n = 0$). С увеличением содержания ДМСО частота колебания $\nu_s(\text{SO}_3)$ уменьшается: 1073 см^{-1} ($n = 0$), 1060 см^{-1} ($n = 1.5$), 1052 см^{-1} ($n = 2.6$), 1045 см^{-1} ($n = 8.9$).

Рассмотренные данные о зависимости колебательных уровней $\nu(\text{CF})$, $\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{CCF})$ и $\nu_s(\text{SO}_3)$ указывают на существование зависимости структуры полимера от n .

Цепи у исходного полимера, вероятно, шиты ионами лития через образование связей $\text{SO}_3^- \text{Li}^+ \text{SO}_3^-$, но уже при малых значениях n они разъединяются согласно схеме:



Структурные изменения при больших значениях n сводятся к переориентации звеньев полимерной цепи под влиянием ДМСО.

Симметрия группы $-\text{SO}_3^-$ в общем случае зависит от числа ионов лития, которые ее окружают, образуя связи с атомами кислорода.

Полученные спектроскопические данные можно суммировать следующим образом. Молекулы пластификатора участвуют в сольватации катионов лития, образуя катионные сольватные комплексы состава $[\text{Li}(\text{DMCO})_4]^+$ и $[\text{Li}(\text{DMCO})_3]^+$ и обеспечивая тем самым диссоциацию полиэлектролита. При содержании пластификатора выше 4 молекул на катион лития в мембране содержатся также свободные молекулы ДМСО, участвующие в самоассоциации. Изменение содержания пластификатора в Нафион- Li^+ влияет не только на состояние молекул ДМСО, но и изменяет структуру самой полимерной полимерной матрицы. Важно отметить, что результаты спектроскопических исследований хорошо согласуются с данными термического анализа.

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются также и с результатами квантово-химического моделирования межчастичных взаимодействий в системе Нафион- Li^+ - ДМСО, приведёнными в работе [207]. Согласно им, при $n = 3$ все молекулы ДМСО координированы катионом лития, который, в свою очередь, связан с атомом кислорода в сульфогруппе. По мере увеличения расстояния $\text{Li}-\text{S}$ молекулы ДМСО остаются связанными с катионом, и их положительно заряженные фрагменты CH_3 разворачиваются в сторону сульфогруппы. В этом случае потенциальная энергия системы быстро растёт (рисунок 44).

Четыре молекулы ДМСО могут образовывать два типа структуры с близкой энергией. В одной катион лития связан с сульфогруппой и тремя молекулами ДМСО (сольватированная контактная ионная пара [208]), а в другом - с четырьмя молекулами растворителя (катионный сольватный комплекс). Эти два типа локальных структур могут легко трансформироваться друг в друга. При близком катион-анионном контакте (расстояние $\text{Li}-\text{S}$ составляет $\sim 3 \text{ \AA}$) реализуется первый вариант, а при увеличении расстояния

ния Li-S до 5.5 Å образуется вторая структура. Энергия системы медленно изменяется в диапазоне расстояний Li-S 3-6,5 Å, но затем она начинает быстро расти (рисунок 44).

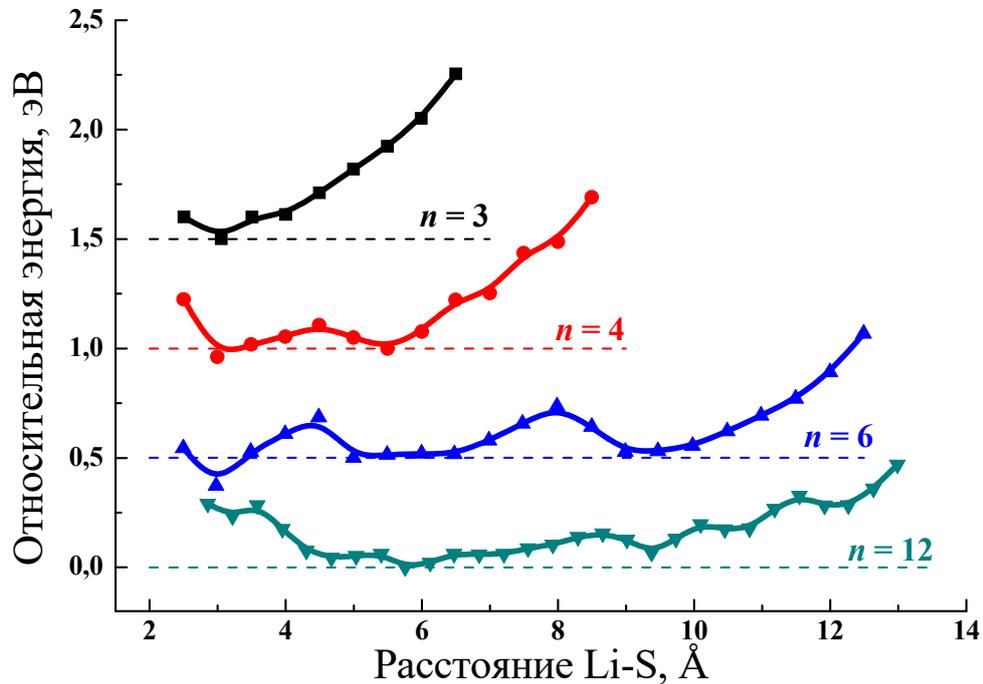


Рисунок 44 — Кривые потенциальной энергии удаления иона лития от сульфогруппы при разном количестве молекул ДМСО. Горизонтальные линии — нулевые величины энергии для данного n . [207]

С увеличением числа молекул ДМСО в системе ($n = 6$) ситуация оказывается аналогичной (рисунок 44). В структуре, где расстояние Li-S ~ 3 Å, ион Li^+ связан с сульфогруппой и тремя молекулами ДМСО. По мере увеличения расстояния до 4.5 Å система переходит через небольшой барьер (0.2 эВ) в структуру, где катион окружен четыре молекулы ДМСО, а остальные две находятся во второй координационной сфере катиона. По мере увеличения расстояния Li-S от 5 до 6.5 Å эти две молекулы смещаются в сторону сульфогруппы, и энергия сильно изменяется. Когда катион далее удаляется от аниона, его окружение перестраивается, и эта перестройка требует преодоления небольшого потенциального барьера (~ 0.2 эВ). Молекулы ДМСО, не входящие в первую координационную сферу катиона, занимают положение между сольватированным катионом и сульфогруппой. При этом расстояние Li-S увеличивается до ~ 10 Å, а относительная энергия системы увеличивается не более чем на 0.2 эВ (рисунок 44). Дальнейшее увеличение расстояния катион-анион приводит к примерно одинаковому увеличению энергии системы, как и в предыдущем случае.

В присутствии 12 молекул ДМСО структура с прямым контактом катион-анион (сольватированная контактная ионная пара) перестает быть наиболее энергетически выгодной и после преодоления незначительного энергетического барьера переходит в более устойчивые структуры, где катион окружен четырьмя молекулами растворителя, а расстояние Li-S составляет 5.5–7.0 Å (рисунок 44). При дальнейшем увеличении расстояния катион-анион молекулы растворителя, не участвующие в образовании первой координационной сферы вокруг катиона, создают между ними дополнительный слой, что значительно увеличивает диапазон изменений этого расстояния (до ~16 Å) при низких затратах энергии (~0.3 эВ). Необходимость реорганизации «облака» ДМСО с изменением расстояния Li-S приводит к появлению небольших (~ 0.2 эВ) потенциальных барьеров и образованию мелких локальных минимумов (рисунок 44). Подробное описание модельной системы Нафион- Li⁺/ДМСО приведено в работе [207].

3.5 Транспортные свойства мембран Нафион-Li⁺/ДМСО с различным содержанием пластификатора

На рисунке 45 представлены годографы образцов Нафион-Li⁺ с разным содержанием ДМСО. При низкой температуре (-60 °C) годограф импеданса представляет собой только часть полуокружности (рисунок 45а). С ростом температуры годограф трансформируется в полуокружность, которая переходит в «шпору». В области положительных температур полуокружность постепенно исчезает и остается только «шпора». При этом изменение содержания ДМСО в образцах не влияет на вид годографов (рисунок 45б).

Температурные зависимости проводимости (рисунок 46) имеют сложный вид. На этих зависимостях, построенных в координатах Аррениуса, можно выделить два прямолинейных участка, с изломом в области около -10 °C. Область излома на температурных графиках, по-видимому, соответствует температуре стеклования пластификатора в мембранах, ниже которой проводимость резко падает. Исключение составляет мембрана с минимальным содержанием пластификатора $n = 5.5$, для которой форма кривой скорее напоминает две дуги с перегибом в области от -30 до 0 °C, а резкого уменьшения проводимости на низкотемпературном участке не происходит.

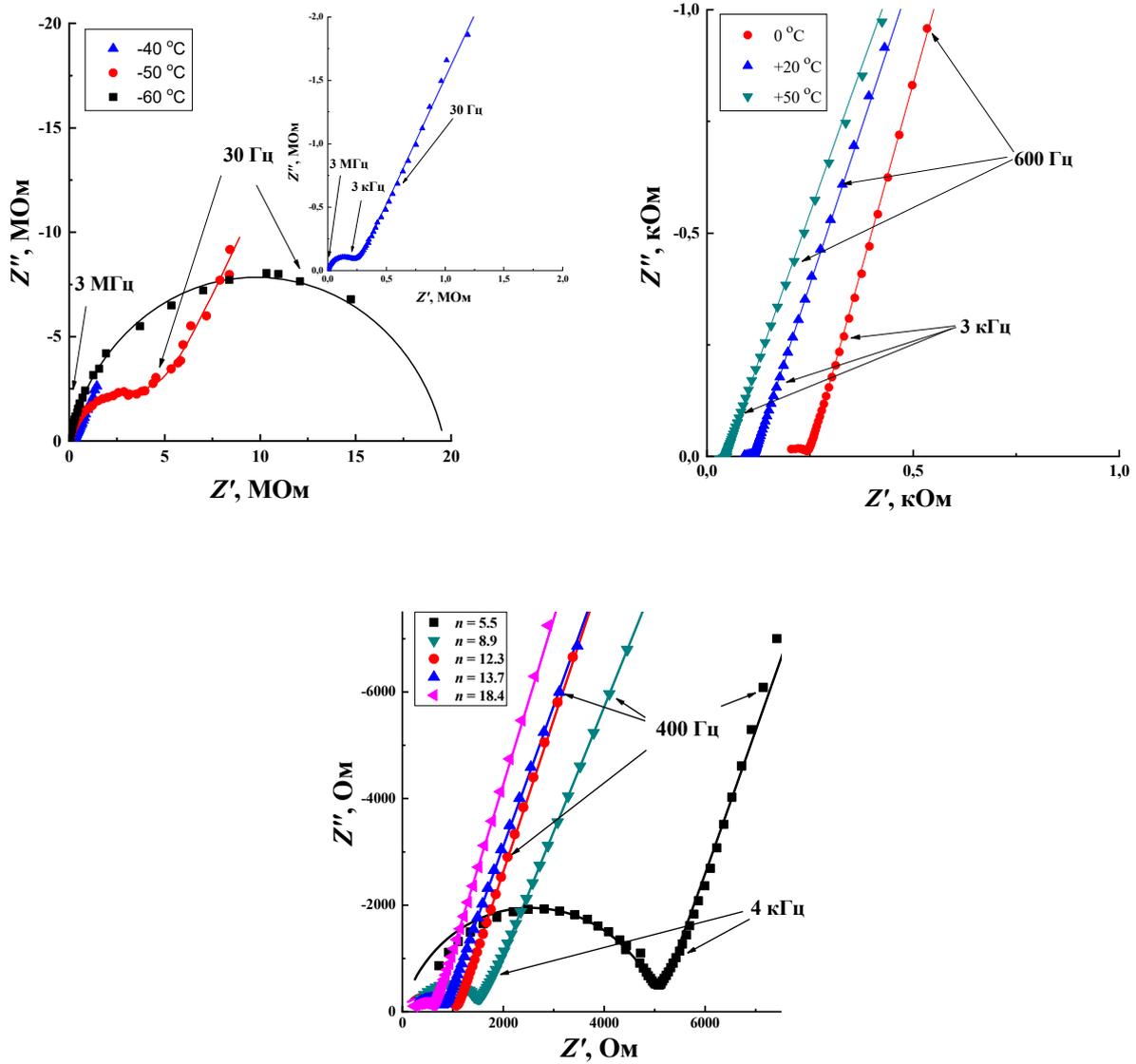


Рисунок 45 – Годографы импеданса образцов Нафион- Li^+ / ДМСО при различной температуре на примере $n = 8.9$ (а) и при разном содержании ДМСО при $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (б). Точками обозначены экспериментальные данные, линиями аппроксимация по эквивалентной схеме (рисунок 26).

На рисунке 47 приведена зависимость ионной проводимости плёнок Нафион- Li^+ / ДМСО от содержания пластификатора при $30\text{ }^\circ\text{C}$. Можно видеть, что ионная проводимость почти линейно увеличивается с увеличением содержания ДМСО. Линейная экстраполяция проводимости электролита от содержания ДМСО дает значение порога протекания $n \sim 4$, что указывает на то, что минимальной транспортной частицей служит тетрасольват $\text{Li}^+(\text{ДМСО})_4$. Этот результат коррелирует с данными ИК спектроскопии.

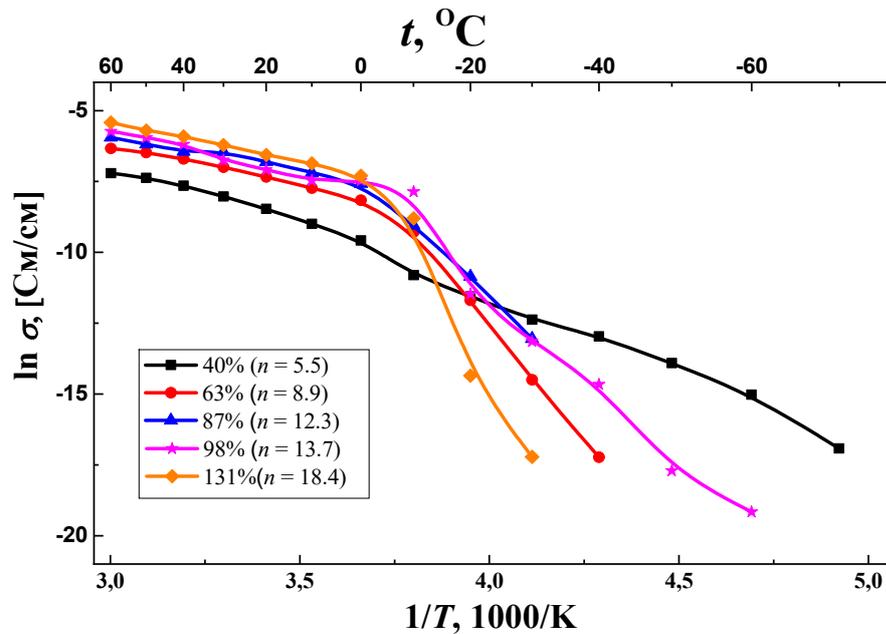


Рисунок 46 – Температурные зависимости проводимости мембран Нафион- Li^+ /ДМСО с разным содержанием пластификатора.

Энергия активации проводимости в интервале значений n от 18.4 до 8.9 изменяется в узких пределах от 0.27 ± 0.01 до 0.23 ± 0.01 эВ, практически линейно снижаясь с ростом содержания пластификатора (рисунок 47). Близость значений энергии активации проводимости говорит об идентичности механизмов ионного переноса в этих плёнках.

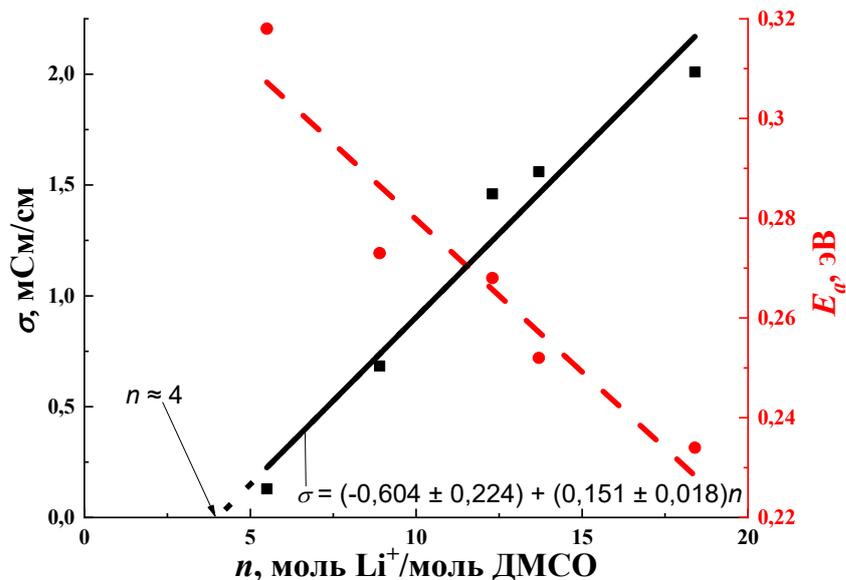


Рисунок 47 – Зависимость проводимости и энергии активации проводимости мембран Нафион- Li^+ /ДМСО от содержания пластификатора.

В то же время, для мембраны с $n = 5.5$ температурная зависимость проводимости имеет неаррениусовский характер, поэтому значение энергии активации проводимости не рассчитывали (рисунок 47). Особый вид температурной зависимости свидетельствует о реализации иного механизма ионного переноса в этой плёнке.

3.6. Применение Нафион- Li^+ в литиевом аккумуляторе

Работоспособность обладающей наилучшими транспортными характеристиками мембраны Нафион- Li^+ , предельно насыщенной ПК (ПК был выбран, т.к. помимо того, что ДМСО со временем начинает реагировать с металлическим литием, системы с ПК в литий-ионных аккумуляторах можно сравнить с литературными данными), была исследована в двухэлектродных ячейках $\text{Li} \mid \text{Нафион-}\text{Li}^+/\text{PC} \mid \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li} \mid \text{Нафион-}\text{Li}^+/\text{PC} \mid \text{LiFePO}_4$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \mid \text{Нафион-}\text{Li}^+/\text{PC} \mid \text{LiFePO}_4$, моделирующих анодный и катодный полуэлементы и полный литий-ионный аккумулятор, соответственно. Следует отметить, что ячейка $\text{Li} \mid \text{Нафион-}\text{Li}^+/\text{PC} \mid \text{LiFePO}_4$ представляет и самостоятельный интерес как макет аккумулятора с полимерным электролитом и отрицательным электродом из металлического лития. Методика сборки макета приведена в разделе 2.2.5.

На рисунке 48 представлены зарядно-разрядные кривые первых пяти циклов для анодного и катодного полуэлементов. Разница между медианными значениями потенциала в циклах заряда и разряда для анодного полуэлемента составляла ~ 50 мВ в любом из циклов (рисунок 48а), что значительно меньше соответствующей величины для катодного полуэлемента (~ 185 мВ) (рисунок 48б). Это указывает на значительно меньшее внутреннее сопротивление в анодном полуэлементе по сравнению с катодным.

В анодном полуэлементе $\text{Li} \mid \text{Нафион-}\text{Li}^+/\text{PC} \mid \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ зарядная и разрядная ёмкости первого цикла составили 98 и 105 мАч/г, соответственно. Кулоновская эффективность второго цикла была равна 98% и далее оставалась неизменной, как и форма кривых заряда/разряда (рисунок 48а).

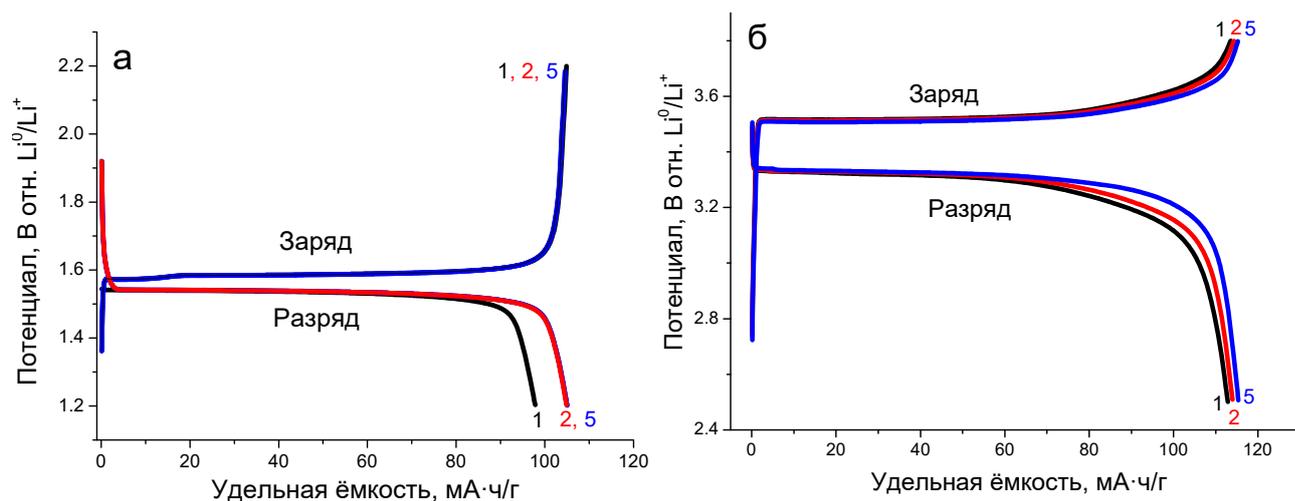


Рисунок 48 – Зарядно-разрядные кривые ячеек $\text{Li} \mid \text{Нафион-Li}^+ \mid \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (а) и $\text{Li} \mid \text{Нафион-Li}^+ \mid \text{LiFePO}_4$ (б) (нормированный ток 0.05 С). Цифра указывает номер цикла.

В катодном полуэлементе $\text{Li} \mid \text{Нафион-Li}^+/\text{PC} \mid \text{LiFePO}_4$ неизменность кривых заряда и разряда была достигнута после пятого цикла (рисунок 48б). Зарядная и разрядная ёмкости этой ячейки в первом цикле составили 114 и 113 мАч/г соответственно при кулоновской эффективности ~99%. Высокие значения кулоновской эффективности указывают на то, что процессы внедрения/извлечения лития в оба активных материала обладают высокой обратимостью и протекают без побочных реакций. Наблюдаемые на разрядных кривых плато в области 3.3 В (рисунок 48а) и 1.55 В (рисунок 48б) типичны для исследуемых систем и обусловлены двухфазными механизмами разряда ($\text{LiFePO}_4 - \text{FePO}_4$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, соответственно).

Результаты циклирования полуэлементов при различных значениях нормированного тока приведены на рисунке 49. Можно видеть, что увеличение скорости значительно уменьшает удельную ёмкость. Однако при этом анодный полуэлемент демонстрирует существенно лучшие показатели, чем катодный: для электрода на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ разрядная ёмкость приближается к нулю при 1 С (рисунок 49а), тогда как для электрода на основе LiFePO_4 – уже при 0.4 С (рисунок 49б).

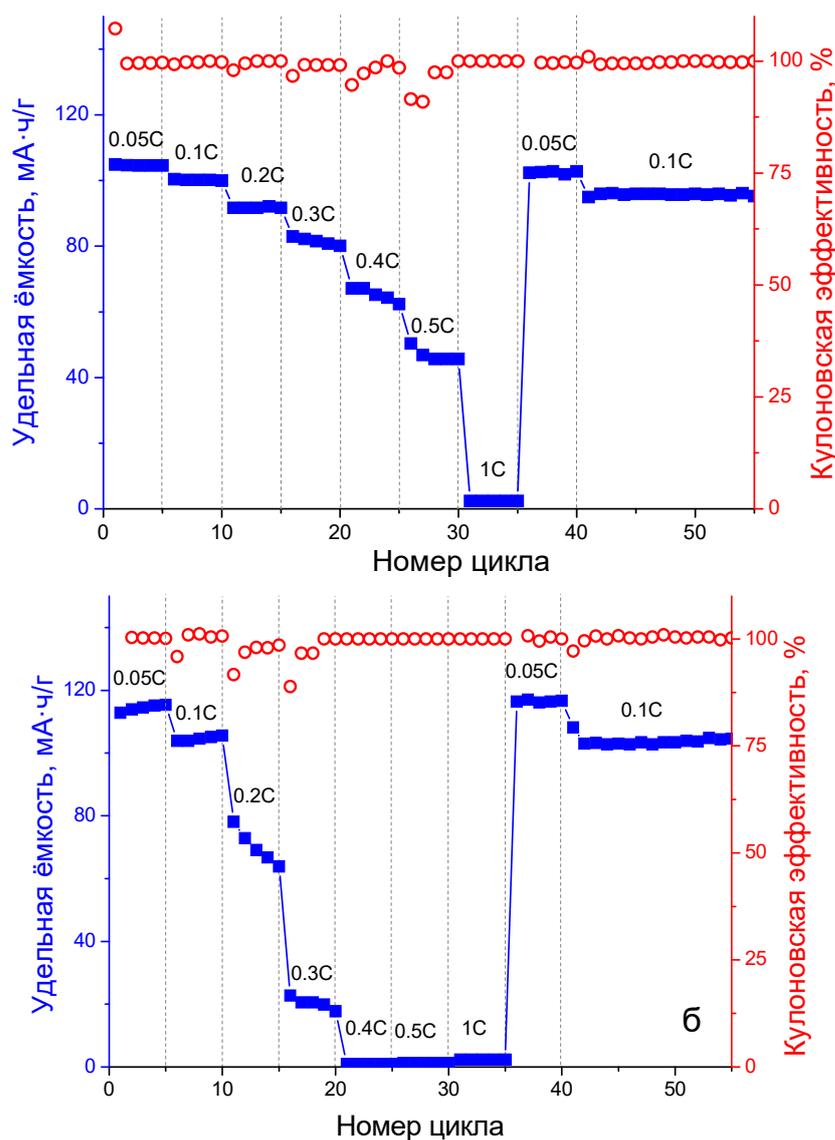


Рисунок 49 – Разрядная ёмкость ячеек Li | Нафион-Li⁺ | Li₄Ti₅O₁₂ (a) и Li | Нафион-Li⁺ | LiFePO₄ (б) при различных значениях нормированного тока.

Однако при снижении скорости циклирования до 0.05 C показатели обоих электродов возвращаются практически к своему первоначальному значению - 100 и 115 мАч/г для анодного и катодного полуэлемента, соответственно (рисунок 49). Таким образом, снижение разрядной ёмкости является результатом влияния кинетики электродных процессов и не связано с какой-либо деградацией активных материалов. Известно, что при больших скоростях процессы заряда-разряда лимитированы диффузией ионов лития через электролит и поверхность электрод/электролит [209].

Поскольку снижение ёмкости при повышении скорости заряда-разряда наблюдалось как для анодного, так и для катодного полуэлемента, можно сделать вывод, что литированная форма мембраны Нафион обеспечивает эффективную работу ячейки только

при пониженных скоростях заряда-разряда. В связи с этим исследование макета полного литиевого аккумулятора состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \mid \text{Нафион-Li}^+/\text{PC} \mid \text{LiFePO}_4$ проводили при нормированном токе 0.1 C . Зарядно-разрядные кривые первых циклов приведены на рисунке 50. На разрядной кривой зафиксировано плато при потенциале 1.8 В , типичное для данной системы. Разрядная ёмкость первого цикла составила 93 мАч/г ; к 25-му циклу она плавно снизилась до 70 мАч/г и далее оставалась практически неизменной вплоть до 50-го цикла при кулоновской эффективности 99% (рисунок 50). Таким образом, в процессе длительного циклирования макет полного литиевого аккумулятора с мембраной Нафион-Li^+ , пластифицированной ПК, продемонстрировал хотя и скромные, но довольно стабильные характеристики при малых скоростях заряда и разряда.

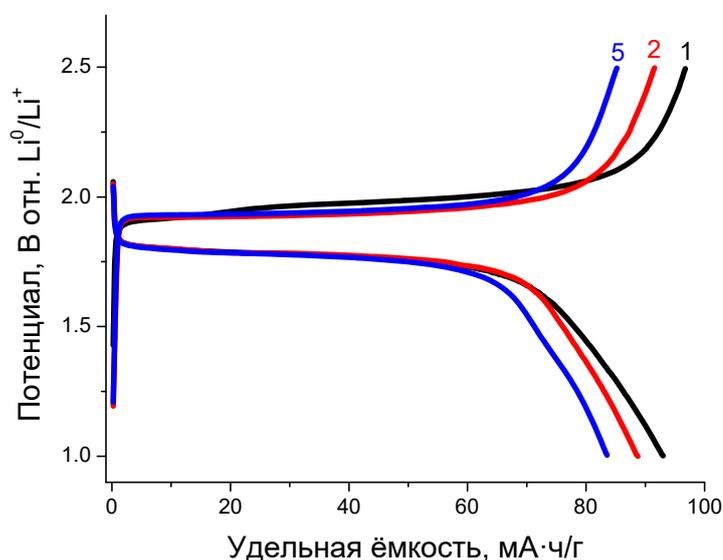


Рисунок 50 – Зарядно-разрядные кривые первых циклов для макета полного литий-ионного аккумулятора состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \mid \text{Нафион-Li}^+/\text{PC} \mid \text{LiFePO}_4$. Цифра указывает номер цикла.

На рисунке 51 приведены результаты длительного циклирования макета полного литий-ионного аккумулятора $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \mid \text{Нафион-Li}^+/\text{PC} \mid \text{LiFePO}_4$ при 0.1 C . Для сравнения там же приведена зависимость удельной разрядной ёмкости от номера цикла для такой же ячейки с использованием жидкого электролита – 1 M LiPF_6 в смеси ЭК/ЭМК (1/1 по об.). Можно видеть, что разрядная ёмкость первого цикла для ячейки с Нафион-Li^+ выше почти на 15% , однако после 50 циклов она снижается до 68 мАч/г , что на 21% меньше разрядной ёмкости ячейки с жидким электролитом.

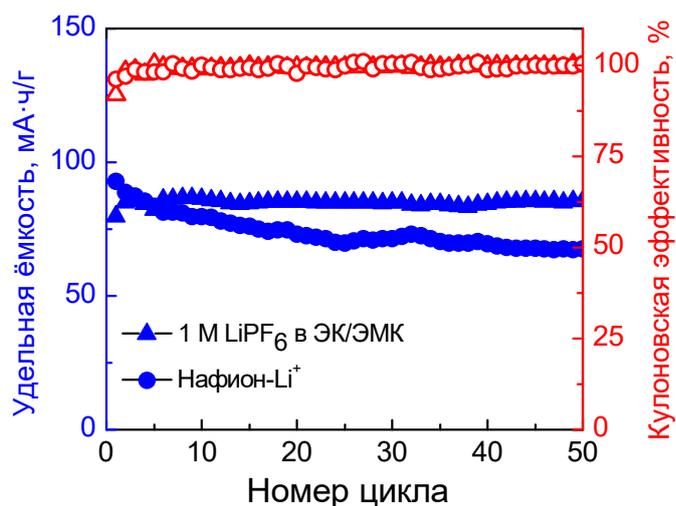


Рисунок 51 – Разрядная ёмкость и кулоновская эффективность полной ячейки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ (тип электролита указан на рисунке).

Полученные результаты указывают на то, что заниженная зарядно-разрядная ёмкость макета литиевого аккумулятора (типичное значение для данной системы составляет 150 мАч/г) вызвана кинетическими факторами, которые, в свою очередь, обусловлены, прежде всего, неоптимальной организацией тестовой электрохимической ячейки, не обеспечивающей в полной мере электрохимическую доступность активных материалов положительного и отрицательного электродов. В целом же и LTO и LFP не показывают каких-либо признаков деградации в ходе циклирования и, по-видимому, вполне совместимы с полимерным электролитом на основе литированного Нафийона, пластифицированного пропиленкарбонатом.

Таким образом, в данной главе суммированы результаты исследований природы дипольных апротонных растворителей на физико-химические свойства полимерного электролита на основе перфторированной мембраны Нафийон в литий-ионной форме и сделан выбор в пользу ДМСО в качестве оптимального варианта для пластификации полиэлектролита. Изучено влияние количества пластификатора на межчастичные взаимодействия, структуру, транспортные характеристики и другие физико-химические свойства мембран. Показано, что минимальной транспортной единицей является сольват $[\text{Li}(\text{ДМСО})_4]^+$. Проведена апробация литиевой формы мембраны Нафийон в макете катодного полуэлемента литиевого аккумулятора и показана её неспособность препятствовать дендритообразованию.

Приведённые в главе 3 результаты были опубликованы в работах [186, 210–223].

Глава 4. Катионные одно- и двухзарядные формы Нафiona

Как было показано в литературном обзоре (глава 1), наибольшее число публикаций посвящено литиевой форме Нафiona, для которой удастся получить литий-проводящие полимерные электролиты с высокой электропроводностью в широком диапазоне температур; это обусловлено, в первую очередь, перспективами их практического применения в ЛИА. В то же время, в литературе имеется очень ограниченное число работ по исследованию проводимости в широком температурном диапазоне полиэлектролитов на основе солевых форм мембраны Нафion с другими катионами, пластифицированных диполярными апротонными растворителями.

Целью наших исследований, представленных в данной главе, было получение полимерных электролитов на основе перфторированной мембраны Нафion, пластифицированной ДМСО, с проводимостью по катионам щелочных и щелочноземельных металлов, а также аммония и выявление корреляции между параметрами ионного переноса и природой проводящего катиона в широком температурном диапазоне.

4.1 Мембраны Нафion- M^+ /ДМСО ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, H, NH_4$)

Мембраны Нафion- M^+ , где $M = Na, K, Rb, Cs, H, NH_4$, были получены из протонированной формы по методикам, приведённым в разделе 2.1. Полученные сухие плёнки выдерживали в ДМСО для насыщения пластификатором в течение 2 суток при комнатной температуре. Результаты исследования влияния природы катиона на физико-химические и транспортные свойства полимерных электролитов суммированы в таблице 11; там же для сравнения приведены данные для литиевой формы Нафiona, представленные выше в главе 3.

Степень набухания W является важнейшей характеристикой полимерных электролитов на основе мембраны Нафion, т.к. известно, что именно она в значительной мере определяет транспортные свойства плёнок за счет образования сети транспортных каналов. Как видно из таблицы 9, наибольшая степень набухания в ДМСО (около 130 масс. %, или $n = 18.5$) обнаруживается для образца в литий-ионной форме. Для электролитов с другими катионами металлов степень набухания значительно меньше и укладывается в узкий диапазон значений 61–72%, что отвечает содержанию пластифика-

тора от 9 до 11 молекул в расчёте на катион. Интересно, что предельная степень набухания в ДМСО для аммонийной и протонированной форм Нафиона значительно выше и составляет 119.1 и 100.4 %, соответственно. Однако какой-либо закономерности в изменении величины W с радиусом катиона не наблюдается. Аномально высокая величина набухания для мембраны в литий-ионной форме может быть обусловлена большей сольватацией катиона в связи с его малым радиусом.

Таблица 11 – Радиус катиона (r), количество молекул ДМСО в расчёте на катион M^+ (n), степень насыщения (W), тепловой эффект десорбции ДМСО (Q_{ucn}), температура испарения основной массы ДМСО (t_{ucn}), энергия активации проводимости (E_a) и ионная проводимость (σ) исследуемых мембран Нафион- M^+ /ДМСО (максимальное насыщение).

M^+	r (M^+), Å	n , моль/моль	W , масс. %	Q_{ucn}^* , Дж/г _{ДМСО}	t_{ucn}^{**} ДМСО, °C	σ , См/см 30°C	E_a , эВ
Li	0.78	18.5	131.4	770	145.7	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.23±0.02
Na	0.98	9.1	63.5	742	132.8	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.40±0.03
K	1.33	9.9	68.1	731	131.1	$3.3 \cdot 10^{-4}$	0.38±0.03
Rb	1.49	9.3	61.3	733	146.6	$6.9 \cdot 10^{-4}$	0.28±0.03
Cs	1.65	11.3	71.6	720	139.6	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.20±0.02
H	1.38	13.3	92.8	930	154.6	$3.6 \cdot 10^{-2}$	0.12±0.01
NH ₄	1.33	17.1	119.1	885	143.7	$4.2 \cdot 10^{-3}$	0.12±0.01

* $Q_{ucn}(\text{ДМСО}) = 648$ Дж/г, ** $t_{кин}(\text{ДМСО}) = 189$ °C.

Согласно данным синхронного термического анализа, испарение ДМСО в потоке аргона из мембран в солевых формах начинается при температуре выше 50 °C независимо от природы катиона (рисунок 52а). Однако положение максимума эндотермического пика на кривой ДСК (рисунок 41б), наблюдающегося в интервале 130–150 °C и отвечающего температуре испарения основной массы пластификатора, зависит от природы катиона, однако изменяется с ростом его радиуса немонотонно (таблица 11). Рассчитанный из кривых ДСК тепловой эффект десорбции ДМСО из плёнок, который включает в себя теплоты испарения ДМСО и десольватации катиона, закономерно уменьшается с увеличением радиуса катиона, приближаясь к теплоте испарения чистого ДМСО (~648 Дж/г, по данным [224]). Уменьшение теплового эффекта десорбции в ряду

$\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$, вероятно, связано с уменьшением энергии сольватации катиона с увеличением его радиуса.

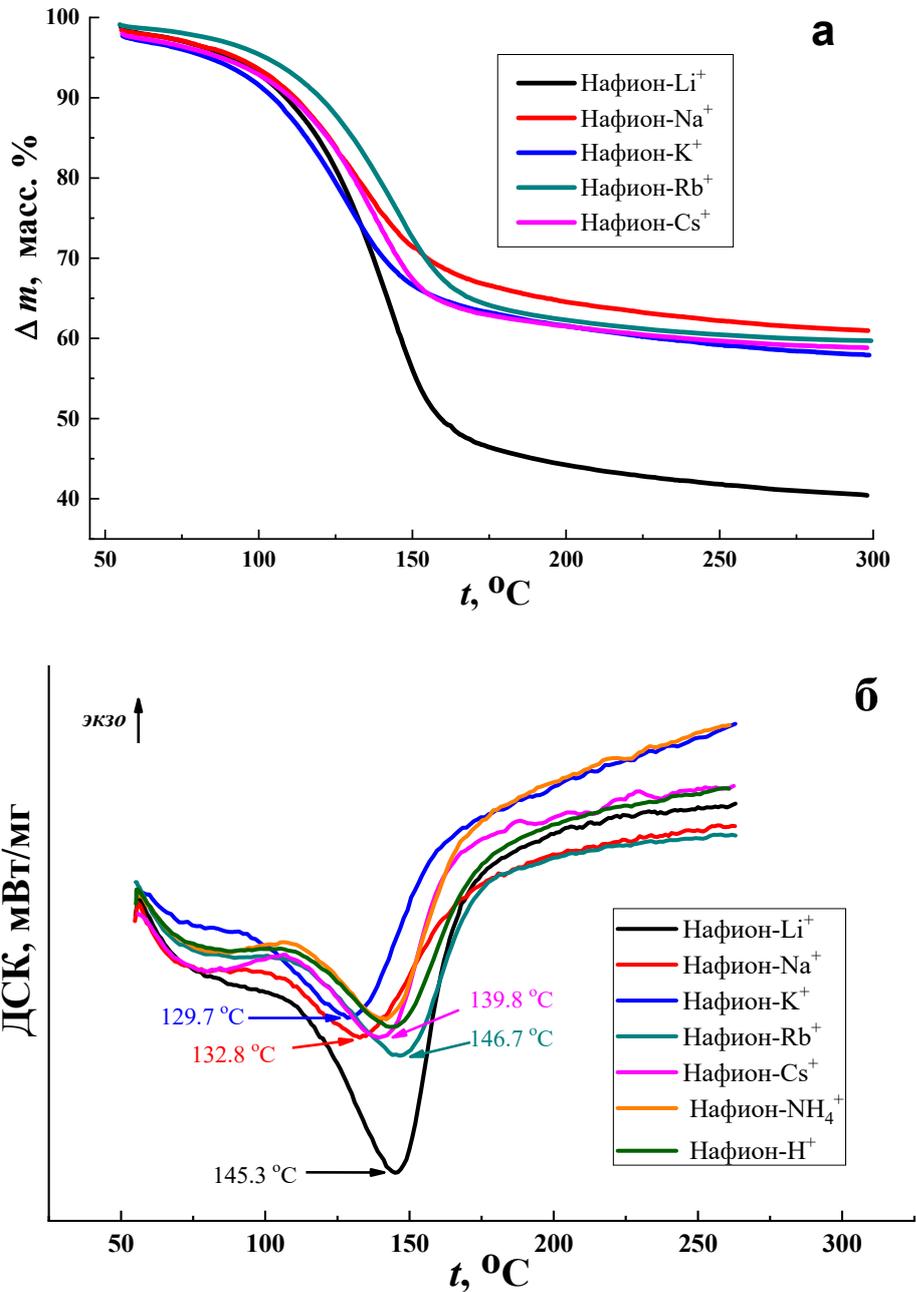


Рисунок 52 – Кривые ТГ(а) и ДСК (б) для солевых форм мембраны Нафiон с различными однозарядными катионами.

Фазовые переходы в полимерных электролитах Нафiон- M^+ /ДМСО изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии в широком диапазоне температур от -70 до $+25$ °C в режиме нагрева с последующим охлаждением; перед измерениями образцы термостатировали при -70 °C в течение 30 мин. Полученные данные представлены на рисунке 53. Рассчитанная из кривых ДСК удельная теплота плавления ДМСО

для всего ряда исследуемых электролитов оказалась ниже, чем для индивидуального ДМСО (184 Дж/г [195]). Низкие значения теплоты плавления можно связать только с тем, что часть ДМСО присутствует в плёнках в связанном состоянии вследствие сольватации катиона M^+ и потому не участвует в образовании кристаллов ДМСО. Подобные явления известны и для водонасыщенных мембран Нафион [225]. Максимальная теплота фазового перехода, обусловленного плавлением ДМСО, наблюдается для литиевой формы; для Na^+ она много ниже и далее постепенно возрастает в ряду $Na-Cs$ (таблица 12). Согласно полученным данным, фазовый переход, связанный с плавлением/кристаллизацией ДМСО, для мембран с катионами щелочных металлов (за исключением Li^+) можно увидеть в области от -5 до -6 °С независимо от радиуса M^+ (рисунок 53, таблица 12).

Таблица 12 – Фазовые переходы в мембранах Нафион- M^+ /ДМСО с максимальной степенью насыщения (по данным ДСК).

M^+	W , масс. %	Нагрев		Охлаждение	
		$t_{пл}^*$, °С	Q^{**}	$t_{кр}$, °С	Q
			Дж/ГДМСО		Дж/ГДМСО
Li^+	131	+2.7	43.0	-11.6	60.8
Na^+	63.5	-5.6	12.2	-33.8	8.0
K^+	68.1	-5.6	15.1	-29.3	17.1
Rb^+	61.3	-6.1	17.0	-28.5	20.9
Cs^+	71.6	-4.7	32.8	-22.4	35.0
H^+	100.4	+8.4	60.8	-8.6	59.5
NH_4^+	119.1	+16.1	72.1	+5.6	107.4

* $t_{пл}(\text{ДМСО}) = 18.5$ °С, ** $\Delta H_{плав}(\text{ДМСО}) = 184$ Дж/г.

Снижение температуры плавления растворителя, содержащегося в объеме полимерной матрицы, на заметную величину $\sim 24-25$ °С, вероятно, связано как с присутствием электролита (солевой эффект), так и с капиллярным эффектом (размер пор в мембранах типа Нафиона составляет единицы нм). Фазовый переход для образца Нафион- Li^+ происходит при более высокой температуре $+3$ °С, что, вероятно, связано с более высоким содержанием ДМСО. Интересно, что плавление ДМСО для мембраны в кислой форме происходит при ещё более высокой температуре -8 °С, а для Нафион- NH_4^+ темпе-

ратура плавления ДМСО (+16 °С) мало отличается от температуры плавления индивидуального пластификатора (+18.5 °С).

Еще одной особенностью литиевой, аммонийной и протонной форм электролита является наличие экзотермического пика при -15.4, +4 и -18 °С, соответственно (рисунок 53а), который, вероятно, связан с кристаллизацией переохлажденного растворителя после выхода из стеклообразного состояния. В цикле охлаждения температура фазовых переходов для всех образцов заметно снижается по сравнению с циклом нагрева вследствие переохлаждения (рисунок 53б).

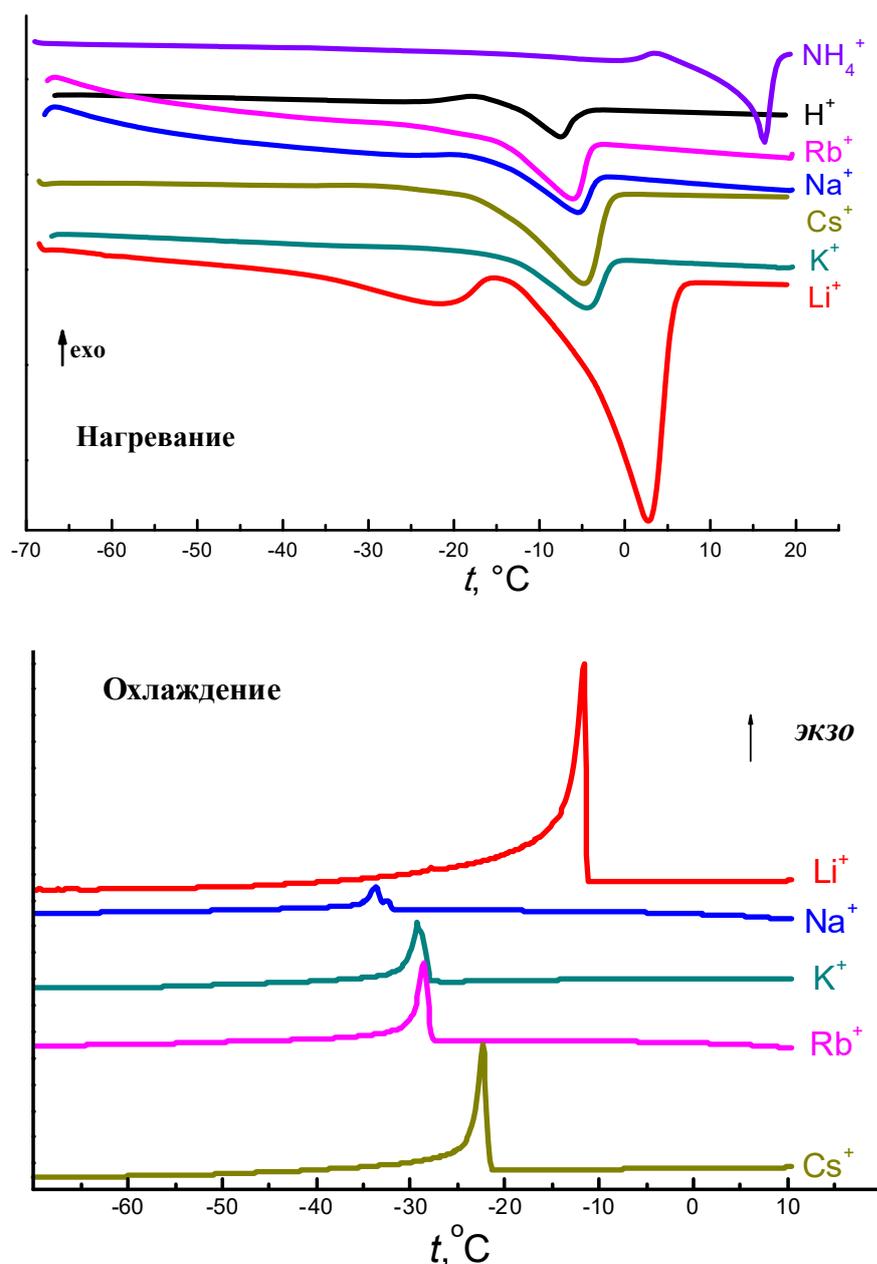


Рисунок 53 – Кривые ДСК для электролитов Нафийон-М⁺/ДМСО в различных катионных формах в низкотемпературной области, снятые при нагревании и охлаждении образцов.

Для исследования взаимодействия ДМСО с катионами металлов в полимерных электролитах Нафион-М⁺/ДМСО и идентификации структур ближнего порядка использовали метод ИК спектроскопии. Обзорные ИК-спектры образцов Нафион-М⁺/ДМСО для М = Li, Na, K, Rb и Cs представлены на рисунке 54. Спектры аммоний-замещенных и протонированных мембран будут рассмотрены ниже в главе 5. Как показывают полученные данные, все спектры имеют схожий вид.

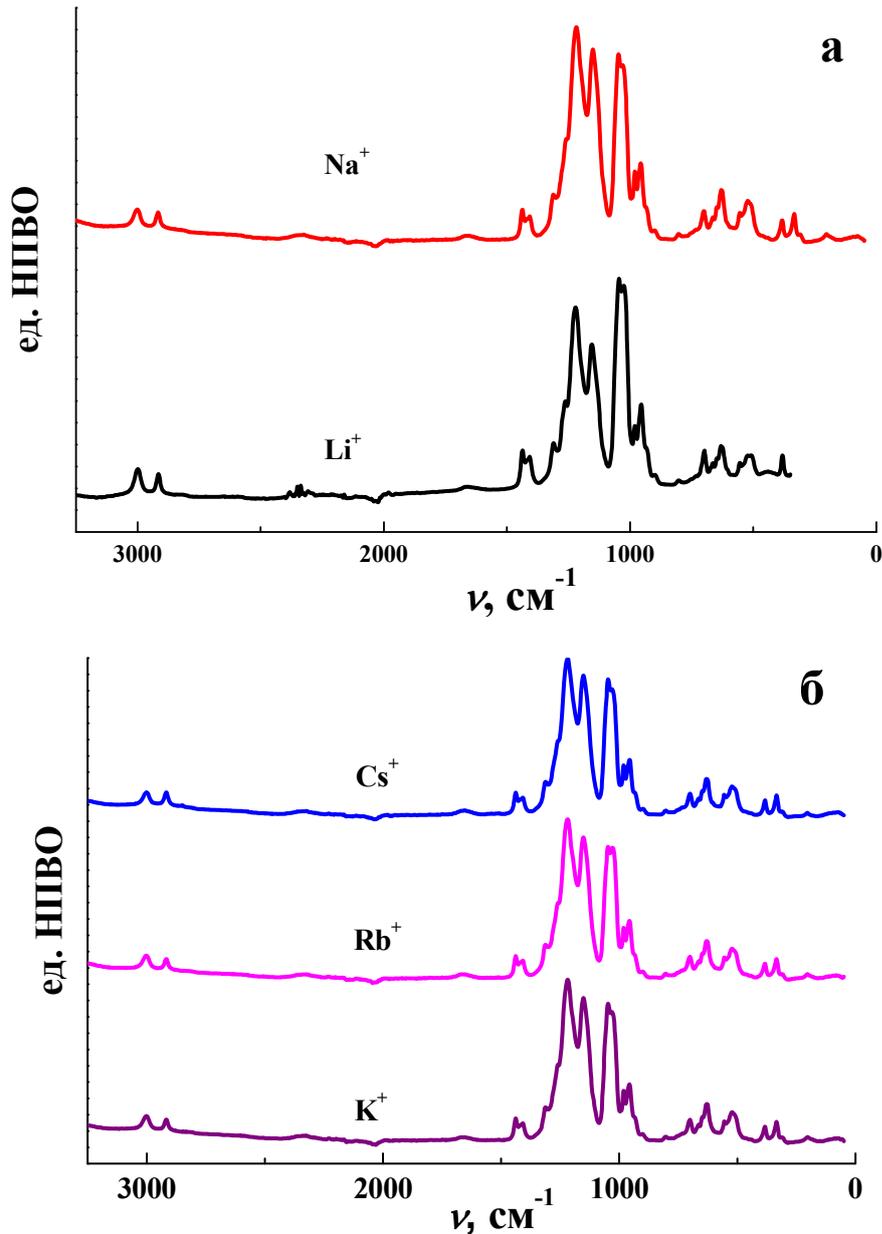


Рисунок 54 – Обзорные ИК-спектры образцов Нафион-М⁺ / ДМСО, где М = Li, Na, K, Rb, Cs.

Основные различия видны только в длинноволновой области (400–450 см⁻¹ и 50–300 см⁻¹) спектра, где расположены полосы валентных колебаний металл-кислород, а

также полосы межмолекулярных взаимодействий (рисунок 55). Частотный диапазон колебаний растяжения CF и SO ($1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) несколько отличается.

Полосы ион-молекулярных взаимодействий и межмолекулярных взаимодействий легко обнаруживаются при изучении длинноволнового спектрального диапазона $50\text{--}500\text{ см}^{-1}$.

Для других однозарядных катионов (рисунок 55) в длинноволновой области спектра колебания металл-кислород смещены в область $\sim 90\text{ см}^{-1}$, где расположены полосы диполь-дипольных взаимодействий.

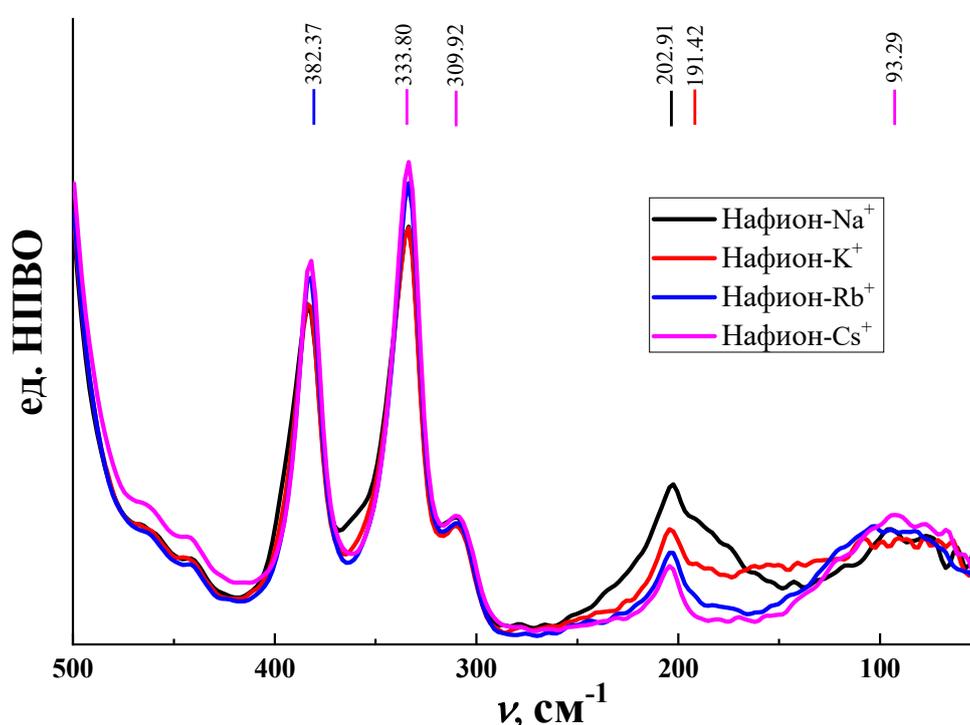


Рисунок 55 – Фрагменты ИК спектров в длинноволновой области для образцов Нафион- M^+ /ДМСО, где $M = Li, Na, K, Rb, Cs$.

График зависимости соотношения оптических плотностей $D_{\text{vas}(\text{CF}_2)}/D_{\text{vs}(\text{CF}_2)}$ от n показан на рисунке 56. На графике указаны точки для всего ряда пластифицированных ДМСО мембран M^+ - Нафиона, где $M^+ = H^+, Li^+, Rb^+$ и Cs^+ и NH_4^+ . Можно видеть, что, относящиеся к ДМСО и ДМСО-d6 точки, укладываются на общую кривую с небольшим разбросом. Таким образом, кривая имеет универсальный характер для различных катионов. Она зависит только от содержания растворителя в мембране и не связана с природой катиона.

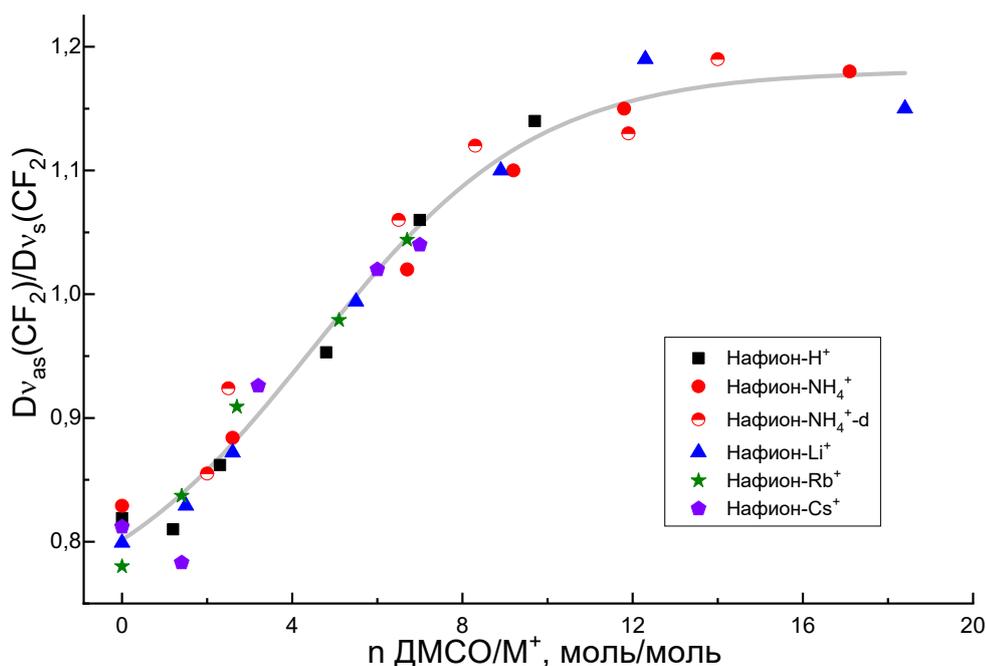


Рисунок 56 – Отношение оптических плотностей $D_{\text{vas}(\text{CF}_2)}/D_{\text{vs}(\text{CF}_2)}$ в максимумах полос и его зависимость от $n = \text{DMSO}/\text{NH}_4^+$. Дополнительные точки относятся к шкале $n = \text{DMSO}-\text{d}_6/\text{NH}_4^+$ и к шкале $n = \text{DMSO}/\text{M}^+$, где $\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Rb}^+$ и Cs^+ и NH_4^+ .

На рисунке 57 приведены температурные зависимости ионной проводимости электролитов Нафийон- $\text{M}^+/\text{ДМСО}$ в аррениусовских координатах, измеренные методом электрохимического импеданса. Как видно из рисунка, кривые для мембран с катионами щелочных металлов имеют много общих черт, тогда как кривые для H^+ NH_4^+ значительно отличаются по форме, несмотря на близость радиусов иона аммония и калия (см. табл. 9). Кривые для $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ (рисунок 57) имеют близкий к линейному верхне-температурный участок с изломом в области от 0 до -5°C , ниже которого наблюдается резкое падение электропроводности. (Отклонения от линейности в области выше 60°C связаны, скорее всего, с механической деформацией размягчённого образца). Для аммоний-замещенной мембраны излом не такой резкий и наблюдается вблизи $+10^\circ\text{C}$; протонированная мембрана демонстрирует плавную дугообразную кривую с перегибом в области низких температур (рисунок 57). Как и для Нафийон- $\text{Li}^+/\text{ДМСО}$ (см. раздел 3.2 и 3.3), резкое снижение проводимости у мембран Нафийон- $\text{M}^+/\text{ДМСО}$ обусловлено фазовым переходом, связанным с замерзанием ДМСО. С увеличением радиуса катиона энергия активации проводимости на высокотемпературном участке уменьшается; исключение составляют ионы Li^+, H^+ и NH_4^+ (таблица 11). Величины энергии активации

ионного переноса в области положительных температур лежат в области 0.2–0.4 эВ (рисунок 58).

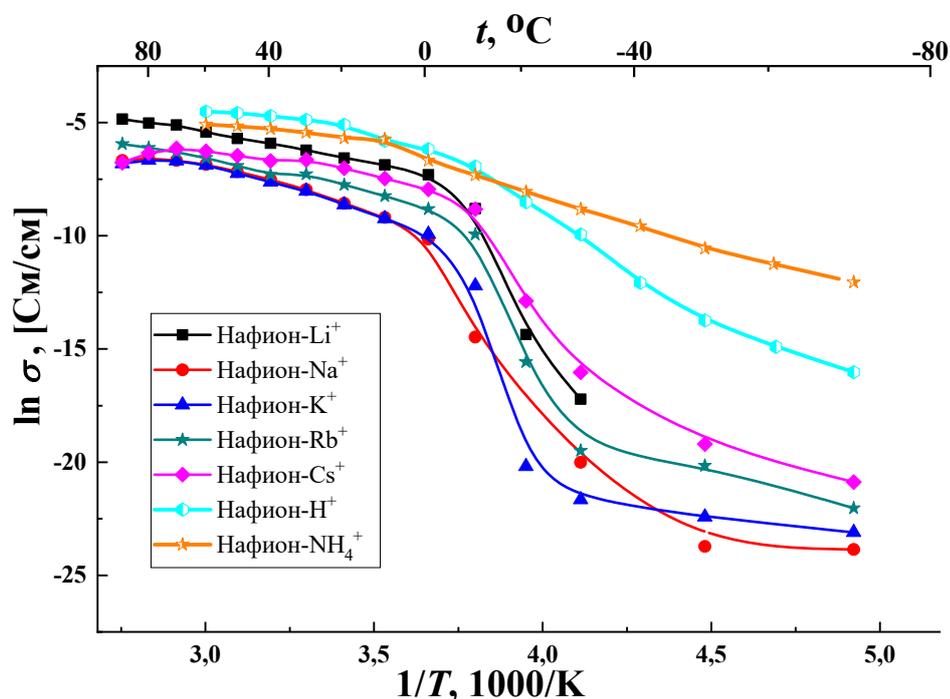


Рисунок 57 – Температурные зависимости проводимости полимерных электролитов Нафион- M^+ /ДМСО, где $M = Li, Na, K, Rb, Cs, H, NH_4$.

Проводимость электролитов с катионами щелочных металлов при 30 °С растет с увеличением ионного радиуса (таблица 11, рисунок 58). Исключение составляет Нафион- Li^+ /ДМСО (также H^+ и NH_4^+) с максимальной среди всех исследуемых электролитов проводимостью, для которого значение ионной проводимости выпадает из общей зависимости. Из литературных данных известно, что предельная проводимость ионов в водных и неводных средах, в том числе и в ДМСО, в ряду $Li^+ - Cs^+$ увеличивается с увеличением кристаллографического ионного радиуса. Это связано с большей степенью сольватации ионов меньшего размера и уменьшением гидродинамических радиусов в ряду $Li^+ - Cs^+$ [226, 227]. Таким образом, полученные данные в целом соответствуют современным представлениям о ионном переносе в жидких электролитах. Наблюдаемая нами более высокая подвижность ионов лития в исследуемом полимерном электролите, очевидно, обусловлена не только намного более высокой степенью набухания такой мембраны в ДМСО (данные для $W = 63\%$ также выпадают из общей зависимости, рисунок 58). По-видимому, даже при близких степенях набухания в мембранах Нафион-

Li^+ /ДМСО образуется более развитая система транспортных каналов, обеспечивающих быстрый ионный перенос, либо имеет место более эффективное экранирование заряда катиона при сольватации, ослабляющее торможение вследствие ион-ионных взаимодействий. Аммонийзамещенная и протонная форма Нафиона также обладают аномально высокой проводимостью; детальный анализ поведения этих мембран приведён далее в посвящённой им главе 5. Величина проводимости для мембран с одновалентными катионами, пластифицированных ДМСО, при 30 °С лежит в области 10^{-4} См/см для Na^+ , K^+ и Rb^+ -форм, 10^{-3} См/см - для Cs^+ , Li^+ и NH_4^+ -форм и 10^{-2} См/см для протонной формы.

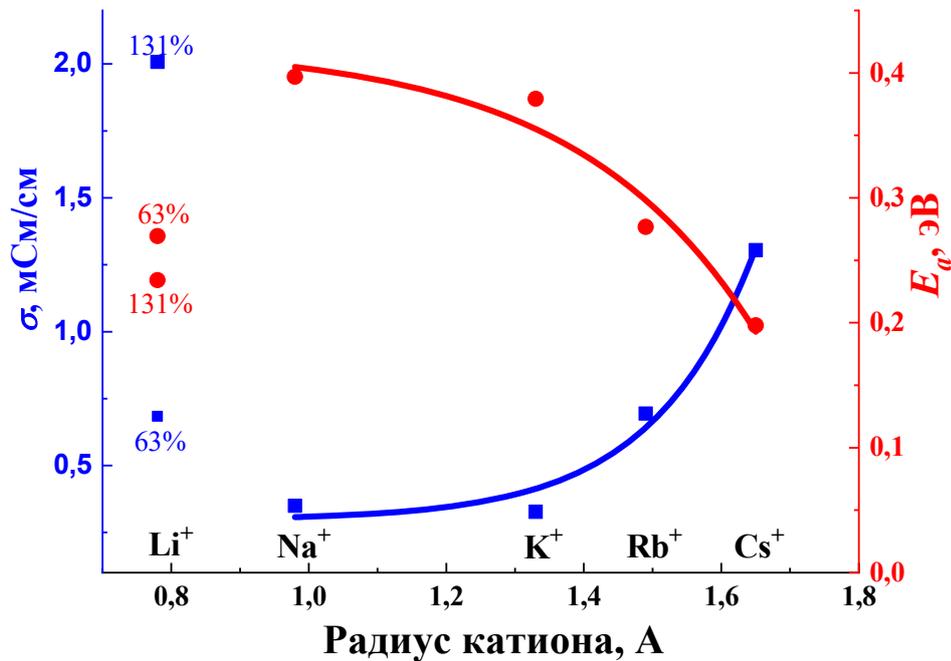


Рисунок 58 – Зависимость проводимости при 30 °С и энергии активации проводимости от радиуса катиона для мембран Нафион- M^+ /ДМСО, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{H}, \text{NH}_4$.

Интересно, что энергия активации электропроводности изменяется антибатно проводимости (рисунок 58). Это можно объяснить различными механизмами переноса катионов разного сорта, а также разницей в энергии сольватации катионов молекулами ДМСО и различиями в их взаимодействии с сульфогруппой полимерной матрицы.

4.2 Мембраны Нафион- M^{2+} /ДМСО ($M = Mg, Ca, Ba, Sr$)

Интерес к двухзарядным катионам обусловлен тем, что в отличие от металлических Li и Na, металлический магний (Mg) можно безопасно использовать в качестве материала отрицательного электрода в концептуально аналогичных литий-ионным перезаряжаемых Mg-ионных батареях. Кроме того, Mg встречаются в земной коре чаще, чем литий [228–232]. Важно отметить, что батареи на основе магния работают без образования дендритов и имеют чрезвычайно высокую объемную (3833 мАч/см^3) и гравиметрическую удельную емкость (2205 мАч/г), сопоставимые или превосходящие характеристики металлических Li (2062 мАч/см^3 , 3861 мАч/г) и Na (1128 мАч/см^3), 1166 мАч/г), а также относительно низкий стандартный электродный потенциал (0.69 В относительно Li/Li^+ или 0.35 В по отношению Na/Na^+) [233, 234].

Поэтому целью исследований в данном разделе работы было изучение влияния природы катиона в ряду щелочноземельных металлов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} на электро-транспортные и физико-химические свойства мембран Нафион, пластифицированных ДМСО.

Для достижения поставленной цели по методике, описанной в разделе 2.1, были получены солевые формы мембран Нафион- M^{2+} и выдержаны в ДМСО для максимального насыщения. Степень насыщения мембран с двухзарядными катионами составила 50–65 масс. % (таблица 13). Величина степени насыщения близка к таковой для мембран с однозарядными катионами щелочных металлов (за исключением лития) (раздел 4.1, таблица 9). Как и для них, не наблюдается какой-либо зависимости между степенью насыщения ДМСО и радиусом катиона.

Результаты синхронного термического анализа мембран Нафион- M^{2+} /ДМСО (максимальное насыщение) приведены на рисунке 59. Убыль массы вследствие десорбции ДМСО фиксируется для всех образцов выше $50 \text{ }^\circ\text{C}$. По данным ДСК (рисунок 59) мембраны с двухзарядными катионами имеют 2 эндотермических пика, которые соответствуют испарению ДМСО из электролита. Наличие двух пиков говорит о том, что пластификатор находится в двух состояниях - связанный с катионом и не связанный (или слабосвязанный). Максимум первого пика лежит в области ниже $87 \text{ }^\circ\text{C}$ и соответствует испарению слабосвязанных молекул ДМСО. Однако основная часть растворителя удаляется из мембраны при ее нагревании до $t_{ucn} = 115\text{--}139 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 13 - Радиус катиона (r), количество молекул ДМСО в расчёте на катион M^{2+} (n), степень насыщения (W), тепловой эффект десорбции ДМСО ($Q_{исн}$), температура испарения основной массы ДМСО ($t_{исн}$), энергия активации проводимости (E_a) и ионная проводимость (σ) исследуемых мембран Нафион- M^{2+} /ДМСО.

M^{2+}	$r M^{2+}, \text{ \AA}$	n	$W, \text{ масс. \%}$		$Q_{исн}^*, \text{ Дж/г}_{\text{ДМСО}}$	$t_{исн}^{**}, \text{ }^\circ\text{C}$	$E_a, \text{ эВ}$	$\sigma, \text{ мСм/см}$	
			Грав-я	ТГА				(30°C)	[177]
Mg^{2+}	0.78	8.4	59.76	55.57	775.6	115.9	0.32	0.17	0.19
Ca^{2+}	1.06	7.2	57.37	55.01	705.9	139.1	0.31	0.15	0.35
Sr^{2+}	1.27	9.4	69.15	67.08	653.3	138.2	0.30	0.42	0.32
Ba^{2+}	1.43	9.3	66.50	60.90	685.3	132.5	0.28	0.37	0.37

* $Q_{исн}(\text{ДМСО}) = 648 \text{ Дж/г}$, ** $t_{исн}(\text{ДМСО}) = 189 \text{ }^\circ\text{C}$.

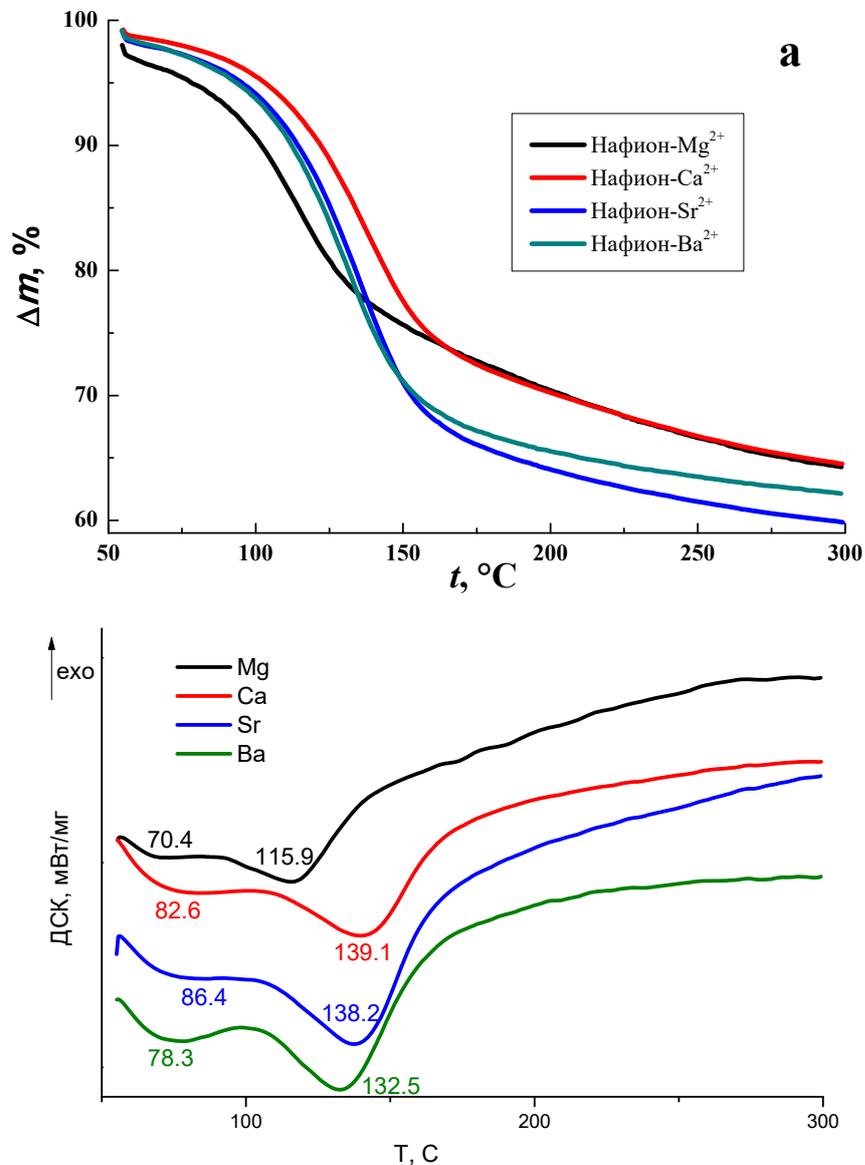


Рисунок 59 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б) для мембран Нафион- M^{2+} /ДМСО (максимальное насыщение).

В отличие от однозарядных катионов щелочных металлов, для образцов Нафион- M^{2+} наблюдается наличие обратной зависимости теплового эффекта десорбции ДМСО $Q_{исп}$ от радиуса катиона (рисунок 60). Термическое разложение таких мембран начинается выше 300 °С, когда начинают разрушаться боковые цепи полимера.

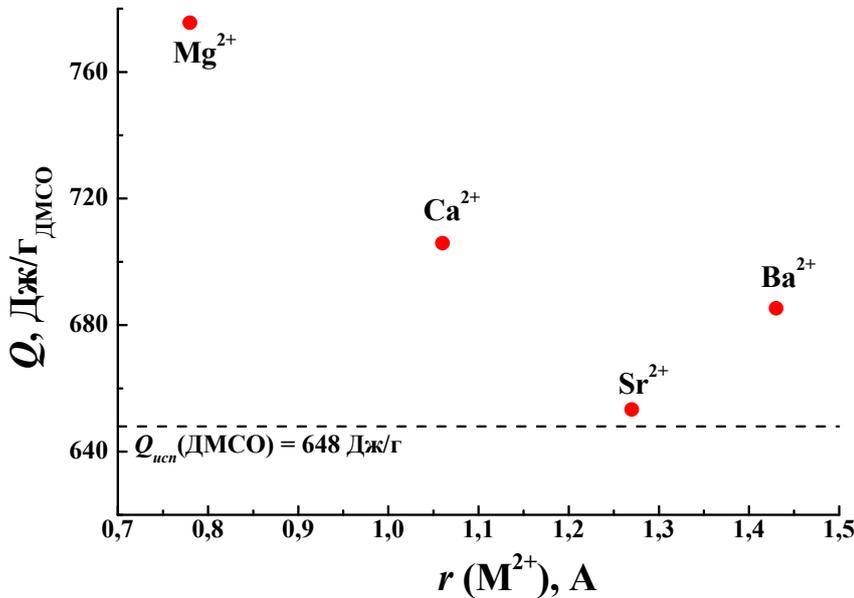


Рисунок 60 – Зависимость теплового эффекта десорбции ДМСО от радиуса катиона в мембранах Нафион- M^{2+} .

Результаты исследования фазовых переходов в мембранах Нафион- M^{2+} /ДМСО методом дифференциально-термического анализа приведены на рисунок 61. Для кривых нагрева мембран с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , как и для литиевой (см. разд. 3.2 и 3.3), аммонийной и протонированной форм (см. разд. 4.1) в области отрицательных температур наблюдается дополнительный экзотермический пик, связанный с кристаллизацией переохлажденной части ДМСО в мембране выше температуры стеклования. Фазовый переход в мембранах Нафион- M^{2+} /ДМСО, как и в случае однозарядных катионов, наблюдается около 0 °С (таблица 14). Низкая величина теплоты плавления ДМСО в мембране (таблица 14) по сравнению с чистым пластификатором позволяет заключить, что большая часть молекул ДМСО находится в связанном состоянии по причине сольватации катиона. Вследствие этого в кристаллизации участвует лишь малая часть молекул пластификатора, не входящих в сольватные оболочки катионов.

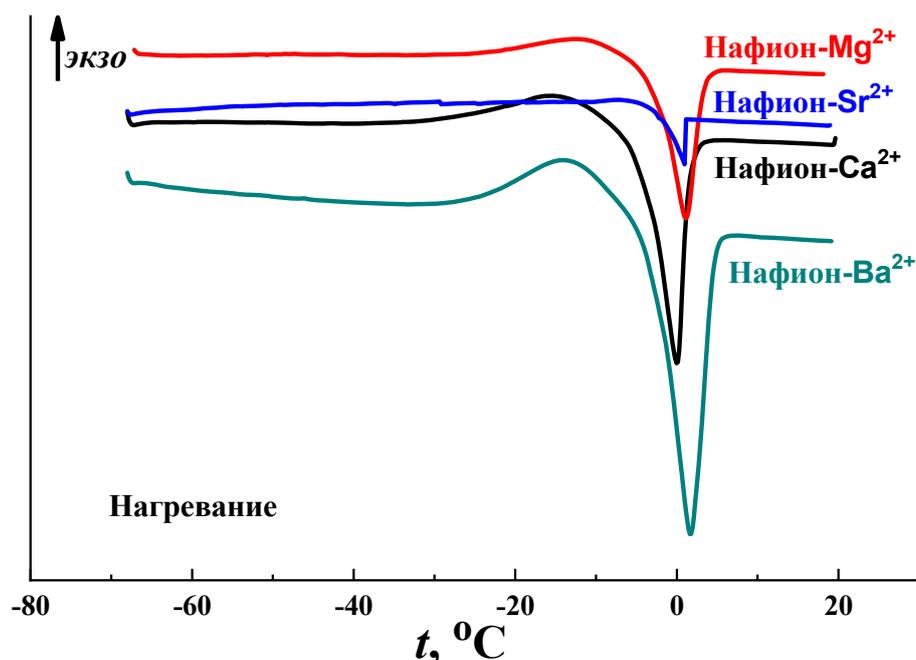


Рисунок 61 – Кривые ДСК для мембран Нафийон- M^{2+} /ДМСО с максимальным насыщением (нагрев).

Таблица 14 – Фазовые переходы в мембранах Нафийон- M^{2+} /ДМСО с максимальной степенью насыщения (по данным ДСК).

M^{2+}	W , масс. %	Нагрев		Охлаждение	
		t_{nl}^* , °C	ΔH^{**} , Дж/г _{ДМСО}	$t_{кр}$, °C	ΔH , Дж/г _{ДМСО}
Mg^{2+}	59.76	1.1	5.64	-22.1	1.82
Ca^{2+}	57.37	0.0	9.16	-24.1	4.21
Sr^{2+}	69.15	1.7	0.63	-25.2	2.98
Ba^{2+}	66.50	1.6	13.75	-20.1	9.80

* $t_{nl}(\text{ДМСО}) = 18.5 \text{ }^\circ\text{C}$, ** $\Delta H_{nl}(\text{ДМСО}) = 184 \text{ Дж/г}$

Обзорные ИК-спектры исследуемых мембран Нафийон- M^{2+} /ДМСО представлены на рисунке 62. Все они, независимо от природы катиона, имеют схожий вид. Спектроскопических проявлений связывания молекул ДМСО с катионом M^{2+} , как это можно было наблюдать для литиевых мембран, не удалось обнаружить даже в длинноволновой части спектра. К сожалению, для мембран Нафийон- M^{2+} /ДМСО ИК-спектроскопия оказалась неинформативной.

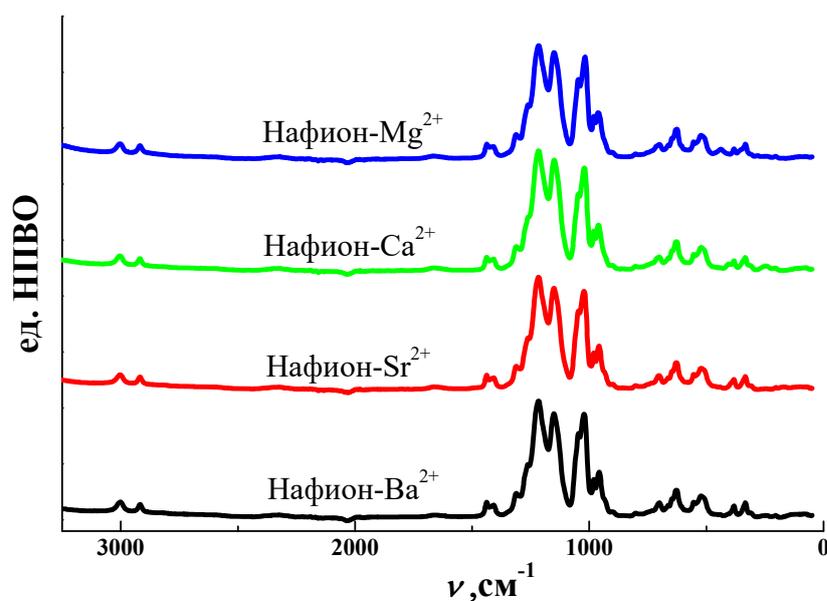


Рисунок 62 – Обзорные спектры мембран Нафiон с двухзарядными катионами.

Для исследования ионной проводимости полученных образцов полимерных электролитов в диапазоне температур от -20 до $+60$ °C применяли метод импедансной спектроскопии. На рисунке 63 показано типичное изменение годографов импеданса таких систем при изменении температуры окружающей среды на примере Нафiон- Ba^{2+} . Вид годографов для двухзарядных катионных форм мембраны аналогичен однозарядным. В области отрицательных температур годограф представляет собой полуокружность или ее часть, которая переходит в «шпору». С ростом температуры полуокружность исчезает полностью, можно наблюдать годограф в виде «шпору» (рисунок 63). Для описания годографов использовали ту же эквивалентную схему, которая приведена на рисунке 26.

Удельная ионная проводимость для полностью насыщенных ДМСО мембран Нафiон- M^{2+} составляет $0.17\text{--}0.42$ мСм/см (таблица 13) и не имеет корреляции с радиусом катиона (рисунок 64). Полученные величины проводимости вблизи комнатной температуры хорошо согласуются с литературными данными [177] для того же пластификатора.

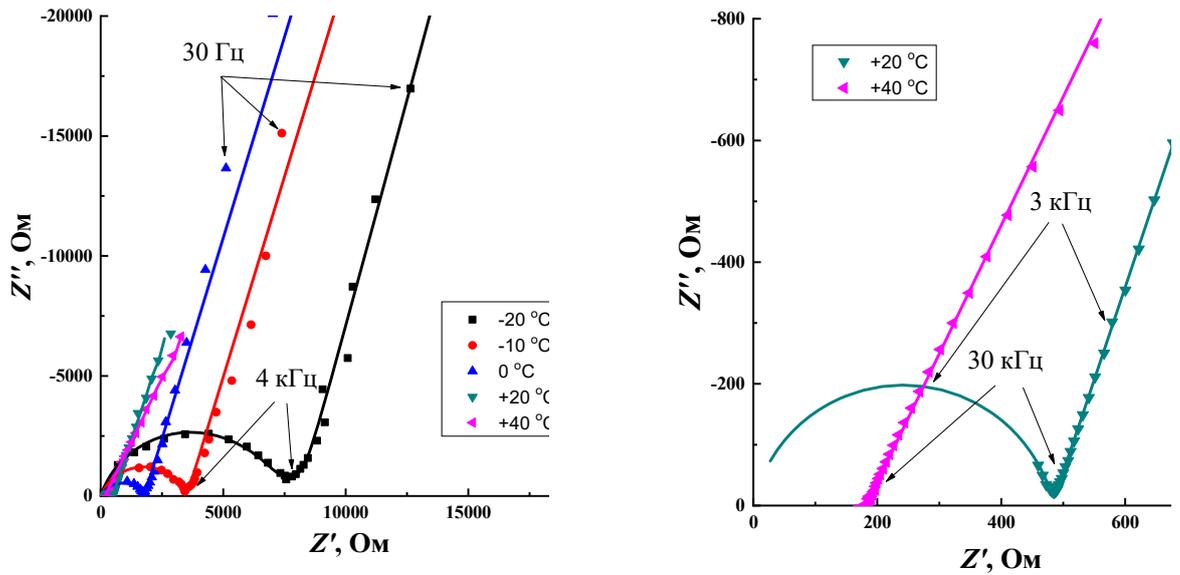


Рисунок 63 – Типичные годографы импеданса исследуемых электролитов Нафион- M^{2+} /ДМСО при разных температурах на примере Нафион- Ba^{2+} . Точки - экспериментальные значения, линии - аппроксимация по эквивалентной схеме, представленной на рисунке 26.

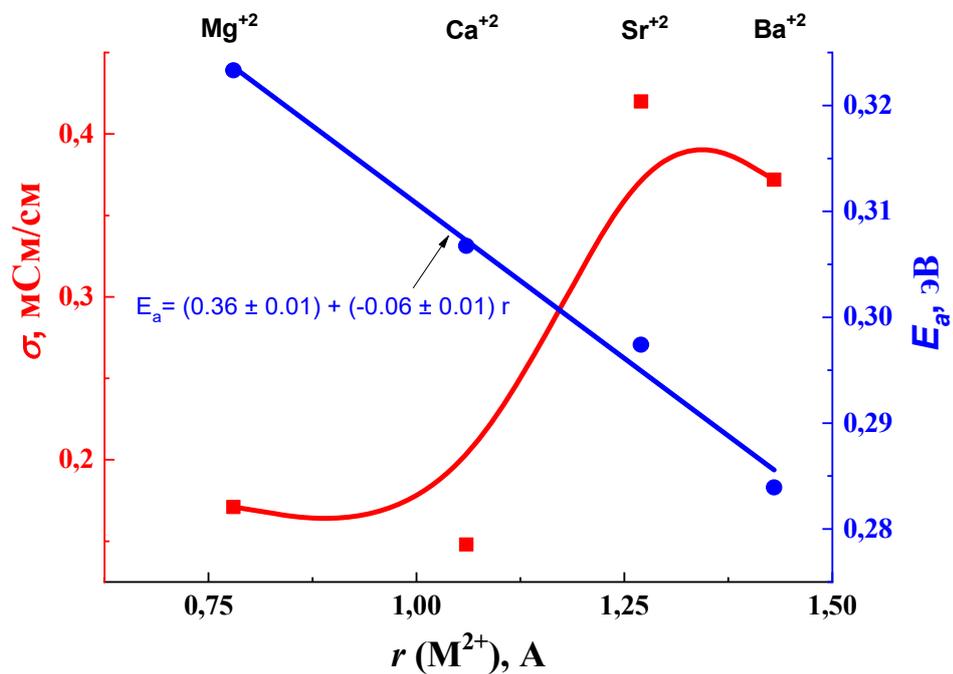


Рисунок 64 – Зависимость проводимости и энергии активации проводимости от радиуса катиона для мембран Нафион- M^{2+} /ДМСО при 30 °С.

Температурные зависимости ионной проводимости образцов мембран с двухзарядными катионами носят аррениусовский характер только на верхнетемпературном

участке (рисунок 65). С понижением температуры ниже 0°C наблюдается резкое снижение проводимости до $10^{-8} - 10^{-9}$ См/см при -20°C . Наличие излома говорит о фазовом переходе, связанном с замерзанием ДМСО в электролите. Это подтверждается и приведёнными выше данными ДСК для области отрицательных температур.

Из наклона линейных высокотемпературных участков были рассчитаны величины энергии активации проводимости E_a , приведенные в таблице 13. В отличие от σ , величина E_a хорошо коррелирует с радиусом катиона и уменьшается от 0.32 ± 0.02 до 0.28 ± 0.02 эВ в ряду $\text{Mg}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ (рисунок 64).

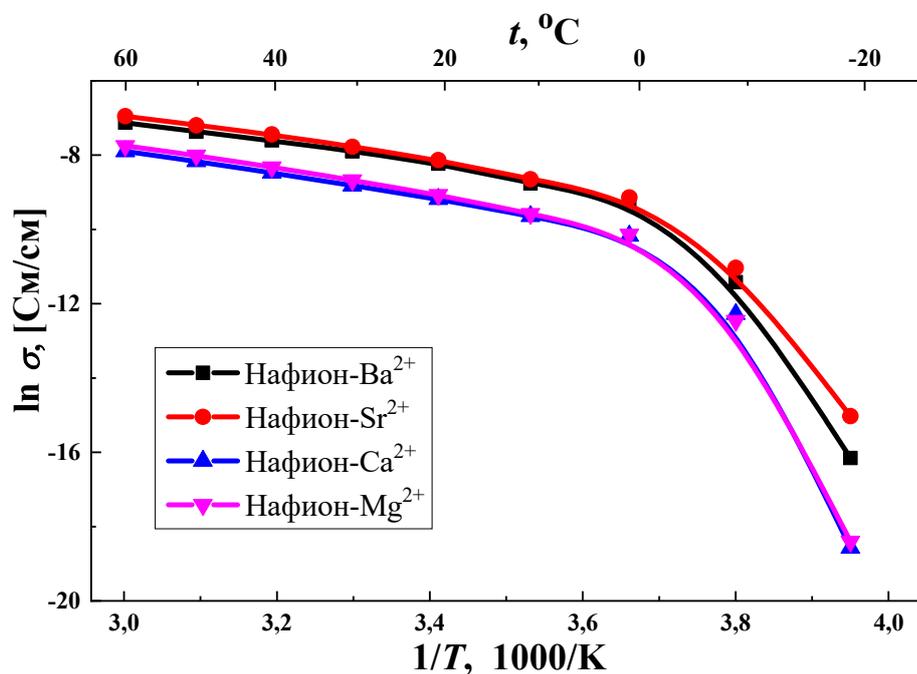


Рисунок 65 – Температурные зависимости ионной проводимости для мембран Нафион- M^{2+} /ДМСО (максимальное насыщение).

Таким образом, в данном разделе работы изучено влияние природы однозарядных и двухзарядных катионов на транспортные свойства полимерных электролитов на основе перфторированной мембраны Нафион, пластифицированной диметилсульфоксидом. Показано, что в целом зависимость некоторых физико-химических характеристик (ионная проводимость, энергия активации проводимости, тепловой эффект десорбции и теплота плавления ДМСО) для полимерных электролитов коррелирует с радиусом катиона в ряду $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$, т.к. с увеличением размера катиона уменьшается энергия его взаимодействия с растворителем и анионом (сульфогруппой). В случае двухзарядных катионов проводимость укладывается в пределы $0.17 - 0.42$ мСм/см, а энергия активация проводи-

мости линейно уменьшается с увеличением радиуса катиона. В случае электролита в литиевой форме наблюдается отклонение величин ионной проводимости, энергии активации проводимости и теплоты плавления ДМСО от общей зависимости от радиуса иона, что не всегда можно объяснить только аномально высокой степенью поглощения ДМСО.

Приведённые в главе 4 результаты были опубликованы в работах [211–216, 220–222, 235–239].

Глава 5. Протонированные и аммонийзамещенные мембраны Нафион

Как было показано в главе 4, аммоний-замещённая и протонная формы мембран, как и литиевые, обладают аномально высокой проводимостью. В связи с этим представляется целесообразным более детально исследовать физико-химические и электротранспортные свойства таких электролитов в зависимости от количества апротонного растворителя (ДМСО) в мембране.

5.1. Мембрана Нафион-Н⁺/ДМСО

Для изучения электротранспортных свойств полимерных электролитов на основе мембраны Нафион в кислой форме (очистка и перевод в протонированную форму были проведены по методике, описанной в разделе 2.1) были получены образцы с разным количеством апротонного растворителя (ДМСО). Время выдерживания мембраны в растворителе варьировалось от нескольких секунд до двух суток. Количество внедренного апротонного растворителя и толщины полученных плёночных образцов приведены в таблице 15.

На рисунке 66 приведена зависимость толщины плёнок Нафион в кислой форме от содержания ДМСО. Можно видеть, что толщина мембраны монотонно возрастает с увеличением n . При этом на зависимости наблюдается два прямолинейных участка с изломом в области $n = 2$. При $n < 2$ толщина мембраны быстро увеличивается от 125 до 165 мкм, а при $n > 2$ рост замедляется, достигая величины 190 мкм при максимальном насыщении ДМСО ($n = 13.3$). Наличие излома при $n = 2$ может повлиять на протонтранспортные характеристики исследуемой мембраны.

Таблица 15 - Количество молей ДМСО в расчёте на моль протона (n), степень насыщения растворителем (W) и толщина мембраны (d) для Нафион-Н⁺/ДМСО.

n	W , масс. %	d , мкм
0	0	125
1.2	8.9	150
2.3	16.4	165
4.8	34.4	170
7.0	49.5	175
9.7	69.2	185
13.3	92.8	190

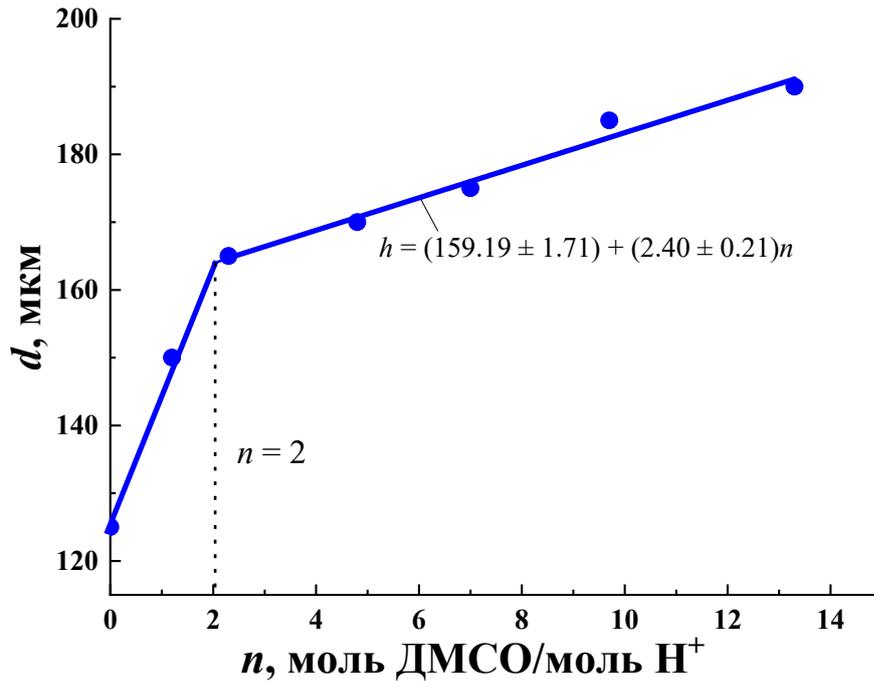


Рисунок 66 – Зависимость толщины мембраны Нафион-Н⁺ от содержания ДМСО в образце.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале от -70 до +20 °С приведены на рисунке 67. Согласно полученным данным, для мембран с n от 0 до 4.8 на кривых ДСК не наблюдается каких-либо тепловых эффектов.

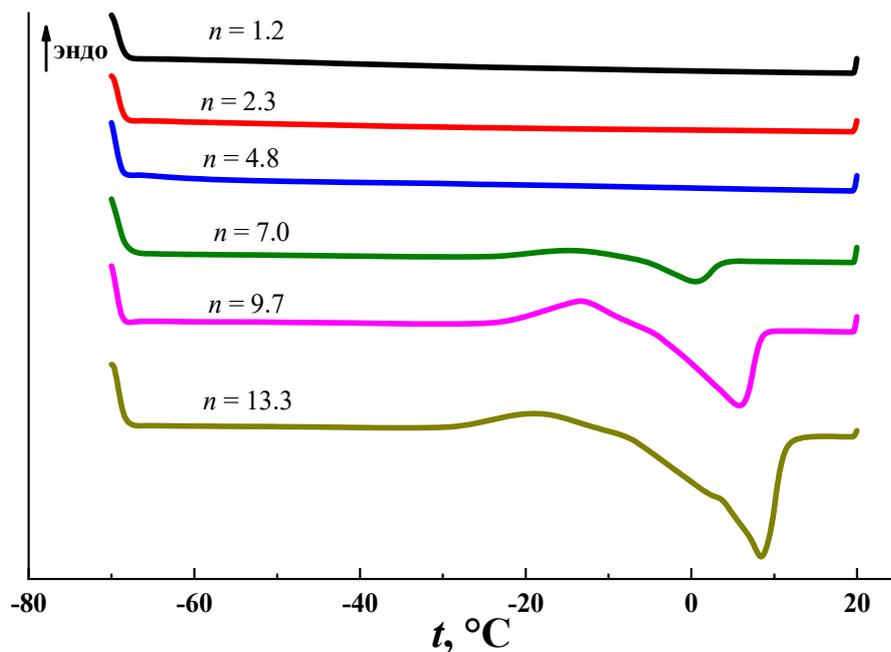


Рисунок 67 – Кривые ДСК для кислой формы Нафиона с разным содержанием ДМСО (нагрев).

Первый слабо выраженный эндотермический пик с максимумом при $t_{fn} = 0.9$ °С и предшествующий ему размазанный экзотермический эффект в области от ~ -25 до ~ -5 °С наблюдается для плёнки с $n = 7.0$. Увеличение содержания пластификатора в мембране делает эти эффекты всё более заметными, одновременно приводя к постепенному сдвигу экзотермического пика в сторону более высоких температур и усложнению его контура. Наличие первого экзотермического пика, вероятно, связано с кристаллизацией переохлажденного растворителя после выхода из стеклообразного состояния (как и для других образцов, описанных в главах 3 и 4). Второй эндотермический пик говорит о фазовом переходе растворителя (ДМСО). Для исходного ДМСО $t_{ml} = 18.5$ °С, тогда как в протонированной мембране за счет капиллярного эффекта эта температура заметно ниже.

На рисунке 68 представлены спектры ИК НПВО двух исходных образцов Нафиона, выдержанных в течение недели над P_2O_5 . Степень обезвоживания реагентов контролировали по спектрам ИК НПВО и спектрам ИК поглощения. Проверка показала, что растворитель ДМСО безводен, тогда как Нафион содержит остаточную воду в количестве $H_2O/H^+ = 1$.

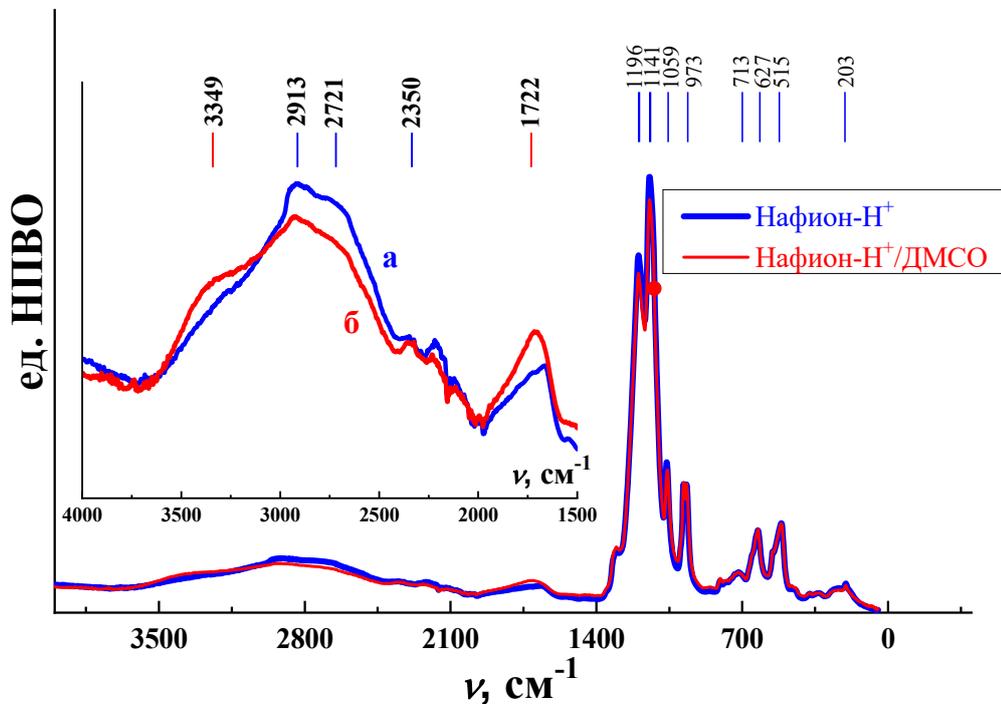


Рисунок 68 – Обзорные спектры ИК НПВО мембран Нафиона, высушенных над P_2O_5 : а – содержание воды отвечает моногидрату (МН), б – содержание воды незначительно превышает необходимое для образования МН.

Признаком связывания протона молекулами ДМСО служит появление рельефной полосы с широким контуром и двумя максимумами при 780 и 853 см^{-1} в спектре ИК НПВО на участке, где у исходных компонентов системы МН – ДМСО нет собственных интенсивных полос поглощения (рисунок 69). Значению $n = \text{ДМСО}/\text{H}^+ = 2.3$ отвечает максимальное значение интенсивности найденной полосы (рисунок 70). При переходе от $n = 2.3$ к 4.8, 7.0; 9.7 и 13.3 (и к $n = 1,2$) ее интенсивность последовательно уменьшается. При $n < 2.3$ и при $n > 2.3$ концентрация комплекса снижается. В первом случае снижение концентрации обусловлено дефицитом молекул ДМСО, а во втором – избыточным их содержанием в составе мембраны. Таким образом, протонный комплекс может быть охарактеризован формулой $\text{H}^+(\text{ДМСО})_2$. Выдержка пластифицированных мембран в течение 3 часов под вакуумом при комнатной температуре приводит к удалению всех молекул ДМСО, кроме последних двух. Наблюдения показали, что интенсивность полос несколько не меняется у оставшихся двух молекул ДМСО даже в течение суток выдержки под вакуумом.

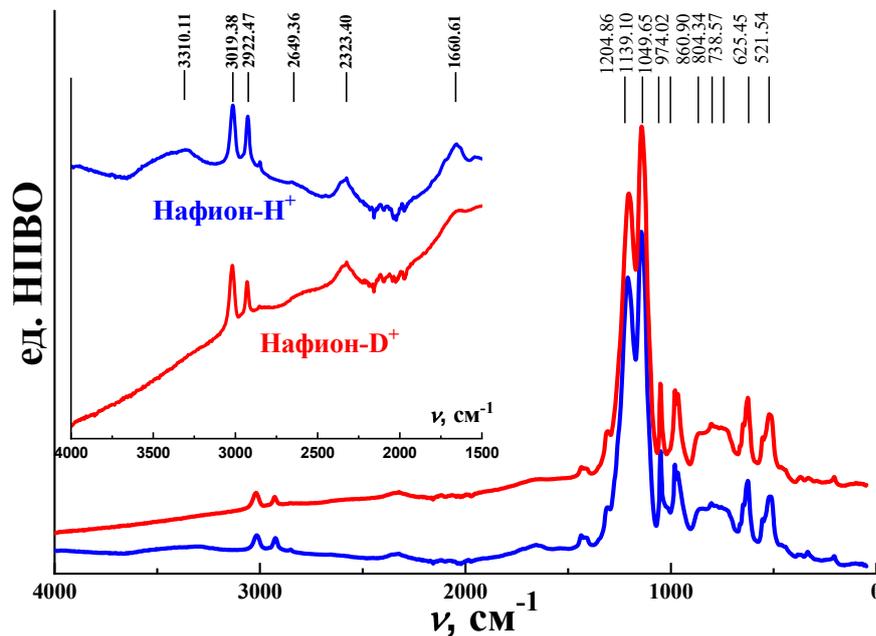


Рисунок 69 – Обзорные спектры ИК НПВО мембраны Нафион- H^+ /ДМСО со следами воды (а) и безводной (б) при $n = 2.3$.

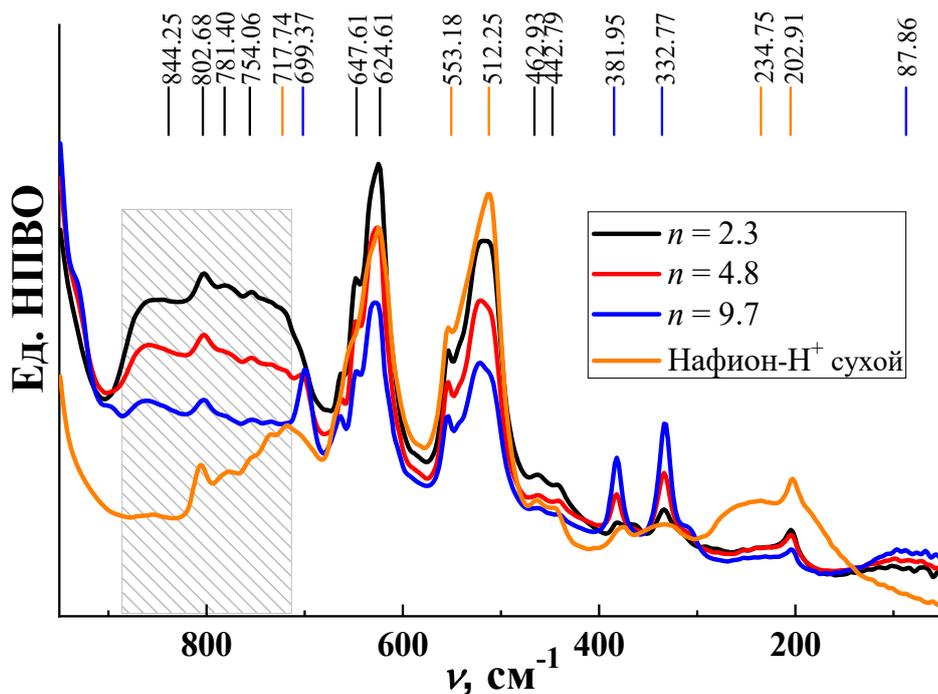


Рисунок 70 – Контуры аналитической полосы $\nu(\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O})$ комплекса $\text{H}^+(\text{DMCO})_2$ (заштрихованная область).

Контур полосы валентного антисимметричного колебания $\nu_{as}(\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O})$ сильной внутрикомплексной водородные силы (ВС) чрезвычайно размыт (как обычно в таких случаях). Ее максимум с трудом обнаруживается на общем фоне при $\sim 2500 \text{ см}^{-1}$. Неширокий слабый выступ при 2323 см^{-1} на размытом контуре полосы сильных ВС относится к составному колебанию $1142 + 1204 \text{ см}^{-1}$ фторуглеродных связей. Деформационные колебания сильной ВС вызывают появление умеренно широких слабых полос при 1637 и 1530 см^{-1} . Первая была отнесена к плоскостному колебанию $\delta(\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O})$, а вторая – к внеплоскостному колебанию $\omega(\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O})$. В то время как аналитическая полоса комплекса с максимумами при 780 и 853 см^{-1} относится, предположительно, к валентному симметричному колебанию связи SO молекулы DMCO , связанной протоном. Изотопзамещение $\text{H} - \text{D}$ не приводит к ее смещению.

Полоса валентного колебания $\nu(\text{SO})$ свободной (то есть не связанной протоном) молекулы DMCO при $n = 1.2$ имеет недостаточно большую интенсивность, чтобы проявиться в спектре. Также при $n = 2.3$ она не разрешается, хотя возникает плечо при 1019 см^{-1} на контуре полосы $\nu_s(\text{SO}_3)$ ионизированной сульфогруппы. С увеличением n интенсивность увеличивается, и тогда формируется максимум $\nu(\text{SO})$ при 1029 см^{-1} (рисунок 70). Контур сближается с рельефным контуром полосы $\nu(\text{SO})$ жидкой фазы DMCO по мере увеличения n . Зависимость формы огибающей кривой полос $\nu_s(\text{SO}_3)$ и $\nu(\text{SO})$ может быть воспроизведена в

грубом приближении посредством суммирования спектра ИК НПВО мембраны ($n = 1.2$ и 2.3) с умноженным на произвольный коэффициент спектром ИК НПВО жидкой фазы ДМСО (рисунок 71).

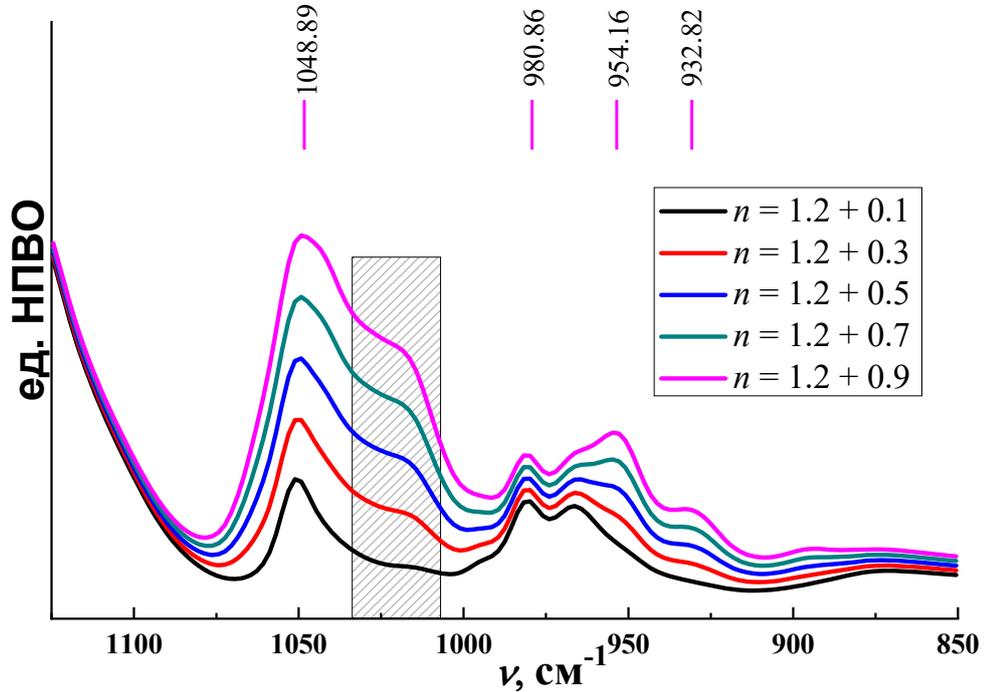


Рисунок 71 – Контуры полосы ДМСО $\nu(\text{SO})$ (заштрихованная область), рассчитанные посредством сложения спектра мембраны ($n = 1.2$) со спектром жидкой фазы ДМСО для образцов Нафион- H^+ /ДМСО.

Установленный для всего набора значений n массив основных колебательных частот ДМСО приведён в таблице

Таблица 16, а полимерных цепей – в таблице 17.

Высокая устойчивость ионов $\text{H}^+(\text{ДМСО})_2$ объясняется образованием сильной внутрикомплексной водородной связи $\text{O}\dots\text{H}^+\dots\text{O}$. Регистрация расщепленной полосы колебания $\nu(\text{SO})$ при $780\text{--}850\text{ см}^{-1}$ указывает на смещение протона из центра симметрии связи $\text{O}\dots\text{H}^+\dots\text{O}$, либо на изгиб этой связи. Симметрия нарушается, предположительно, электростатическим полем аниона $-\text{C}-\text{SO}_3^-$. Те молекулы ДМСО, которые не входят в состав комплекса $\text{H}^+(\text{ДМСО})_2$, могут рассматриваться как свободные. При этом они образуют между собой ассоциаты, подобные тем, что образуются в жидком ДМСО. Аналитическим признаком ассоциации служит полоса диполь – дипольных взаимодействий молекул, расположенная в длинноволновой ($84\text{--}88\text{ см}^{-1}$) области спектра.

Таблица 16 – Основные колебательные частоты молекулы ДМСО, найденные при изучении методом спектроскопии ИК НПВО пластифицированных ($n = 1.2-13.3$) мембран Нафiona (см^{-1}).

<i>n</i>						ДМСО жидк.	Приближенное отнесение
1.2	2.3	4.8	7.0	9.7	13.3		
3022	3015	3008	3004	3002	3001	2996	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2928	2925	2921	2919	2917	2917	2912	$\nu_s(\text{CH}_3)$
1435	1436	1437	1437	1437	1437	1437	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1419	1419	1419	-	-	-	-	
-	-	-	1408	1408	1408	1408	$\delta_s(\text{CH}_3)$
-	-	-	1311	1311	1311	1310	
-	-	-	-	-	-	1060 пл.	$\nu(\text{S=O})$
-	1019	1030	1031	1029	-	1043	
-	-	-	-	-	1019 пл.	1020 пл.	
-	-	-	953	953	953	952	$\rho(\text{CH}_3)$
-	-	-	-	928 пл.	929 пл.	930	
-	-	-	-	-	-	896	
-	-	-	700	699	699	697	$\nu_{as}(\text{CS})$
-	-	-	663	664	664	668	$\nu_s(\text{CS})$
-	-	382	382	382	382	381	$\delta(\text{CSO})$
327	334	333	333	333	333	331	$\delta(\text{CSC})$
-	-	84	84	88	88	83	$\nu(\text{C}\dots\text{O})$

Таблица 17 – Основные колебательные частоты фторуглеродных цепей, найденные при изучении методом спектроскопии ИК НПВО исходных ($n = 0$) и пластифицированных ($n = 1,2-13,3$) мембран Нафiona (см^{-1}).

<i>n</i>							Приближенное отнесение
0	1.2	2.3	4.8	7.0	9.7	13.3	
1304	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{CC})?$
1197	1204	1209	1212	1214	1218	1218	$\nu_{as}(\text{CF}_2), \nu_{as}(\text{SO}_3)$
1144	1143	1144	1147	1149	1151	1151	$\nu_s(\text{CF}_2)$
1062	1051	1050	1049	1048	1047	1047	$\nu_s(\text{SO}_3)$
982	981	980	980	981	981	981	$\nu_{as}(\text{COC})$
967	967	966	964	-	-	-	$\nu_s(\text{COC})$
805	803	803	803	803	803	803	$\delta(\text{CCF}), \nu(\text{CS})$
718	-	-	-	-	-	-	$\delta(\text{CCF})$
647	649	648	647	647	647	647	$\omega(\text{CF}_2)$
624	624	624	626	625	627	627	$\omega(\text{CF}_2), \nu(\text{CS}), \delta_{as}(\text{SO}_3)$
553	554	553	554	554	554	555	$\delta(\text{CCF}), \delta(\text{COC}), \delta_s(\text{SO}_3)$
512	513	519	521	520	521	522	$\rho(\text{CF}_2), \omega(\text{CF}_2)$
463	463	463	462	462	463	463	$\rho(\text{SO}_3)$
443	443	443	442	442	441	442	$\rho(\text{SO}_3)$
203	204	204	204	204	204	204	$\chi(\text{CF}_2)$

Таким образом, в процессе пластификации растворителем ДМСО не полностью обезвоженной мембраны Нафion ионы H_3O^+ диссоциируют, а молекулы растворителя подвергаются протонированию, что приводит к образованию комплексных ионов $\text{H}^+(\text{ДМСО})_2$. Комплексные ионы сосуществуют в исследованных мембранах с ионами $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$. Можно предположить, что симметрия нарушается электростатическим полем аниона $-\text{C}-\text{SO}_3^-$. Молекулы ДМСО, не вошедшие в состав комплекса, образуют между собой ассоциаты. Аналитическим признаком ассоциации служит полоса диполь – дипольных взаимодействий молекул, расположенная в длинноволновой ($84-88 \text{ см}^{-1}$) области спектра.

Протонную проводимость мембран Нафion- H^+ /ДМСО измеряли методом электрохимического импеданса. Типичные годографы импеданса для исследуемых образцов

представлены на рисунке 60 на примере плёнок с $n = 13.3$. Вид годографов обычен для уже изученных катионных форм мембраны: годограф импеданса образцов представляет собой часть полуокружности, переходящую в “шпору”, с ростом температуры часть полуокружности исчезает и остается только “шпора”. Полученные спектры импеданса хорошо аппроксимируются эквивалентной схемой, приведенной на рисунке 26.

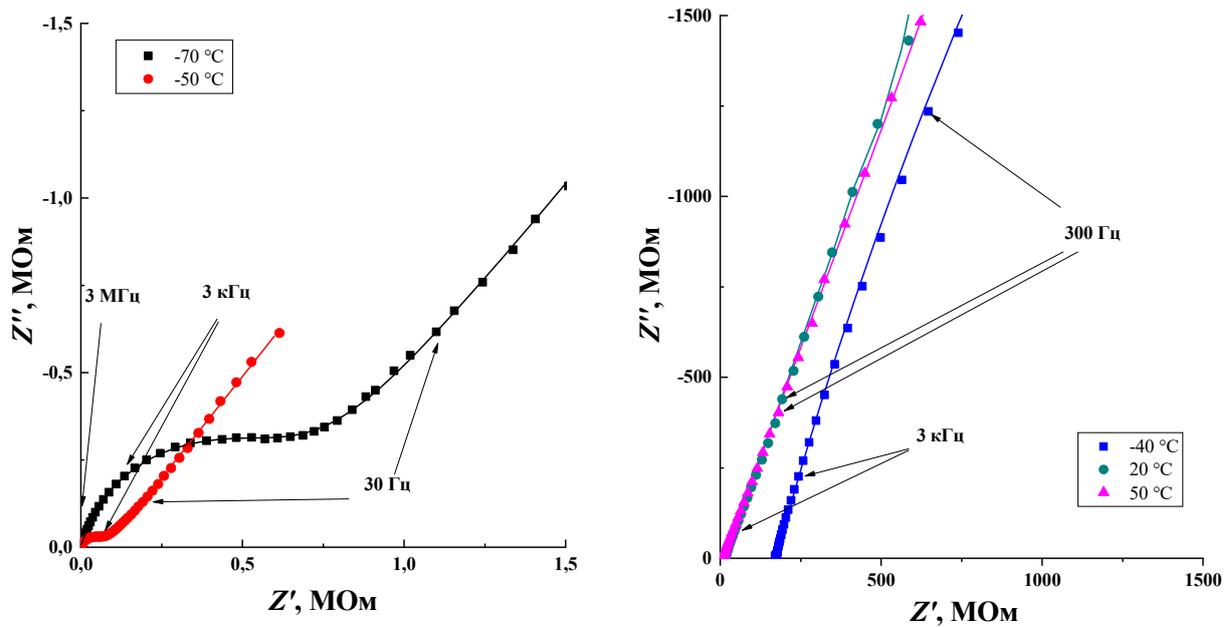


Рисунок 72 – Годографы импеданса мембраны Нафион-Н⁺/ДМСО, ($n = 13.3$) при различной температуре. Точками обозначены экспериментальные данные, линиями аппроксимация по эквивалентной схеме (рисунок 26).

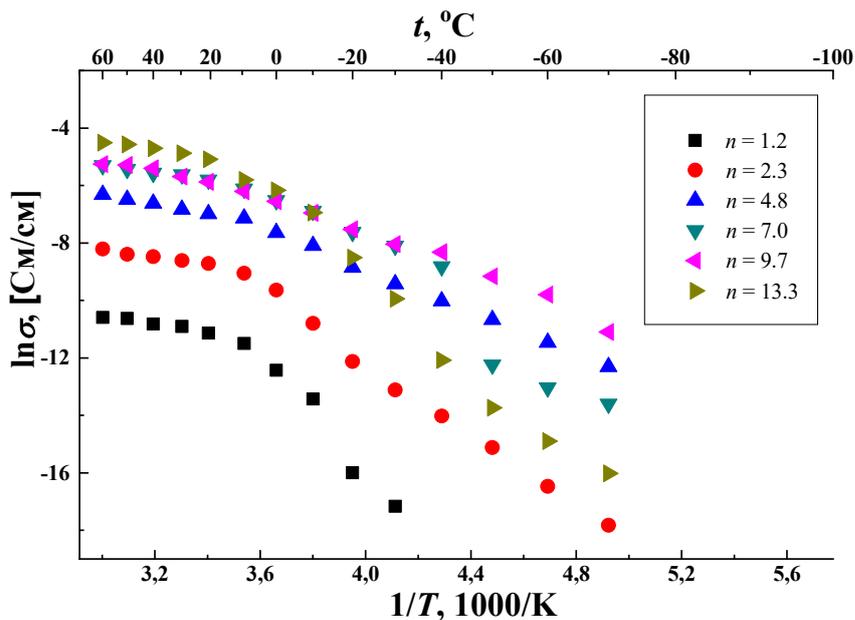


Рисунок 73 – Температурная зависимость проводимости мембран Нафион-Н⁺/ДМСО с различным содержанием пластификатора.

Температурные зависимости проводимости в аррениусовских координатах (рисунок 73) имеют сложный характер и состоят из двух прямолинейных участков с изломом в области $+5-0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зависимости от степени насыщения мембраны. В низкотемпературной области наблюдается резкое падение проводимости, как и для описанных выше мембран в солевых формах, связанное с замерзанием пластификатора. Это подтверждают и данные ДСК (рисунок 67). Величина энергии активации проводимости в области положительных температур, рассчитанная по уравнению Аррениуса из наклона температурных зависимостей, не зависит от содержания ДМСО в мембране и составляет $0,13\pm 0,01\text{ эВ}$ (рисунок 74), что говорит о неизменности механизмы переноса протонов.

Параметры протонной проводимости мембран Нафион- H^+ /ДМСО как функция содержания пластификатора представлены на рисунке 74. При максимальном насыщении мембран протонная проводимость составляет $7,6\text{ мСм/см}$. Экстраполяция зависимости протонной проводимости мембран при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ на ось составов даёт величину порога протекания, из которой следует, что минимальной транспортной частицей служит комплекс $\text{H}^+(\text{ДМСО})_2$. Это коррелирует как с данными ИК спектроскопии, так и с характером изменения толщины мембраны Нафион- H^+ в зависимости от содержания ДМСО в образце (рисунок 66).

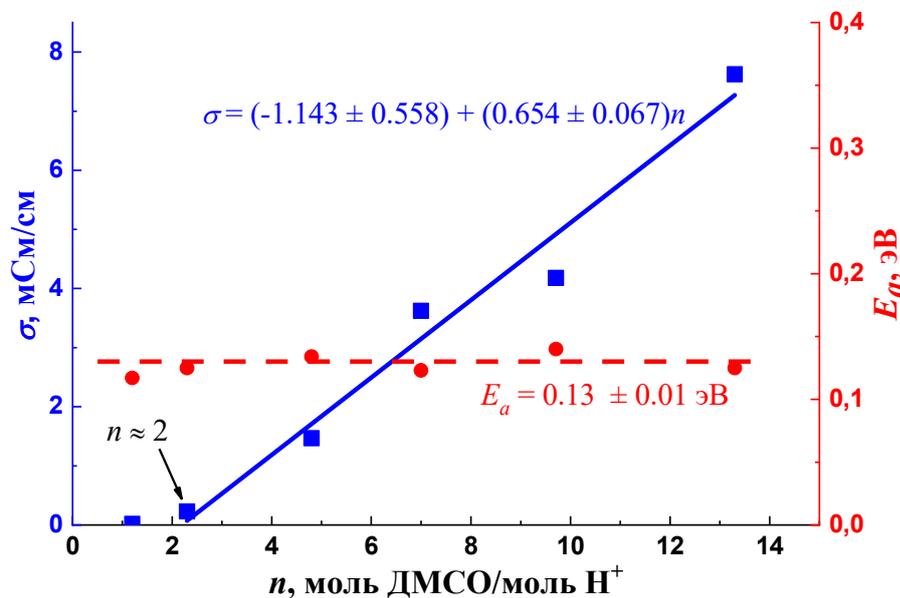


Рисунок 74 – Зависимости протонной проводимости и энергии активации проводимости электролита Нафион- H^+ /ДМСО от содержания ДМСО при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.2 Мембрана Нафион-NH₄⁺/ДМСО

Образцы аммонийной формы Нафиона (Нафион-NH₄⁺) с различным содержанием пластификатора (ДМСО) были получены аналогично другим описанным выше электролитам по методике, приведённой в разделе 2.1. Состав образцов Нафион-NH₄⁺/ДМСО представлен в таблице 18.

Таблица 18 – Состав исследуемых образцов Нафион-NH₄⁺/ДМСО (n – число молей ДМСО в расчёте на 1 моль катионов аммония; W – степень насыщения мембраны пластификатором).

W, масс. %	0	18.0	46.5	64.1	82.5	97.5	119.1
n, моль ДМСО/моль NH₄⁺	0	2.6	6.7	9.2	11.8	14.0	17.1

Как видно из таблицы, при полном насыщении мембраны степени набухания составляет 119.1%, что соответствует $n = 16.8$ молекулам ДМСО на ион аммония. Эти величины почти в два раза выше, чем для ионов щелочных (Na⁺, K⁺, Rb⁺ и Cs⁺) и щелочноземельных (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) металлов и приближаются к соответствующим значениям для литиевой формы Нафиона ($W \sim 130\%$, $n = 18.5$).

На рисунке 75 представлена зависимость толщины мембраны от степени насыщения диметилсульфоксидом. Как видно, на зависимости можно выделить три почти прямолинейных участка. При насыщении мембраны до значения $n = 6$ (область I) толщина мембраны увеличивается, однако её планарные размеры (ширина и длина) при этом практически не изменяются. При изменении n от 6 до 12 (область II) толщина мембраны уменьшается, а планарные размеры полимерной матрицы увеличиваются. И, наконец, при изменении n от 12 до полного насыщения (область III) мембраны растёт как толщина, так и планарные размеры мембраны. Можно предположить, что сложный характер изменения геометрических размеров мембраны Нафион-NH₄⁺ по мере насыщения пластификатором (ДМСО) отражает структурные изменения в самой мембране.

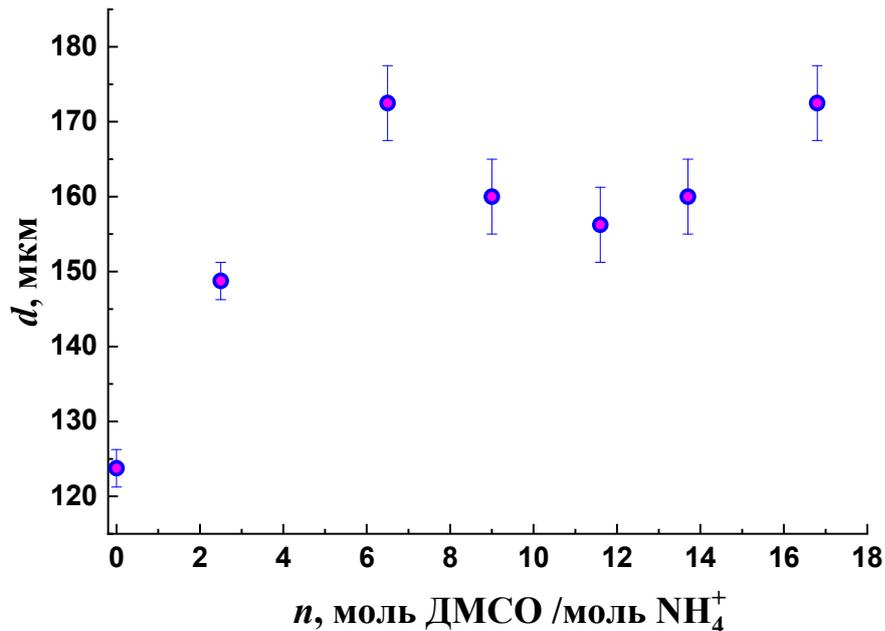


Рисунок 75 – Зависимость толщины мембраны Нафион-NH₄⁺ от степени насыщения диметилсульфоксидом.

Следует отметить, что содержание пластификатора в мембранах, полученное из данных термогравиметрического анализа, оказалось меньше, чем установленное по данным гравиметрии при их изготовлении (таблица 19). Разница в результатах двух методов соответствует в среднем одной молекуле ДМСО на ион аммония. По-видимому, такое количество молекул ДМСО настолько сильно связано с полимерной матрицей, что не удаляется из неё в условиях термогравиметрического эксперимента.

Таблица 19 – Степень насыщения мембраны пластификатором (W) по данным гравиметрии и ТГА, максимум теплового эффекта десорбции ДМСО (t_{ucn}), ионная проводимость при 30 °C ($\sigma^{30^\circ C}$) и энергии активации проводимости (E_a) исследуемых электролитов Нафион-NH₄⁺/ДМСО.

n	W , масс. %	W (ТГА), масс. %	Δn	t_{ucn}^{**} ДМСО, °C		$\sigma^{30^\circ C}$, См/см	E_a , эВ	
				t_1	t_2		До $t_{\phi n}$	После $t_{\phi n}$
0.0	–	–	–	–	–	$1.1 \cdot 10^{-7}$	0.76	–
2.6	18.0	–	–	–	–	$1.4 \cdot 10^{-4}$	0.43	–
6.7	46.5	30.2	1.2	64.5	114.8	$2.7 \cdot 10^{-3}$	0.11	0.26
9.2	64.1	59.0	0.8	75.2	144.9	$2.7 \cdot 10^{-3}$	0.10	0.28
11.8	82.5	50.6	1.1	73.0	136.9	$3.7 \cdot 10^{-3}$	0.09	0.32
14.0	97.5	64.5	1.4	80.1	144.7	$4.0 \cdot 10^{-3}$	0.14	0.25
17.1	119.1	90.8	1.0	83.4	143.7	$4.2 \cdot 10^{-3}$	0.12	0.28

* ΔH_{ucn} чистого ДМСО = 648 Дж/г

** $t_{кин}$ (ДМСО) = 189 °C

По данным синхронного термического анализа, процесс испарения ДМСО из мембран Нафион-NH₄⁺ начинается при температуре около 40 °С (рисунок 76). В отличие от других катионных форм Нафиона, рассмотренных выше, для аммонийной формы на кривых ДСК наблюдается 2 пика независимо от n (рисунок 76б), что предположительно связано с наличием слабо- и сильно связанных молекул пластификатора. При увеличении n максимумы пиков T_{var} , соответствующих испарению ДМСО, сдвигаются в область высоких температур (65 и 115 °С для $n = 6.5$ и 84 и 144 °С для $n = 16.8$) (таблица 19). Следует подчеркнуть, что, в отличие от других солевых форм Нафиона, описанных выше в главах 3 и 4, для Нафион-NH₄⁺/ДМСО процесс десорбции полностью завершается при достижении температуры 200 °С (кривая ТГ выходит на плато, рисунок 76а). При нагревании образцов выше 350 °С происходит термическое разложение самой полимерной матрицы.

Для исследования фазовых переходов в мембранах Нафион-NH₄⁺/ДМСО использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Для мембран со степенью насыщения $n = 0$ и 2.5 на кривых ДСК не наблюдается каких-либо тепловых эффектов как при нагревании, так и при охлаждении образца (рисунок 77). Это говорит о том, что при таком содержании пластификатора в электролите отсутствуют фазовые переходы (ДМСО не замерзает). Первый слабозаметный эндотермический пик с максимумом при $t_{ph} = -4.7^\circ\text{C}$, отвечающий процессу плавления ДМСО в Нафине, наблюдается для $n = 6.7$ (таблица 20). При увеличении содержания ДМСО в образцах выше $n > 6$ максимумы пиков сдвигаются в область более высоких температур, приближаясь к температуре плавления чистого ДМСО (18.5 °С). Для максимально насыщенного образца ($n = 17.1$) на кривой нагрева наблюдается экзотермический пик с максимумом при температуре +3.6 °С. Его наличие, вероятно, связано с кристаллизацией переохлажденного растворителя после выхода из стеклообразного состояния. Такое же явление наблюдается для литированного Нафиона, насыщенного ДМСО, и для протонированной формы (дел 5.1).

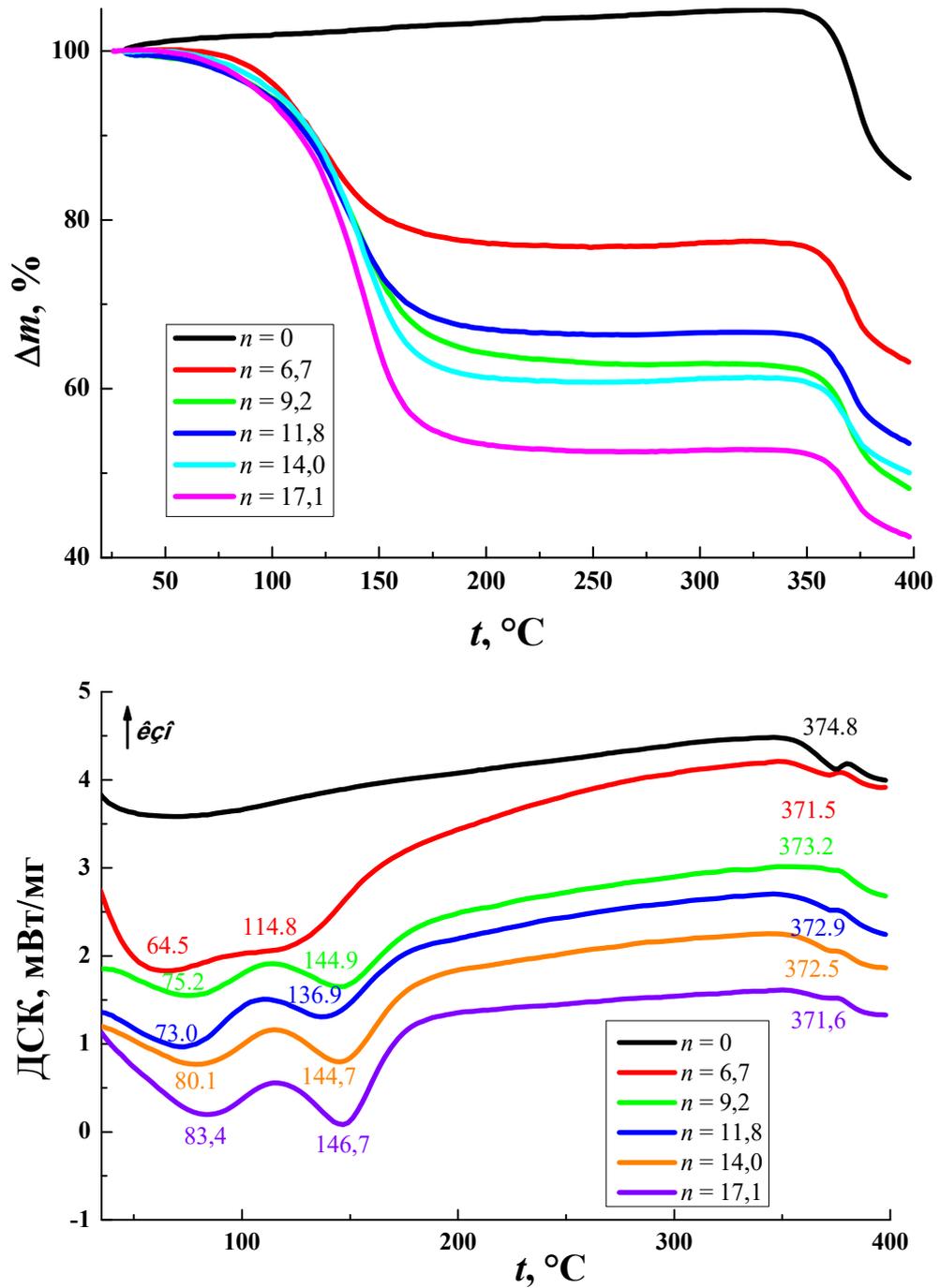


Рисунок 76 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б) для мембран Нафйон- NH_4^+ /ДМСО с различным содержанием пластификатора.

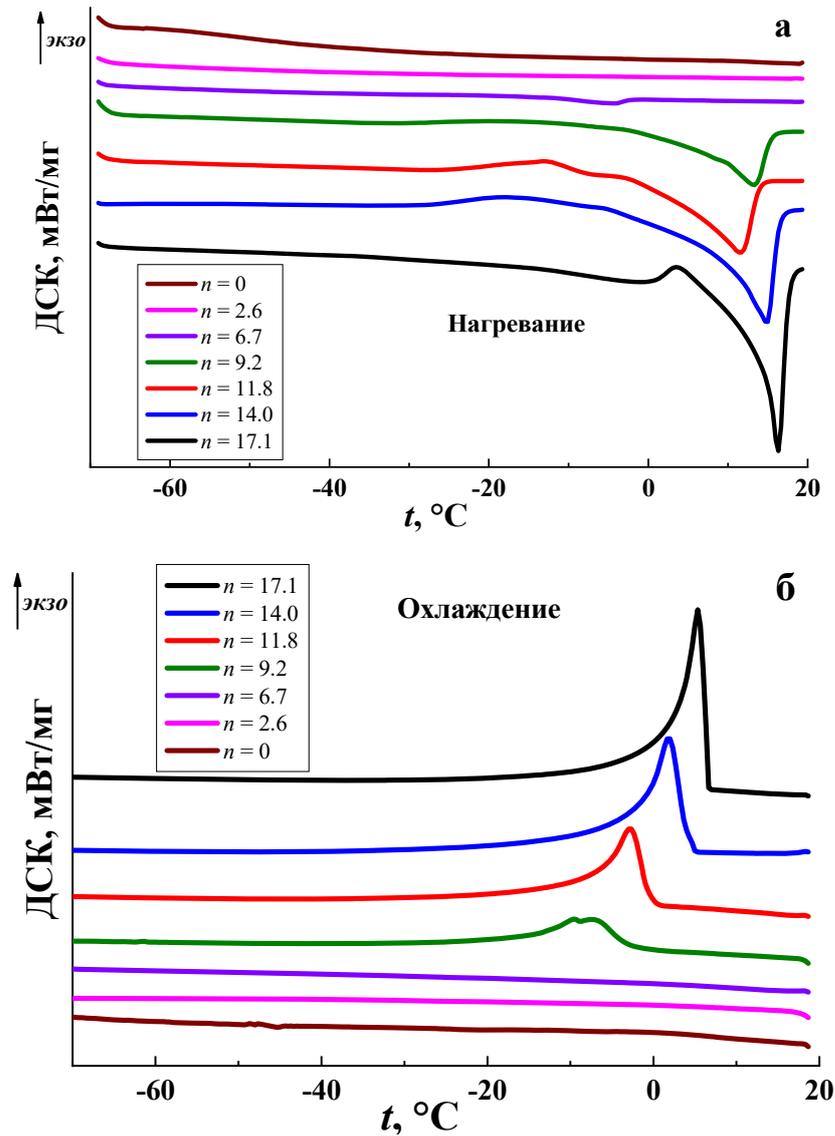


Рисунок 77 – Кривые ДСК образцов Нафион- NH_4^+ /ДМСО с разным содержанием пластификатора, снятые в режимах нагрева (а) и охлаждения (б).

Величины энтальпии плавления/кристаллизации возрастают с увеличением n , достигая значений 39.2 и 58.4 Дж/г при $n = 17.1$, соответственно (таблица 20). При этом расчетные значения энтальпии $\Delta H_{\text{расч}}$ (по (5)) больше экспериментальных $\Delta H_{\text{эксп}}$ для всех составов. Такое расхождение связано с тем, что в порах Нафиона молекулы ДМСО можно разделить на два типа, аналогично молекулам воды. [например, ²⁴⁰–²⁴³] Первый тип – прочно "связанные" с ионами молекулы ДМСО, входящие в первую координационную сферу катиона. Второй тип – "не связанные" или "свободные" (bulk-like) молекулы пластификатора, входящие во вторую и более сферу окружения иона аммония. Т.к. такие молекулы уже структурированы, они не испытывают фазового перехода, что не учитывает ур. (5). Второй тип – «свободные» молекулы пластификатора, расположен-

ные ближе к центру пор, замерзающие при достижении температуры фазового перехода. Число молекул второго типа (n_3), рассчитанное по ω_3 ($n_3 = n \cdot \omega_3 / 100\%$), увеличивается с ростом n . Значение n_3 при максимальном насыщении мембраны достигает 8.9 и 9.7 при нагреве и охлаждении соответственно (Таблица 20). Пересечение линейной интерполяции значений n_3 (синяя линия) с осью X дает количество незамерзающих молекул ДМСО на ион аммония: $n_{H3} = 6.9 \pm 0.9$ (рисунок 78). Кроме того, число незамерзающих молекул ДМСО может быть определено как $n_{H3} = n - n_3 = 7.4 \pm 0.8$ (красные точки и красная линия на рисунок 78).

Таблица 20 – Температуры фазовых переходов ($t_{фн}$), рассчитанные и экспериментальные энтальпии плавления/кристаллизации (ΔH), доля незамерзающего ДМСО (ω_3) и число замерзающих молекул ДМСО (n_3).

n	Нагревание					Охлаждение				
	$t_{фн}$, °C	$\Delta H_{расч.}$, Дж/г*	$\Delta H_{экс.}$, Дж/г	ω_3 , масс. %	n_3	$t_{фн}$, °C	$\Delta H_{расч.}$, Дж/г	$\Delta H_{экс.}$, Дж/г	ω_3 , масс. %	n_3
6.7	-4.7	193.1	3.5	1.8	0.1	–	–	–	–	
9.2	13.2	186.2	46.0	24.7	2.3	-8.6	194.5	47.1	24.2	2.2
11.8	11.4	187.0	56.0	30.0	3.5	-2.7	192.4	67.7	35.2	4.2
14.0	14.7	185.6	81.4	43.9	6.1	2.0	190.7	93.3	48.9	6.8
17.1	16.1	185.0	96.2	52.0	8.9	5.6	189.3	107.4	56.7	9.7

*Величины энтальпии приведены в Дж на грамм ДМСО. ΔH_0 – энтальпия плавления чистого ДМСО ($\Delta H_0 = 183.9$ Дж/г).

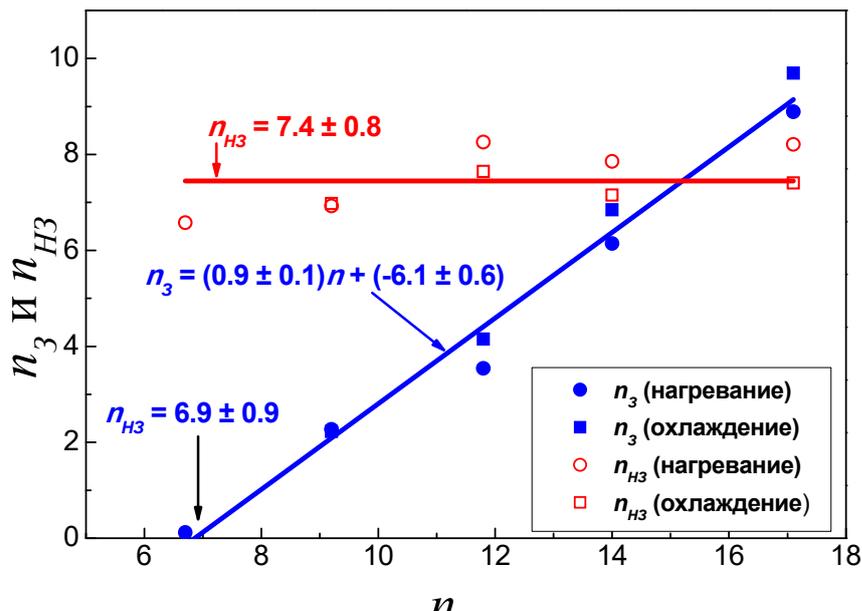


Рисунок 78 – Число замерзающих (bulk-like) и незамерзающих молекул ДМСО на ион аммония в зависимости от содержания пластификатора в электролите, рассчитанных при нагревании и охлаждении образцов.

Для изучения состояния молекул пластификатора в мембране Нафион- NH_4^+ /ДМСО использовали метод ИК спектроскопии. На рисунке 79 приведены обзорные спектры ИК НПВО мембран, пластифицированных ДМСО. С аналитической точки зрения наибольший интерес представляют две полосы ν_3 и ν_4 иона NH_4^+ (рисунок 80) и одна $\nu(\text{SO})$ (рисунок 81) молекулы ДМСО. В спектре ИК НПВО несольватированного иона NH_4^+ в Нафине максимум расщепленной полосы ν_3 находится при 3199 см^{-1} , а в спектре жидкой фазы ДМСО полоса $\nu(\text{SO})$ находится при 1043 см^{-1} . Полоса ν_3 относится к трижды вырожденному валентному колебанию NH. Ее расщепление в данном случае означает, что тетраэдрическая симметрия NH_4^+ в Нафине понижается вследствие образования водородной связи с сульфогруппой - SO_3^- . Спектральным методом обнаружены признаки сольватации иона аммония молекулами пластификатора. Установлено, что сольватация понижает частоту валентного колебания $\nu_3(\text{NH}_4^+)$ на 26 см^{-1} и одновременно повышает частоту деформационного колебания $\nu_4(\text{NH}_4^+)$ на 29 см^{-1} . Кроме того, наблюдается понижение частоты валентного колебания молекулы ДМСО $\nu(\text{SO})$ на 18 см^{-1} . Указанные изменения свидетельствуют о том, что молекула ДМСО присоединяется к иону NH_4^+ через образование слабой водородной связи N–H...O. Наряду с молекулами пластификатора, присоединенными к иону аммония, в исследованных образцах присутствуют молекулы, образующие между собой самоассоциат, подобные тем, что образуются в жидком диметилсульфоксиде. Аналитическим признаком их существования служит появление в длинноволновой области спектра слабой широкой полосы диполь – дипольных взаимодействий при 80 см^{-1} . Такое поведение ДМСО в Нафине присуще и другим катионным формам [244], только для кислых форм наблюдается образование сильных водородных связей [245]. Выдерживание насыщенных образцов Нафиона в вакууме при комнатной температуре приводит к неполному удалению ДМСО из электролита. В связанном состоянии находится примерно 1 моль ДМСО на моль противоионов аммония, что хорошо согласуется с данными ТГА.

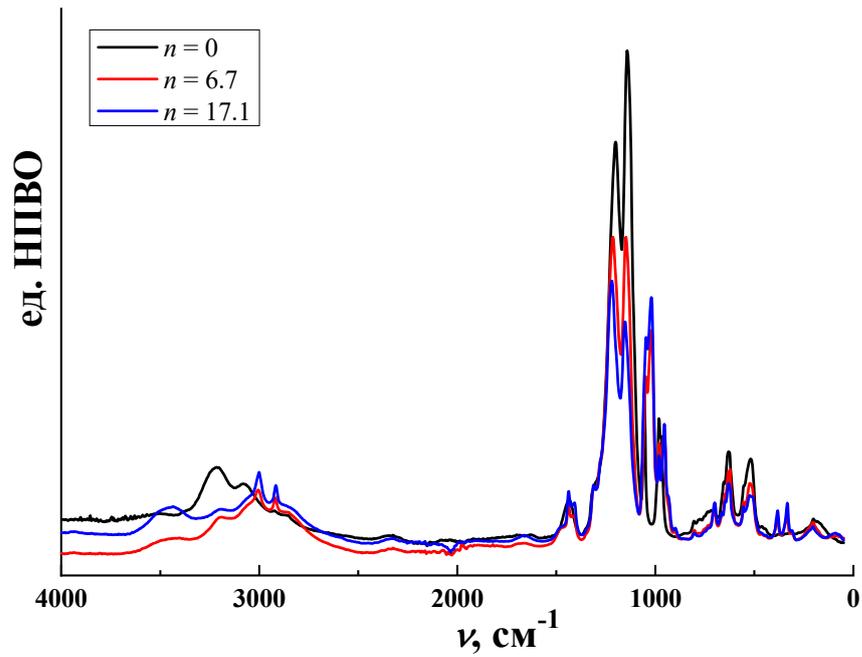


Рисунок 79 – Спектры ИК НПВО мембран Нафион- NH_4^+ /ДМСО.

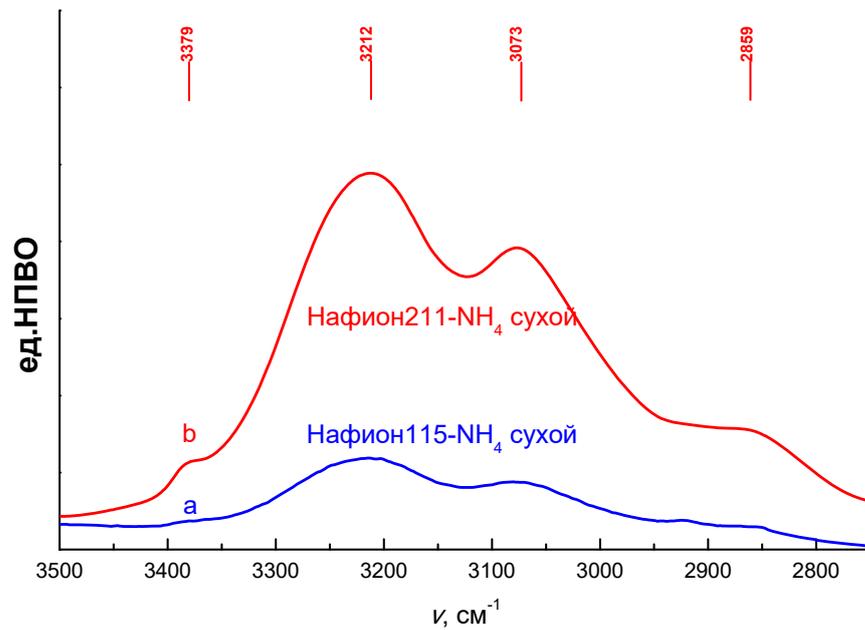


Рисунок 80 – Контур полосы ν_3 катиона аммония в спектре ИК НПВО мембраны NH_4^+ - Нафиона с толщиной слоя 125 мк (а) и в спектре ИК поглощения аналогичной мембраны с толщиной слоя 25 мк (b).

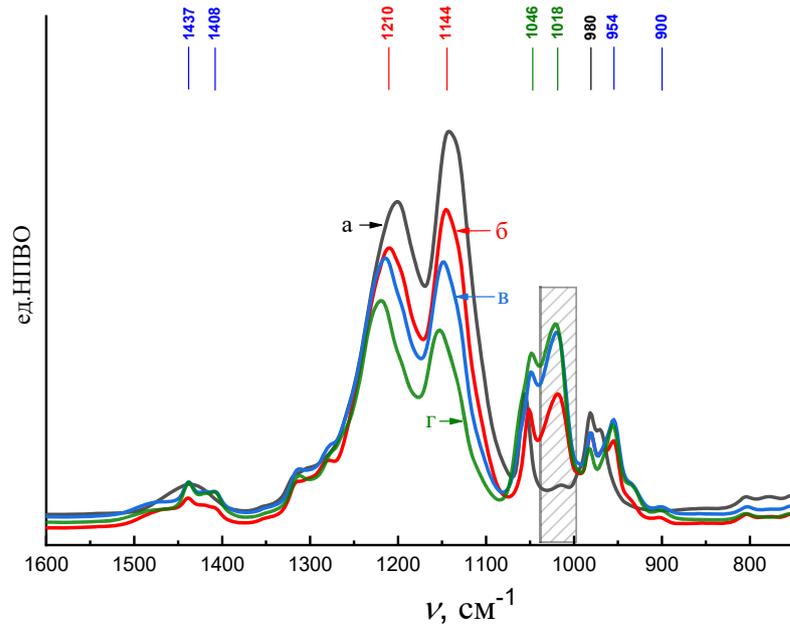


Рисунок 81 – Контуры спектральных ИК НПВО полос $\nu_s(\text{SO}_3)$, $\nu_s(\text{CF}_2)$ и $\nu_{as}(\text{CF}_2)$ пластифицированной мембраны состава NH_4^+ -Нафион· n ДМСО: $n = 0$ (а), 2.6 (б), 6.7 (в), и 11.8 (г). Полоса $\nu(\text{S}=\text{O})$ пластификатора выделена штриховкой. Толщина слоя мембраны до пластификации – 125 мк.

Типичные годографы импеданса для исследуемых образцов аммонийной формы Нафиона на примере $n = 6.7$ представлены на рисунке 82. Изменение степени насыщения мембран в пластификаторе не влияет на вид годографов. Полученные спектры импеданса хорошо аппроксимируются эквивалентной схемой, приведенной на рисунке 26.

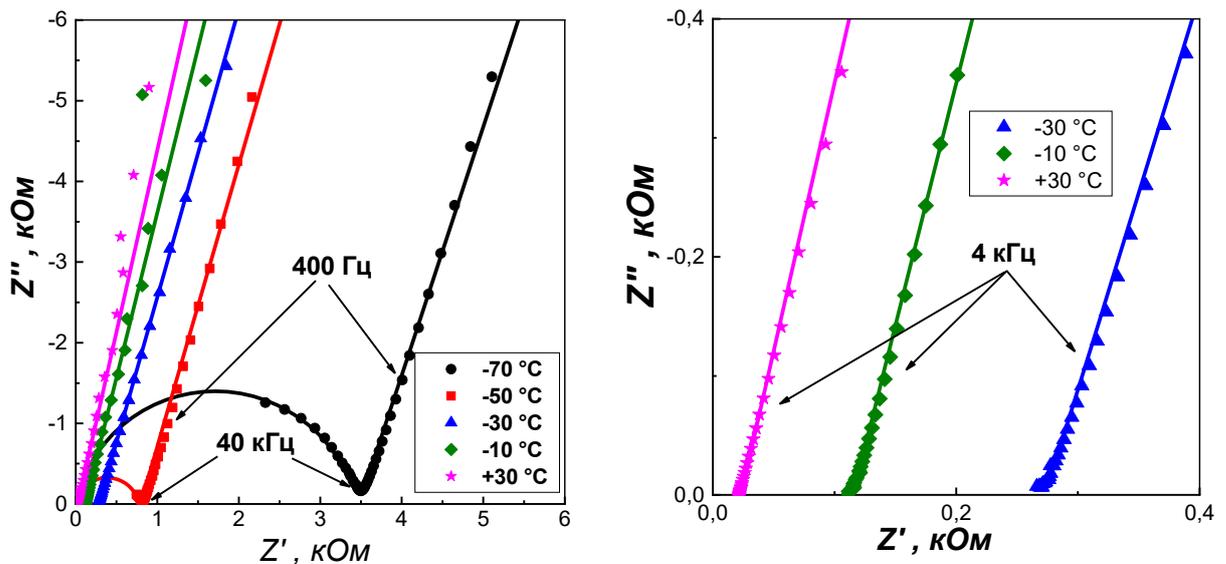


Рисунок 82 – Годографы импеданса аммонийной формы Нафиона с содержанием ДМСО $n = 6.7$ при различных температурах. Точками показаны экспериментальные данные, линиями – рассчитанные по эквивалентной схеме.

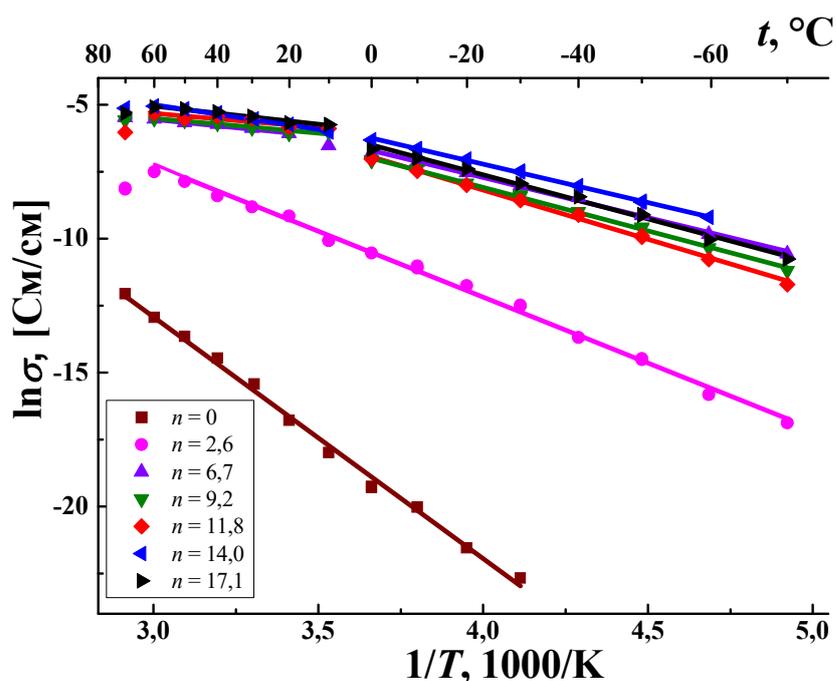


Рисунок 83 – Температурные зависимости ионной проводимости образцов мембран Нафион- NH_4^+ /ДМСО с различным содержанием пластификатора.

Зависимости ионной проводимости образцов и энергии активации проводимости E_a от n представлены на рисунках 83 и 84. Можно отметить необычный характер зависимости транспортных параметров от содержания ДМСО и температуры.

Во-первых, на зависимостях ионной проводимости можно выделить три области (рисунок 84а). Первая область ($n < 6$) характеризуется низкой проводимостью ($10^{-7} \div 10^{-4}$ См/см) и высокими значениями E_a (0.76 и 0.43 эВ для $n = 0$ и 2.6. соответственно). В области II ($n = 6-12$) на высокотемпературном участке (положительные температуры) электролит обладает высокой проводимостью и низкой энергией активации проводимости (~ 0.1 эВ). С увеличением содержания ДМСО проводимость заметно возрастает и достигает ~ 0.4 мСм/см. В области III ($n \geq 12$) транспортные параметры сравнимы с областью II, но проводимость практически не зависит от содержания ДМСО. Легко заметить, что выделенные концентрационные области полностью совпадают с таковыми на зависимости толщины плёнки Нафион- NH_4^+ /ДМСО от степени насыщения (рисунок 75).

Во-вторых, для всех исследуемых образцов наблюдается скачкообразное изменение энергии активации проводимости на границе II и III областей, а также проводимости в низкотемпературной области.

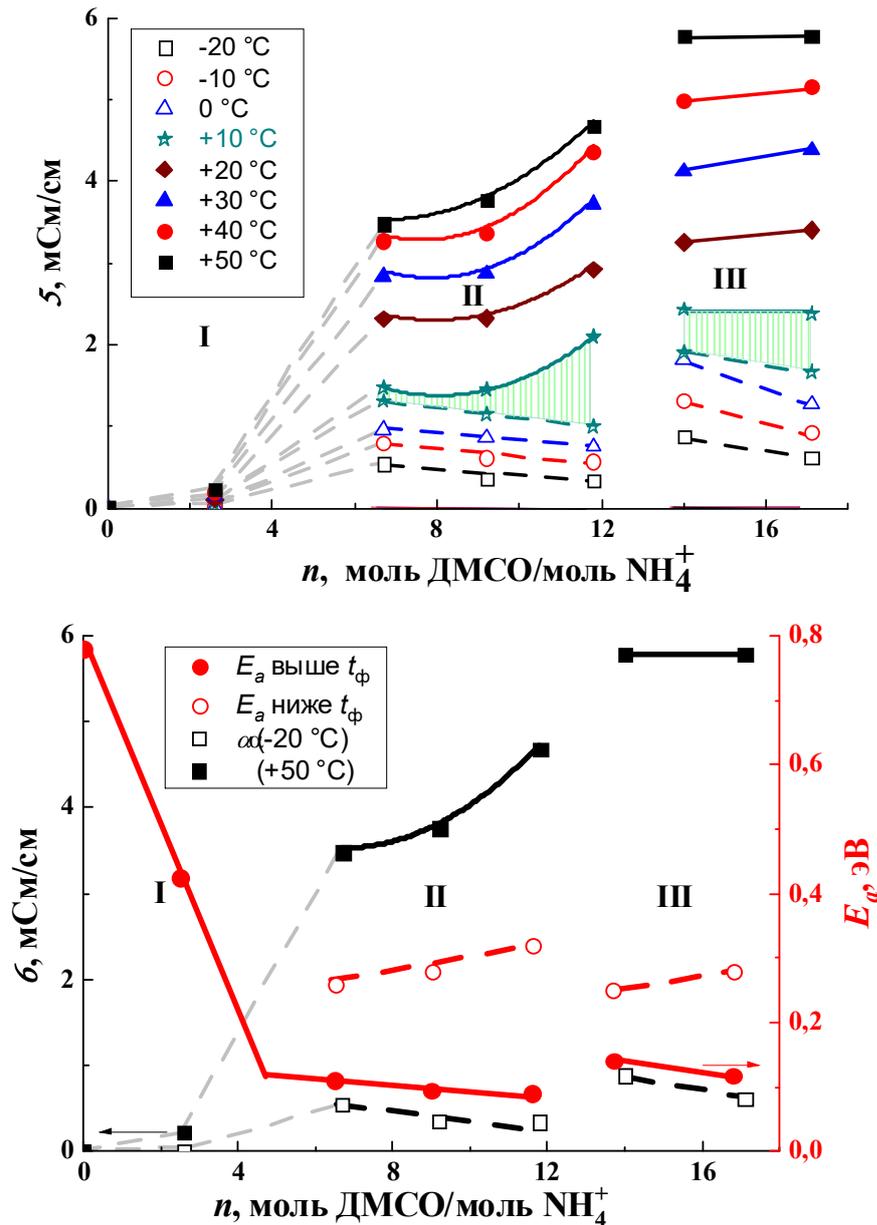


Рисунок 84 – Ионная проводимость и энергия активации проводимости выше и ниже точки фазового перехода $t_{\phi n}$ в зависимости от содержания пластификатора в мембранах Нафион- NH_4^+ /ДМСО.

В-третьих, в низкотемпературной области наблюдается anomальное поведение проводимости и энергии активации проводимости от содержания ДМСО. В областях II и III с увеличением n проводимость заметно падает ($\sim 30\text{--}60\%$), а величина энергии активации проводимости E_a увеличивается ($\approx 20\%$).

Низкие значения проводимости и высокие значения энергии активации проводимости в области I ($n < 6$) можно объяснить двумя причинами, и обе связаны с малым со-

держанием пластификатора. Первая причина состоит в том, что вследствие фазового разделения гидрофильных кластеров и перфторированной матрицы, в мембране отсутствуют или слабо развиты транспортные каналы, по которым может осуществляться эффективный перенос ионов. Вторая возможная причина заключается в том, что недостаток ДМСО приводит к сильному кулоновскому взаимодействию иона аммония с сульфогруппой, что сказывается на концентрации и подвижности носителей заряда. Сильные ионные взаимодействия в системе при малом содержании ДМСО подтверждаются результатами квантово-химического моделирования [246] и данными ДСК в низкотемпературной области. По данным квантово-химического моделирования системы $R_fSO_3^- NH_4^+/n$ ДМСО при $n = 1-3$, ион аммония координирован атомами кислорода SO_3^- -группы и молекулами пластификатора; отрыв катиона от SO_3^- -группы при $n = 4$ происходит с существенными затратами энергии (> 0.4 эВ), которые сравнимы экспериментальными значениями энергии активации проводимости [246].

Зависимость транспортных свойств образцов Нафион- NH_4^+ /ДМСО в области II, в целом, соответствует поведению ионпроводящих мембран. Увеличение содержания ДМСО приводит к росту проводимости. Ионная проводимость мембран в NH_4^+ -форме сравнима с мембранами в Li^+ и H^+ -формах и в ~ 5 раз больше проводимости мембраны в Rb^+ -форме (1.43 \AA (NH_4^+) – 1.49 \AA (Rb^+)). Учитывая высокую концентрацию электролита, очевидно, что проводимость мембран в значительной мере определяется процессами ассоциации ионов, завися от концентрации носителей заряда. Равновесная степень набухания мембраны Нафион в NH_4^+ -форме, которая в значительной мере зависит от соотношения энергий взаимодействия катиона с ДМСО и с анионом, составляет 119.1 масс. % ($n = 17.1$). Эта величина почти в два раза выше, чем для мембран в Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ -формах (о которых было сказано в предыдущей главе) и приближается к литиевой форме Нафиона (~ 130 масс. %, $n = 18.5$).

Незначительное влияние ДМСО на проводимость в области наибольшего содержания (III, $n \geq 12$) может быть связано с компенсацией эффекта увеличения подвижности носителей заряда уменьшением их концентрации. Наиболее вероятная причина, объясняющая также скачкообразное изменение в энергии активации проводимости на границе областей II и III, может состоять в том, при большем содержании ДМСО, когда выигрыш от сольватации уже незначителен, а механические напряжения в матрице существенны, значительное количество ДМСО участвует в пластификации самой гидро-

фобной перфторированной матрицы. Очевидно, что в этом случае, во-первых, практически не изменится состояние сольватной оболочки ионов, а, во-вторых, жесткость перфторированного остова, обеспечивающего механическую прочность мембраны, уменьшится, что, в свою очередь, может привести к изменению структуры транспортных каналов. При этом возрастание энергии активации проводимости на границе II и III областей может быть связано с увеличением подвижности полимерных цепей, составляющих каркас каналов. Вследствие перестройки структуры полимерной матрицы и уменьшения механических напряжений, увеличение содержания ДМСО приводит к дальнейшему насыщению перестроенных транспортных каналов и, соответственно, к уменьшению E_a .

Как видно из полученных результатов, на низкотемпературном участке в областях II и III с увеличением n проводимость заметно падает ($\sim 30\text{--}60\%$), а величина энергии активации проводимости E_a увеличивается ($\sim 20\%$). Ухудшение транспортных свойств с увеличением n может быть связано, согласно данным ДСК, с увеличением количества кристаллизующегося ДМСО. Образование кристаллического ДМСО, в свою очередь, может препятствовать транспорту ионов как за счет увеличения пути переноса ионов, так и вследствие сужения транспортных каналов. Кроме того, при максимальной степени насыщения возможно образование слоя диэлектрика на границе мембрана\электрод вследствие вымораживания пластификатора. Вероятно, именно наличие фазового перехода является причиной значительного разброса данных по проводимости при $t = +10\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 84а).

Интересно отметить, что в отличие от области положительных температур, ниже температуры фазового перехода на границе областей II и III наблюдается увеличение проводимости с одновременным уменьшением энергии активации. Возможно, такое поведение системы обусловлено уменьшением количества кристаллов ДМСО в транспортных каналах вследствие перестройки полимерной матрицы при $n > 10\text{--}12$.

Для подтверждения этой гипотезы были проведено квантово-химическое моделирование. Для иона NH_4^+ , как и для Li^+ , характеристическое координационное число составляет 4, но из-за наличия связей N–H расстояния N–O в первой координационной сфере аммония почти на 1 \AA больше, чем Li–O в аналогичных конфигурации. В результате первая координационная сфера аммония больше по размеру, чем у лития.

Если в этой системе есть четыре молекулы ДМСО, существуют структуры с аналогичной энергией (рисунки 85, 86а). В одном варианте аммоний окружен четырьмя мо-

лекулами ДМСО, а в другом он непосредственно связан с сульфогруппой и тремя молекулами ДМСО, По мере увеличения расстояния между катионом и анионом в первом варианте энергия системы увеличивается относительно медленно (сплошная линия), тогда как во втором она резко возрастает (пунктирная линия). При этом среда катиона перестраивается, координационное число аммония увеличивается до четырех и энергия значительно уменьшается. При дальнейшем увеличении расстояния S–N энергия растет еще быстрее, чем в первом случае, поскольку этот желоб потенциальной поверхности на больших расстояниях оказывается менее благоприятным, чем первый.

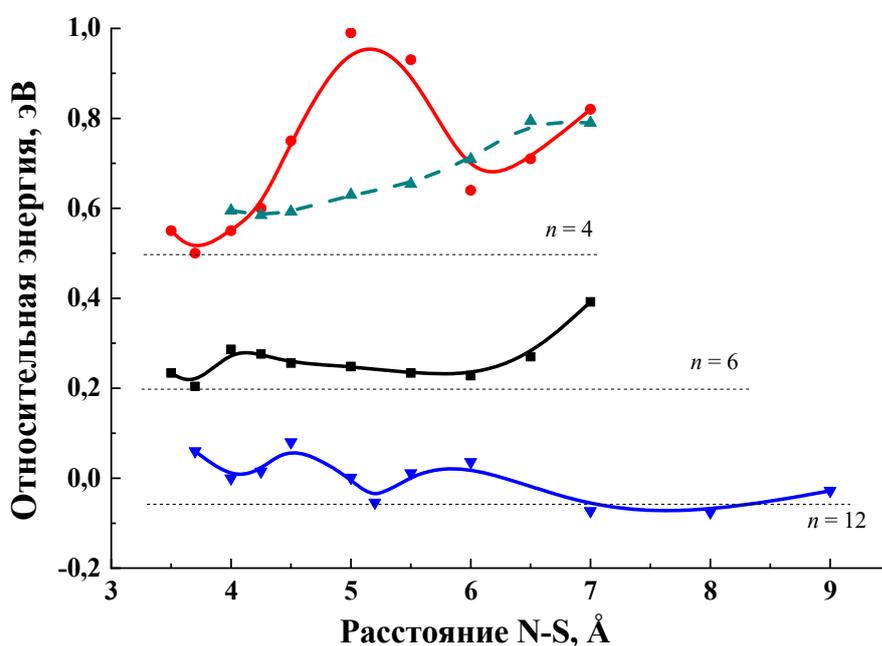


Рисунок 85 – Кривые потенциальной энергии удаления иона аммония от сульфогруппы при разном количестве молекул ДМСО. Горизонтальные линии – нулевые величины энергии для данного n .

В системе с шестью молекулами ДМСО конфигурация с непосредственным контактом катиона с анионом (т.е. с образованием контактной ионной пары) также оказывается наиболее энергетически выгодной. С увеличением расстояния между ионами преодолевается незначительный барьер (~0.1 эВ) и затем образуется структура, в которой катион и анион разделены, четыре молекулы растворителя координированы катионом, а остальные два начинают формировать вторую координационную сферу и ориентированы атомами кислорода на комплекс с катионом и метильными группами к аниону. Дальнейшее увеличение расстояния N-S приводит к увеличению относительной энергии (рисунки 85, 86).

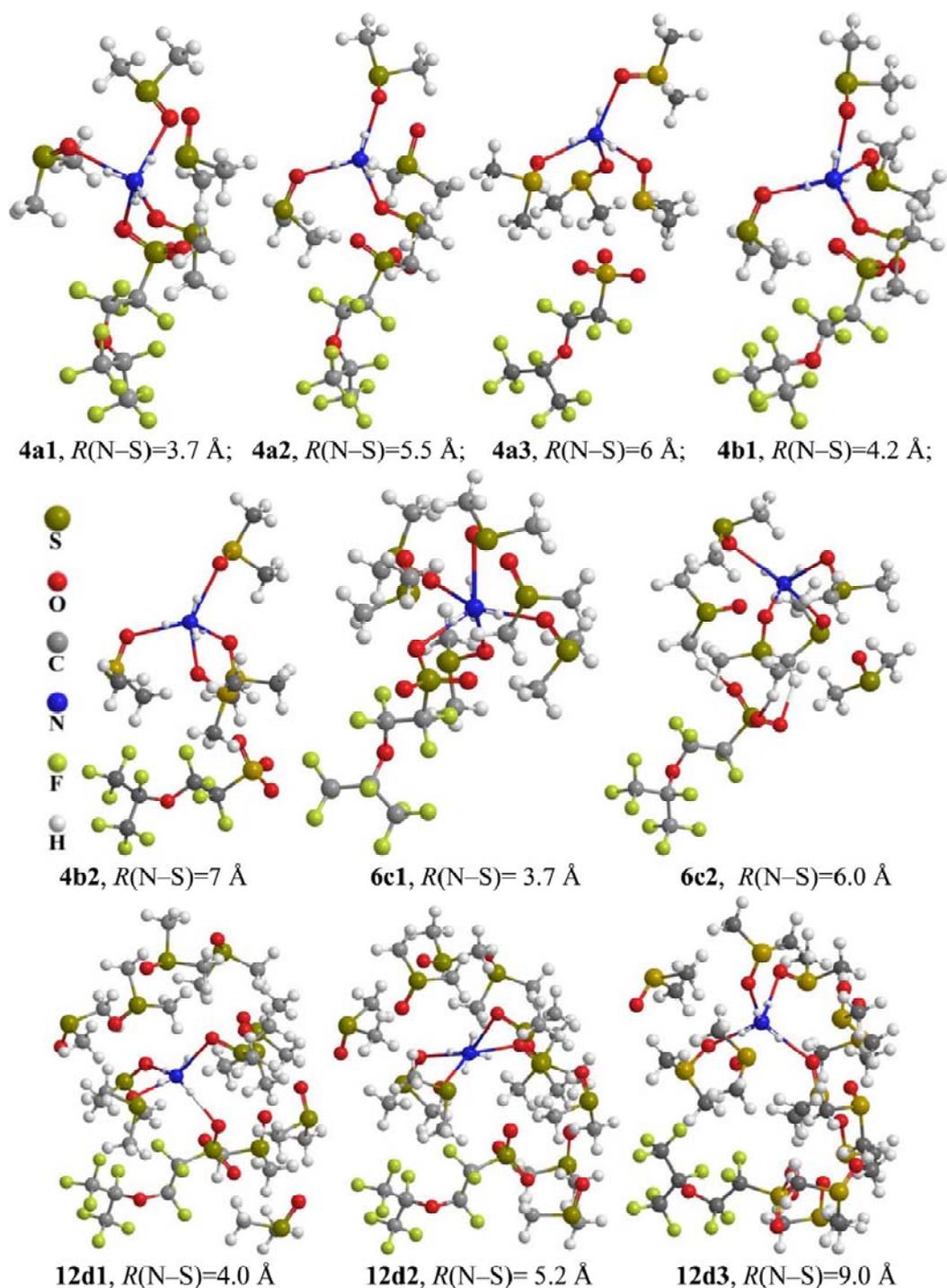


Рисунок 86 – Катион аммония на разных расстояниях (R) от сульфогруппы Нафiona, окруженный 4, 6 и 12 молекулами ДМСО.

После добавления молекул растворителя в модельную систему ($n = 12$) структура с координацией аниона с катионом и тремя молекулами ДМСО оказывается несколько менее энергетически выгодной, чем структура, в которой четыре ДМСО координированы катионом (рисунки 85, 86). Как и в предыдущем случае, они разделены несущественным барьером (~ 0.1 эВ). Дальнейшее увеличение расстояния N–S связано с преодолением энергетического барьера и приводит к новому минимуму, что на 0.05 эВ более

благоприятно (рисунок 85). В общем, наблюдается такая же картина, как в аналогичной системе с литием (рисунок 44г), но удаление катиона от сульфогруппы и ее расположение по отношению к цепи $-O-CF_2-CF_2-SO_3$ оказалось другим. В этом случае комплекс NH_4^+-DMSO скользит вдоль цепи при ее удалении от аниона и при одинаковых значениях расстояний $S-L^+$ относительные энергии для системы аммония несколько ниже. Возможно, эти особенности связаны с ограниченным характером используемой модели, которая включает только часть цепи Нафийон. Можно ожидать, что с использованием более полной модели, в том числе с включением других фрагментов Нафийона, катион может еще дальше отходить от аниона при умеренных затратах энергии из-за взаимодействия комплекса катион-ДМСО с ближайшей частью полимерной цепи. Более подробно квантово-химическое моделирование модельной системы Нафийон- NH_4^+ /ДМСО описано также в работе [246].

Таким образом, в данной главе изучены влияние содержания ДМСО в мембранах Нафийон в кислой форме и аммонийзамещенной формах на их физико-химические, транспортные и структурные параметры.

Показано, что как и в случае Нафийон- Li^+ , содержание пластификатора влияет на транспортные характеристики исследуемых мембран. При $n \leq 7$ наблюдается отсутствие фазовых переходов в обоих типах мембран во всем исследуемом диапазоне температур от $+60$ до -70 °С. Показано, что ионы H^+ и NH_4^+ образуют устойчивые сольваты с ДМСО. При исследовании зависимости параметров ионного переноса таких противоионов от количества пластификатора в полимерной матрице обнаружено, что порог протекания составляет $n = 2$ и 6 моль ДМСО на моль H^+ и NH_4^+ , соответственно.

В случае Нафийон- NH_4^+ впервые обнаружено ступенчатое изменение ионной проводимости и энергии активации проводимости мембран Нафийон- NH_4^+ от содержания пластификатора. Показано, что прочная сольватация наблюдается вплоть до $n \leq 6$; выше $n = 6$ ионный транспорт резко интенсифицируется. Изменение проводимости при $n = 12-14$ обусловлено набуханием полимерной матрицы с изменением геометрии проводящих каналов.

Приведённые в главе 5 результаты были опубликованы в работах [216–218, 220–222, 245, 247–254].

Заключение

В работе были изучены электротранспортные характеристики ионпроводящих полимерных электролитов на основе перфторированной сульфокатионной мембраны Нафион®115 в апротонных средах. Установлена связь между природой одно- и двухзарядных противоионов M^+ (где, $M^+ = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}$) и степенью набухания, термической стабильностью, температурой фазовых переходов и ионной проводимостью солевых форм мембран Нафион, пластифицированных диметилсульфоксидом. Определено влияние содержания апротонного растворителя на термическую стабильность, температуру фазовых переходов и ионную проводимость солевых форм мембран Нафион. Основываясь на полученных результатах, можно предположить, что исследованные в работе полимерные электролиты являются перспективными для использования в металл-ионных аккумуляторах. Кроме того, обнаружена высокая ионная проводимость аммонийной формы мембраны Нафион (4 мСм/см), сравнимая с литиевой и протонной формами, что делает аммонийные мембраны перспективными для использования в аммонийных топливных элементах.

По результатам работы можно сделать следующие основные **выводы**:

1. С использованием комплексов экспериментальных и расчётных методов изучено влияние пластификации апротонными растворителями кислой и солевых форм мембран Нафион- M^+ (где, $M^+ = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}$) на их физико-химические и транспортные свойства.
2. Показано, что среди диполярных апротонных растворителей АН, ПК, ЭК, ДМФА и ДМСО лучшим пластификатором по степени насыщения, ионной проводимости и диапазоном электрохимической стабильности для солевых форм мембраны Нафион является диметилсульфоксид.
3. Показано, что в целом зависимость электротранспортных характеристик (ионная проводимость, энергия активации проводимости) полимерных электролитов в рядах $Na^+ - Cs^+$ и $Mg^{2+} - Ba^{2+}$ коррелирует с радиусом катиона, с ростом которого уменьшается энергия его взаимодействия с растворителем и анионом. Величина удельной ионной проводимости для таких систем составляет 0.17–1.30 мСм/см при температуре 30 °С.

4. Установлено, что с повышением содержания ДМСО в мембранах Нафион-М⁺ (М = Н⁺, Li⁺, NH₄⁺) ионная проводимость увеличивается до 2–8 мСм/см. Для мембран в протонной, литиевой и аммонийной формах обнаружено образование катионных сольватных комплексов Н⁺(ДМСО)₂, Li⁺(ДМСО)₄ и NH₄⁺(ДМСО)₆, которые являются минимальными транспортными единицами.
5. В случае Нафион-NH₄⁺ впервые обнаружено ступенчатое изменение ионной проводимости и энергии активации проводимости от содержания пластификатора (ДМСО). Показано, что прочная сольватация наблюдается в области $n \leq 6$, после чего ионный транспорт резко интенсифицируется. Изменение проводимости при $n = 12–14$ обусловлено набуханием полимерной матрицы с изменением геометрии проводящих каналов.
6. Проведена апробация литиевой формы пластифицированной мембраны Нафион в макете гибкого тонкоплёночного твердотельного литиевого аккумулятора и показана принципиальная применимость таких материалов для создания слаботоковых источников питания.

Список литературы

- 1 Годнев И. Н., Краснов К. С., Воробьев Н. К. и др.; Под ред. К. С. Краснова. Физическая химия. – М.: Высш. школа, 1982. – 687 с.
- 2 Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 2. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
- 3 Иванов-Шиц А. К., Демьянец Л. Н. Материалы ионики твердого тела //Природа. – 2003. – №. 12. – С. 35-43.
- 4 Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. – М.: Химия, 2001. – 624 с.
- 5 Bhattacharyya A. J., Patel M., Das S. K. Soft matter lithium salt electrolytes: ion conduction and application to rechargeable batteries //Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly. – 2009. – V. 140. – Iss. 9. – P. 1001-1010.
- 6 Generalic. Chemistry glossary. <https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=galvanic+cell>
- 7 Химические источники тока: Справочник /Под ред. Коровина Н.В., Скундина А.М. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 739 с.
- 8 Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond //Chemical reviews. – 2014. – V. 114. – Iss. 23. – P. 11683-11720.
- 9 Choi J. W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities //Nature Reviews Materials. – 2016. – V. 1. – Iss. 4. – P. 16013.
- 10 Walter M., Kravchyk K. V., Ibáñez M., Kovalenko M. V.. Efficient and inexpensive sodium–magnesium hybrid battery //Chemistry of Materials. – 2015. – V. 27. – Iss. 21. – P. 7452-7458.
- 11 Антипов Е. В. Литий-ионные электрохимические накопители энергии: современное состояние, проблемы и перспективы развития производства в Российской Федерации //Презентация, электронный ресурс: https://www.eriras.ru/files/antipov_sovet_18_10_18.pdf
- 12 Yoo H. D., Shterenberg I., Gofer Y., Gershinsky G., Pour N., Aurbach D. Mg rechargeable batteries: an on-going challenge //Energy & Environmental Science. – 2013. – V. 6. – Iss. 8. – P. 2265-2279.
- 13 Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond //Chemical reviews. – 2014. – V. 114. – Iss. 23. – P. 11683-11720.

- 14 Park M.-S., Kim J.-G., Kim Y.-J., Choi N.-S., Kim J.-S. Recent advances in rechargeable magnesium battery technology: a review of the field's current status and prospects //Israel Journal of Chemistry. – 2015. – V. 55. – Iss. 5. – P. 570-585.
- 15 Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries //Nature. – 2000. – V. 407. – Iss. 6805. – P. 724.
- 16 Shterenberg I., Salama M., Gofer Y., Levi E., Aurbach D. The challenge of developing rechargeable magnesium batteries //Mrs Bulletin. – 2014. – V. 39. – Iss. 5. – P. 453-460.
- 17 Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S. Research development on sodium-ion batteries //Chemical reviews. – 2014. – V. 114. – Iss. 23. – P. 11636-11682.
- 18 Mohtadi R., Mizuno F. Magnesium batteries: Current state of the art, issues and future perspectives //Beilstein journal of nanotechnology. – 2014. – V. 5. – Iss. 1. – P. 1291-1311.
- 19 Yagi S., Ichitsubo T., Shirai Y., Yanai S., Doi T., Murase K., Matsubara E. A concept of dual-salt polyvalent-metal storage battery //Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – Iss. 4. – P. 1144-1149.
- 20 Ярославцев А. Б., Добровольский Ю. А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов //Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – №. 3. – С. 191-220.
- 21 Fergus J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries //Journal of Power Sources. – 2010. – V. 195. – Iss. 15. – P. 4554-4569.
- 22 Quartarone E., Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives //Chemical Society Reviews. – 2011. – V. 40. – Iss. 5. – P. 2525-2540.
- 23 Преображенский В. П. Теплотехнические измерения и приборы. – М.: "Энергия", 1978. – 704 с.
- 24 Демахин А. Г., Овсянников В. М., Пономаренко С. М. Электролитные системы литиевых ХИТ. – Саратов: Изд-во СГУ, 1993. – 220 с.
- 25 Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries //Chemical reviews. – 2004. – V. 104. – Iss. 10. – P. 4303-4418.
- 26 Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond //Chemical reviews. –

2014. – V. 114. – Iss. 23. – P. 11503-11618.
- 27 Webber A., Blomgren G. E. Ionic liquids for lithium ion and related batteries //Advances in lithium-ion batteries. – Springer, Boston, MA, 2002. – P. 185-232.
- 28 Galiński M., Lewandowski A., Stępnia I. Ionic liquids as electrolytes //Electrochimica acta. – 2006. – V. 51. – Iss. 26. – P. 5567-5580.
- 29 Eftekhari A., Liu Y., Chen P. Different roles of ionic liquids in lithium batteries //Journal of Power Sources. – 2016. – V. 334. – P. 221-239.
- 30 Watanabe M., Thomas M. L., Zhang S., Ueno K., Yasuda T., Dokko K.. Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices //Chemical reviews. – 2017. – V. 117. – Iss. 10. – P. 7190-7239.
- 31 Zhou D., Shanmukaraj D., Tkacheva A., Armand M., Wang G. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects //Chem. – 2019.
- 32 Marcinek M., Syzdek J., Marczewski M., Piszcz M., Niedzicki L., Kalita M., Plewa-Marczewska A., Bitner A., Wieczorek P., Trzeciak T., Kasprzyk M., Łęzak P., Zukowska Z., Zalewska A., Wieczorek W. Electrolytes for Li-ion transport–Review //Solid State Ionics. – 2015. – V. 276. – P. 107-126.
- 33 Nagamoto T., Kakahati H., Ichikawa C., Omoto O. Polyacetylene battery with polymeric solid electrolyte //Japanese journal of applied physics. – 1985. – V. 24. – Iss. 6A. – P. L397–L398.
- 34 Reich S., Michaeli I. Electrical conductivity of small ions in polyacrylonitrile in the glass–transition region //Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1975. – V. 13. – Iss. 1. – P. 9-18.
- 35 Tsuchida E., Ohno H., Tsunemi K., Kobayashi N. Lithium ionic conduction in poly (methacrylic acid)-poly (ethylene oxide) complex containing lithium perchlorate //Solid State Ionics. – 1983. – V. 11. – Iss. 3. – P. 227-233.
- 36 Watanabe M., Kanba M., Matsuda H., Tsunemi K., Mizoguchi K., Tsuchida E., Shinohara I. High lithium ionic conductivity of polymeric solid electrolytes //Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications. – 1981. – V. 2. – Iss. 12. – P. 741-744.
- 37 Watanabe M., Kanba M., Nagaoka K., Shinohara I. Ionic conductivity of hybrid films composed of polyacrylonitrile, ethylene carbonate, and LiClO₄ //Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1983. – V. 21. – Iss. 6. – P. 939-948.

- 38 Tsunemi K., Ohno H., Tsuchida E. A mechanism of ionic conduction of poly (vinylidene fluoride)-lithium perchlorate hybrid films //Electrochimica Acta. – 1983. – V. 28. – Iss. 6. – P. 833-837.
- 39 Jankowsky S., Hiller M.M., Fromm O., Winter M., Wiemhöfer H.-D. Enhanced lithium-ion transport in polyphosphazene based gel polymer electrolytes //Electrochimica Acta. – 2015. – T. 155. – C. 364-371.
- 40 Wang Z., Huang B., Xue R., Huang X., Chen L. Spectroscopic investigation of interactions among components and ion transport mechanism in polyacrylonitrile based electrolytes //Solid State Ionics. – 1999. – T. 121. – №. 1-4. – C. 141-156.
- 41 Zhou D., He Y. B., Cai Q., Qin X., Li B., Du H., Yang Q. H., Kang, F. Investigation of cyano resin-based gel polymer electrolyte: In situ gelation mechanism and electrode–electrolyte interfacial fabrication in lithium-ion battery //Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – Iss. 47. – P. 20059-20066.
- 42 Bhattacharyya A. J., Patel M., Das S. K. Soft matter lithium salt electrolytes: ion conduction and application to rechargeable batteries //Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly. – 2009. – V. 140. – Iss. 9. – P. 1001-1010.
- 43 Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела: в 2 т. Т. 2 //СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-а, 2010. – 1000 с.
- 44 Укше Е. А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. – М.: Наука, 1977. – 176 с.
- 45 Doyle M., Fuller T. F., Newman J. The importance of the lithium ion transference number in lithium/polymer cells //Electrochimica Acta. – 1994. – V. 39. – Iss. 13. – P. 2073-2081.
- 46 Уваров Н.Ф. Композиционные твёрдые электролиты. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 258 с.
- 47 Gray F. M. Solid polymer electrolytes: fundamentals and technological applications. – Weinheim: VCH, 1991. - 245 p.
- 48 Di Noto V., Lavina S., Giffin G. A., Negro E., Scrosati B. Polymer electrolytes: Present, past and future //Electrochimica Acta. – 2011. – V. 39. – Iss. 57. – P. 4-13.
- 49 Armand M. B., Duclot M. J., Rigaud P. Polymer solid electrolytes: stability domain //Solid State Ionics. – 1981. – V. 3. – P. 429-430.
- 50 Hallinan Jr D. T., Balsara N. P. Polymer electrolytes //Annual review of materials research. – 2013. – V. 43. – P. 503-525.

- 51 Wang Y. Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2009. – V. 93. – Iss. 8. – P. 1167-1175.
- 52 Gray F. M., MacCallum J. R., Vincent C. A. Poly (ethylene oxide)-LiCF₃SO₃-polystyrene electrolyte systems //Solid State Ionics. – 1986. – V. 18. – P. 282-286.
- 53 Wang Y., Zhong W. H. Development of electrolytes towards achieving safe and high performance energy storage devices: a review //ChemElectroChem. – 2015. – V. 2. – Iss. 1. – P. 22-36.
- 54 Linford R. G. Applications of electroactive polymers /Ed. by B. Scrosati. – London : Chapman & Hall, 1993. – V. 75. – C. 1-28.
- 55 Bruce P. G., Gray F. M. Solid state electrochemistry /Ed. by P. G. Bruce. Cambridge University Press, 1995. – P. 119-124
- 56 Mendolia M., Cai H., Farrington G. C. Solvation mechanisms in low molecular weight polyethers /Ed. by B. Scrosati. – London : Chapman & Hall, 1993. – C. 113-149.
- 57 Bishop A. G., MacFarlane D., Forsyth M. Characterisation of sub micron salt-doped polymer electrolyte films //Electrochimica acta. – 2000. – V. 45. – Iss. 8-9. – P. 1453-1461.
- 58 York S., Fresh R., Snow A., Glatzhofer D. A comparative vibrational spectroscopic study of lithium triflate and sodium triflate in linear poly (ethylenimine) //Electrochimica acta. – 2001. – V. 46. – Iss. 10-11. – P. 1533-1537.
- 59 McGreevy R. L., Pusztai L. RMC modelling methods for polymers and polymer electrolytes: progress, problems and prospects //Electrochimica acta. – 1998. – V. 43. – Iss. 10-11. – P. 1349-1354.
- 60 Payne V.A., Xu J.-H., Forsyth M., Ratner M.A. Shriver D. F., de Leeuw S. W. Ion clustering in molecular dynamics simulations of sodium iodide solutions //Electrochimica acta. – 1995. – V. 40. – Iss. 13-14. – P. 2087-2091.
- 61 Lonergan M. C., Shriver D. F., Ratner M. A. Polymer electrolytes: The importance of ion-ion interactions in diffusion dominated behavior //Electrochimica acta. – 1995. – V. 40. – Iss. 13-14. – P. 2041-2048.
- 62 Bushkova O. V., Yaroslavtseva T. V., Erkabaev A. M., Reznitskikh O. G. Ion aggregation and phase separation in amorphous poly (nitrile)-based lithium conducting polymer electrolytes //Solid State Ionics. – 2019. – V. 333. – P. 57-65.

- 63 Forsyth M., Payne V. A., Ratner M. A., Shriver P. F. Molecular dynamics simulations of highly concentrated salt solutions: Structural and transport effects in polymer electrolytes //Solid State Ionics. – 1992. – V. 53. – P. 1011-1026.
- 64 Yaroslavtseva T. V., Reznitskikh O. G., Sherstobitova E. A., Erkabaev A. M., Brezhestovsky M. S., Bushkova O. V. Solid polymer electrolytes in a poly (butadiene-acrylonitrile)–LiBr system //Ionics. – 2017. – V. 23. – Iss. 12. – P. 3347-3363.
- 65 Yue L., Ma J., Zhang J., Zhao J., Dong S., Liu Z., Cui G., Chen L.. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries //Energy Storage Materials. – 2016. – V. 5. – P. 139-164.
- 66 MacGlashan G. S., Andreev Y. G., Bruce P. G. Structure of the polymer electrolyte poly (ethylene oxide) 6: LiAsF₆ //Nature. – 1999. – V. 398. – Iss. 6730. – P. 792.–794.
- 67 Berthier C., Gorecki W., Minier M. Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly (ethylene oxide) adducts //Solid State Ionics. – 1983. – V. 11. – Iss. 1. – P. 91-95.
- 68 Fergus J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries //Journal of Power Sources. – 2010. – V. 195. – Iss. 15. – P. 4554-4569.
- 69 Linford R. G. EXAFS studies of polymer electrolytes //Chemical Society Reviews. – 1995. – V. 24. – Iss. 4. – P. 267-277.
- 70 Li Y.-H., Wu X.-L., Kim J.-H., Xin S., Su J., Yan Y., Lee J.-S., Guo Y.-G. A novel polymer electrolyte with improved high-temperature-tolerance up to 170 C for high-temperature lithium-ion batteries //Journal of Power Sources. – 2013. – V. 244. – P. 234-239.
- 71 Yue R., Niu Y., Wang Zh., Douglas J. F., Zhu X., Chen E. Suppression of crystallization in a plastic crystal electrolyte (SN/LiClO₄) by a polymeric additive (polyethylene oxide) for battery applications //Polymer. – 2009. – V. 50. – Iss. 5. – P. 1288-1296.
- 72 Fan L.-Z., Hu Y. S., Bhattacharyya A. J., Maier J. Succinonitrile as a versatile additive for polymer electrolytes //Advanced Functional Materials. – 2007. – V. 17. – Iss. 15. – P. 2800-2807.
- 73 Li C., Yue H., Wang Q., Li J., Zhang J., Dong H., Yin Y., Yang S. A novel composite solid polymer electrolyte based on copolymer P(LA-co-TMC) for all-solid-state lithium ionic batteries //Solid State Ionics. – 2018. – V. 321. – P. 8-14.

- 74 Zainuddin Z., Hambali D., Supa'at I., Osman Z. Ionic conductivity, ionic transport and electrochemical characterizations of plastic crystal polymer electrolytes //Ionics. – 2017. – V. 23. – Iss. 2. – P. 265-273.
- 75 Pal P., Ghosh A. Investigation of ionic conductivity and relaxation in plasticized PMMA-LiClO₄ solid polymer electrolytes //Solid State Ionics. – 2018. – V. 319. – P. 117-124.
- 76 Kido R., Ueno K., Iwata K., Kitazawa Y., Imaizumi S., Mandai T., Dokko K., Watanabe M. Li⁺ ion transport in polymer electrolytes based on a glyme-Li salt solvate ionic liquid //Electrochimica Acta. – 2015. – V. 175. – P. 5-12.
- 77 Arunkumar R., Babu R. S., Rani M. U., Rajendran S. Influence of plasticizer on ionic conductivity of PVC-PBMA polymer electrolytes //Ionics. – 2017. – V. 23. – Iss. 11. – P. 3097-3109.
- 78 Gupta H., Kataria S., Balo L., Singh V. K., Singh S. K., Tripathi A. K., Verma Y. L., Singh R. K. Electrochemical study of Ionic Liquid based polymer electrolyte with graphene oxide coated LiFePO₄ cathode for Li battery //Solid State Ionics. – 2018. – V. 320. – P. 186-192.
- 79 Choi J. W., Cheruvally G., Kim Y. H., Kim J. K., Manuel J., Raghavan P., Ahn J.-H., Kim K.-W., Ahn H.-J., Choi D. S., Song C. E. Poly (ethylene oxide)-based polymer electrolyte incorporating room-temperature ionic liquid for lithium batteries //Solid State Ionics. – 2007. – V. 178. – Iss. 19-20. – P. 1235-1241.
- 80 Cheng H., Zhu C., Huang B., Lu M., Yang Y. Synthesis and electrochemical characterization of PEO-based polymer electrolytes with room temperature ionic liquids //Electrochimica Acta. – 2007. – V. 52. – Iss. 19. – P. 5789-5794.
- 81 Capuano F., Croce F., Scrosati B. Composite polymer electrolytes //Journal of the Electrochemical Society. – 1991. – V. 138. – Iss. 7. – P. 1918-1922.
- 82 Wieczorek W., Florjanczyk Z., Stevens J. R. Composite polyether based solid electrolytes //Electrochimica Acta. – 1995. – V. 40. – Iss. 13-14. – P. 2251-2258.
- 83 Pitawala H. M. J. C., Dissanayake M. A. K. L., Seneviratne V. A. Combined effect of Al₂O₃ nano-fillers and EC plasticizer on ionic conductivity enhancement in the solid polymer electrolyte (PEO)₉LiTf //Solid State Ionics. – 2007. – V. 178. – Iss. 13-14. – P. 885-888.
- 84 Liu Y., Lee J. Y., Hong L. In situ preparation of poly (ethylene oxide)-SiO₂ composite

- polymer electrolytes //Journal of Power Sources. – 2004. – V. 129. – Iss. 2. – P. 303-311.
- 85 Sun H.Y., Takeda Y., Imanishi N., Yamamoto O., Sohn H.-J. Ferroelectric materials as a ceramic filler in solid composite polyethylene Oxide-Based electrolytes //Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – V. 147. – Iss. 7. – P. 2462-2467.
- 86 Shanmukaraj D., Murugan R. Characterization of PEG: LiClO₄+ SrBi₄Ti₄O₁₅ nanocomposite polymer electrolytes for lithium secondary batteries //Journal of power sources. – 2005. – V. 149. – P. 90-95.
- 87 Seino Y., Ota T., Takada K., Hayashi A., Tatsumisago M. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries //Energy & Environmental Science. – 2014. – V. 7. – Iss. 2. – P. 627-631.
- 88 Xia S., Wu X., Zhang Z., Cui Y., Liu W. Practical challenges and future perspectives of all-solid-state lithium-metal batteries //Chem. – 2018. – V. 5. – P. 753–785.
- 89 Bachman J. C., Muy S., Grimaud A., Chang H.-H., Pour N., Lux S. F., Paschos O., Maglia F., Lupart S., Lamp P., Giordano L., Shao-Horn Y. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction //Chemical reviews. – 2015. – V. 116. – Iss. 1. – P. 140-162.
- 90 Liu W., Liu N., Sun J., Hsu P.-C., Li Y., Lee H.-W., Cui Y. Ionic conductivity enhancement of polymer electrolytes with ceramic nanowire fillers //Nano letters. – 2015. – V. 15. – Iss. 4. – P. 2740-2745.
- 91 Zhao Y., Wu C., Peng G., Chen X., Yao X., Bai Y., Wu F., Chen S., Xu X. A new solid polymer electrolyte incorporating Li₁₀GeP₂S₁₂ into a polyethylene oxide matrix for all-solid-state lithium batteries //Journal of Power Sources. – 2016. – V. 301. – P. 47-53.
- 92 Zhao C.-Z., Zhang X.-Q., Cheng X.-B., Zhang R., Xu R., Chen P.-Y., Peng H.-J., Huang J.-Q., Zhang Q. An anion-immobilized composite electrolyte for dendrite-free lithium metal anodes //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2017. – V. 114. – Iss. 42. – P. 11069-11074.
- 93 Zhao N., Khokhar W., Bi Z., Shi C., Guo X., Fan L.-Z., Nan C.-W. Solid garnet batteries //Joule. – 2019. – V. 3. – Iss. 5. – P. 1190-1199.
- 94 Zheng J., Hu Y. Y. New insights into the compositional dependence of Li-Ion transport in polymer–ceramic composite electrolytes //ACS applied materials & interfaces. – 2018. – V. 10. – Iss. 4. – P. 4113-4120.

- 95 Chen L., Li Y., Li S.-P., Fan L.-Z., Nan C.-W., Goodenough J. B. PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: from “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic” //Nano Energy. – 2018. – V. 46. – P. 176-184.
- 96 Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения. – 2-е изд., стер. - М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 368 с.
- 97 Zhang H., Li C., Piszcz M., Coia E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L. M., Armand M., Zhou Z. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives //Chemical Society Reviews. – 2017. – V. 46. – Iss. 3. – P. 797-815.
- 98 Benrabah D., Sylla S., Sanchez J. Y., Armand M. Cationic conductivity in poly (oxyethylene oxide) networks //Journal of power sources. – 1995. – V. 54. – Iss. 2. – P. 456-460.
- 99 Benrabah D., Sylla S., Alloin F., Sanchez J. Y., Armand M. Perfluorosulfonate-polyether based single ion conductors //Electrochimica acta. – 1995. – V. 40. – Iss. 13-14. – P. 2259-2264.
- 100 Cowie J. M. G., Spence G. H. Novel single ion, comb-branched polymer electrolytes //Solid state ionics. – 1999. – V. 123. – Iss. 1-4. – P. 233-242.
- 101 Rolland J., Poggi E., Vlad A., Gohy J.-F. Single-ion diblock copolymers for solid-state polymer electrolytes //Polymer. – 2015. – T. 68. – C. 344-352.
- 102 Zhang S., Deng Z., Wan G. Cationic Conductivity of Blend Complexes Composed of Poly [oligo (oxyethylene) methacrylate] and the Alkali Metal Salts of Poly (sulfoalkyl methacrylate) //Polymer journal. – 1991. – T. 23. – №. 2. – C. 73.
- 103 Tada, Y., Sato, M., Takeno, N., Nakacho, Y., Shigehara, K. Attempts at lithium single-ionic conduction by anchoring sulfonate anions as terminating groups of oligo (oxyethylene) side chains in comb-type polyphosphazenes //Chemistry of materials. – 1994. – T. 6. – №. 1. – C. 27-30.
- 104 Tsuchida, E., Ohno, H., Kobayashi, N., Ishizaka, H. Poly [(*t*-carboxy) oligo (oxyethylene) methacrylate] as a new type of polymeric solid electrolyte for alkali-metal ion transport //Macromolecules. – 1989. – T. 22. – №. 4. – C. 1771-1775.
- 105 Ito K., Nishina N., Ohno H. High lithium ionic conductivity of poly (ethylene oxide) s havingsulfonate groups on their chain ends //Journal of Materials Chemistry. – 1997. – T. 7. – №. 8. – C. 1357-1362.

- 106 Ito K., Tominaga Y., Ohno H. Polyether/salt hybrid (IV). Effect of benzenesulfonate group (s) and PEO molecular weight on the bulk ionic conductivity //Electrochimica acta. – 1997. – T. 42. – №. 10. – C. 1561-1570.
- 107 Nakai Y., Ito K., Ohno H. Ion conduction in molten salts prepared by terminal-charged PEO derivatives //Solid State Ionics. – 1998. – T. 113. – C. 199-204.
- 108 Baum P., Meyer W. H., Wegner G. Novel cation conductors based on rigid-rod poly (p-phenylene) s //Polymer. – 2000. – T. 41. – №. 3. – C. 965-973.
- 109 Park C. H., Sun Y. K., Kim D. W. Blended polymer electrolytes based on poly (lithium 4-styrene sulfonate) for the rechargeable lithium polymer batteries //Electrochimica acta. – 2004. – T. 50. – №. 2-3. – C. 375-378.
- 110 Doyle, R. P., Chen, X., Macrae, M., Srungavarapu, A., Smith, L. J., Gopinadhan, M., Osuji C.O., Granados-Focil, S. Poly (ethylenimine)-based polymer blends as single-ion lithium conductors //Macromolecules. – 2014. – T. 47. – №. 10. – C. 3401-3408.
- 111 Sun X. G., Hou J., Kerr J. B. Comb-shaped single ion conductors based on polyacrylate ethers and lithium alkyl sulfonate //Electrochimica acta. – 2005. – T. 50. – №. 5. – C. 1139-1147.
- 112 Xu, W., Siow, K. S., Gao, Z., Lee, S. Y. Novel alternating comblike copolymer electrolytes with single lithium ionic conduction //Chemistry of materials. – 1998. – T. 10. – №. 7. – C. 1951-1957.
- 113 Cowie J. M. G., Spence G. H. Novel single ion, comb-branched polymer electrolytes //Solid state ionics. – 1999. – T. 123. – №. 1-4. – C. 233-242.
- 114 Snyder J. F., Ratner M. A., Shriver D. F. Ion conductivity of comb polysiloxane polyelectrolytes containing oligoether and perfluoroether sidechains //Journal of The Electrochemical Society. – 2003. – T. 150. – №. 8. – C. A1090-A1094.
- 115 Snyder, J. F., Hutchison, J. C., Ratner, M. A., Shriver, D. F. Synthesis of comb polysiloxane polyelectrolytes containing oligoether and perfluoroether side chains //Chemistry of materials. – 2003. – T. 15. – №. 22. – C. 4223-4230.
- 116 Watanabe M., Suzuki Y., Nishimoto A. Single ion conduction in polyether electrolytes alloyed with lithium salt of a perfluorinated polyimide //Electrochimica Acta. – 2000. – T. 45. – №. 8-9. – C. 1187-1192.
- 117 Watanabe M., Tokuda H., Muto S. Anionic effect on ion transport properties in network

- polyether electrolytes //Electrochimica acta. – 2001. – T. 46. – №. 10-11. – C. 1487-1491.
- 118 Tokuda, H., Muto, S., Hoshi, N., Minakata, T., Ikeda, M., Yamamoto, F., Watanabe, M. Synthesis, characterization, and ion-conductive behavior in an organic solvent and in a polyether of a novel lithium salt of a perfluorinated polyimide anion //Macromolecules. – 2002. – T. 35. – №. 4. – C. 1403-1411.
- 119 Liu Z., Chai J., Xu G., Wang Q., Cui G. Functional lithium borate salts and their potential application in high performance lithium batteries //Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – V. 292. – P. 56-73.
- 120 Zhu Y. S., Gao X. W., Wang X. J., Hou Y. Y., Liu L. L., Wu Y. P. A single-ion polymer electrolyte based on boronate for lithium ion batteries //Electrochemistry Communications. – 2012. – V. 22. – P. 29-32.
- 121 Xu W., Williams M. D., Angell C. A. Novel polyanionic solid electrolytes with weak coulomb traps and controllable caps and spacers //Chemistry of materials. – 2002. – T. 14. – №. 1. – C. 401-409.
- 122 Xu W., Angell C. A. Preparation and characterization of novel “polyMOB” polyanionic solid electrolytes with weak coulomb traps //Solid State Ionics. – 2002. – T. 147. – №. 3-4. – C. 295-301.
- 123 Zhu, Y. S., Gao, X. W., Wang, X. J., Hou, Y. Y., Liu, L. L., Wu, Y. P. A single-ion polymer electrolyte based on boronate for lithium ion batteries //Electrochemistry Communications. – 2012. – T. 22. – C. 29-32.
- 124 Cui W. W., Tang D. Y., Guan L. L. Synthesis and electrochemical properties of poly (lithium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate-co-vinyl triethoxysilane)-based interpenetrating network type single-ion conducting polymer gel electrolytes //Advanced Science Letters. – 2012. – T. 5. – №. 2. – C. 485-491.
- 125 Kim H. T., Park J. K. Effects of cations on ionic states of poly (oligo-oxyethylene methacrylate-co-alkali metal acrylamidocaproate) single-ion conductor //Solid State Ionics. – 1997. – V. 98. – Iss. 3-4. – P. 237-244.
- 126 Kobayashi N., Uchiyama M., Tsuchida E. Poly [lithium methacrylate-co-oligo (oxyethylene) methacrylate] as a solid electrolyte with high ionic conductivity //Solid State Ionics. – 1985. – V. 17. – Iss. 4. – P. 307-311.
- 127 Ryu S. W., Trapa P. E., Olugebefola S. C., Gonzalez-Leon J. A., Sadoway D. R.,

- Mayes A. M. Effect of counter ion placement on conductivity in single-ion conducting block copolymer electrolytes //Journal of the Electrochemical Society. – 2005. – V. 152. – Iss. 1. – P. A158-A163.
- 128 Bannister D. J., Davies G. R., Ward I. M., McIntyre J. E. Ionic conductivities for poly (ethylene oxide) complexes with lithium salts of monobasic and dibasic acids and blends of poly (ethylene oxide) with lithium salts of anionic polymers //Polymer. – 1984. – V. 25. – Iss. 9. – P. 1291-1296.
129. Zhang S., Deng Z., Wan G. Cationic Conductivity of Blend Complexes Composed of Poly [oligo (oxyethylene) methacrylate] and the Alkali Metal Salts of Poly (sulfoalkyl methacrylate) //Polymer journal. – 1991. – V. 23. – Iss. 2. – P. 73.
- 130 Sun X. G., Hou J., Kerr J. B. Comb-shaped single ion conductors based on polyacrylate ethers and lithium alkyl sulfonate //Electrochimica acta. – 2005. – V. 50. – Iss. 5. – P. 1139-1147.
- 131 Park C. H., Sun Y. K., Kim D. W. Blended polymer electrolytes based on poly (lithium 4-styrene sulfonate) for the rechargeable lithium polymer batteries //Electrochimica acta. – 2004. – V. 50. – Iss. 2-3. – P. 375-378.
- 132 Xu W., Siow K. S., Gao Z., Lee S. Y. Novel alternating comblike copolymer electrolytes with single lithium ionic conduction //Chemistry of materials. – 1998. – V. 10. – Iss. 7. – P. 1951-1957.
- 133 Watanabe M., Suzuki Y., Nishimoto A. Single ion conduction in polyether electrolytes alloyed with lithium salt of a perfluorinated polyimide //Electrochimica Acta. – 2000. – V. 45. – Iss. 8-9. – P. 1187-1192.
- 134 Watanabe M., Tokuda H., Muto S. Anionic effect on ion transport properties in network polyether electrolytes //Electrochimica acta. – 2001. – V. 46. – Iss. 10-11. – P. 1487-1491.
- 135 Geiculescu O. E., Yang J., Zhou S., Shafer G., Xie Y., Albright J., Creager S.E., Pennington W.T., DesMarteau D. D. Solid polymer electrolytes from polyanionic lithium salts based on the LiTFSI anion structure //Journal of The Electrochemical Society. – 2004. – V. 151. – Iss. 9. – P. A1363-A1368.
- 136 Feng S., Shi D., Liu F., Zheng L., Nie J., Feng W., Huang X., Armand M., Zhou Z. Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on poly [(4-styrenesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl) imide] anions //Electrochimica Acta. – 2013. –

- V. 93. – P. 254-263.
- 137 Ma Q., Zhang H., Zhou C., Zheng L., Cheng P., Nie J., Feng W., Hu Y.-Sh., Li H., Huang H., Chen L. Armand M., Zhou Zh. Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on a super-delocalized polyanion //Angewandte Chemie International Edition. – 2016. – V. 55. – Iss. 7. – P. 2521-2525.
- 138 Ma Q., Xia Y., Feng W., Nie J., Hu Y.- S., Li H., Huang X., Chen L., Armand M., Zhou Z. Impact of the functional group in the polyanion of single lithium-ion conducting polymer electrolytes on the stability of lithium metal electrodes //RSC Advances. – 2016. – V. 6. – Iss. 39. – P. 32454-32461.
- 139 Allcock H. R., Welna D. T., Maher A. E. Single ion conductors – polyphosphazenes with sulfonimide functional groups //Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – Iss. 7-8. – P. 741-747.
- 140 Bouchet R., Maria S., Meziane R., Aboulaich A., Lienafa L., Bonnet J. P., Phan T.N.T., Bertin D., Gigmes D., Denoyel R., Armand M. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries //Nature materials. – 2013. – V. 12. – Iss. 5. – P. 452.
- 141 Porcarelli L., Shaplov A. S., Salsamendi M., Nair J. R., Vygodskii Y. S., Mecerreyes D., Gerbaldi C. Single-ion block copoly (ionic liquid) s as electrolytes for all-solid state lithium batteries //ACS applied materials & interfaces. – 2016. – V. 8. – Iss. 16. – P. 10350-10359.
- 142 Xu W., Williams M. D., Angell C. A. Novel polyanionic solid electrolytes with weak coulomb traps and controllable caps and spacers //Chemistry of materials. – 2002. – V. 14. – Iss. 1. – P. 401-409.
- 143 Sun X. G., Reeder C. L., Kerr J. B. Synthesis and characterization of network type single ion conductors //Macromolecules. – 2004. – V. 37. – Iss. 6. – P. 2219-2227.
- 144 Sun X. G., Angell C. A. New single ion conductors (“polyBOP” and analogs) for rechargeable lithium batteries //Solid State Ionics. – 2004. – V. 175. – Iss. 1-4. – P. 743-746.
- 145 Gibbs H. H., Griffin R. N. Fluorocarbon sulfonyl fluorides: пат. 3041317 США. – 1962 (DuPont de Nemours).
- 146 Connolly D. J., Gresham W. F. Fluorocarbon vinyl ether polymers: пат 3282875 США. –

- 1966 (DuPont de Nemours).
- 147 Kinlen P. J., Heider J. E., Hubbard D. E. A solid-state pH sensor based on a Nafion-coated iridium oxide indicator electrode and a polymer-based silver chloride reference electrode //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1994. – V. 22. – Iss. 1. – P. 13-25.
- 148 Luo Q., Zhang H., Chen J., Qian P., Zhai Y. Modification of Nafion membrane using interfacial polymerization for vanadium redox flow battery applications //Journal of Membrane Science. – 2008. – V. 311. – Iss. 1-2. – P. 98-103.
- 149 Xi J., Wu Z., Qiu X., Chen L.. Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery //Journal of Power Sources. – 2007. – V. 166. – Iss. 2. – P. 531-536.
- 150 Lufrano F., Staiti P. Conductivity and capacitance properties of a supercapacitor based on Nafion electrolyte in a nonaqueous system //Electrochemical and solid-state letters. – 2004. – V. 7. – Iss. 11. – P. A447-A450.
- 151 Chum H. L., Hauser A. K., Sopher D. New uses of Nafion® membranes in electro-organic synthesis and in organic acids separations //J. Electrochem. Soc. – 1983. – V. 130. – Iss. 12. – P. 2507-2509.
- 152 De Almeida S. H., Kawano Y. Thermal behavior of Nafion membranes //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1999. – V. 58. – Iss. 3. – P. 569-577.
- 153 Kreuer K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells //Journal of membrane science. – 2001. – V. 185. – Iss. 1. – P. 29-39.
- 154 Gierke T. D., Munn G. E., Wilson F. C. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies //Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1981. – V. 19. – Iss. 11. – P. 1687-1704.
- 155 Hsu W. Y., Gierke T. D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes //Journal of Membrane Science. – 1983. – V. 13. – Iss. 3. – P. 307-326.
- 156 Roche E. J., Pineri M., Duplessix R. Phase separation in perfluorosulfonate ionomer membranes //Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1982. – V. 20. – Iss. 1. – P. 107-116.
- 157 Roche E. J. Pineri M., Duplessix R., Levelut A. M. Small-angle scattering studies of nafion membranes //Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1981. – V. 19. – Iss. 1. – P. 1-11.

- 158 Moore Iii R. B., Martin C. R. Chemical and morphological properties of solution-cast perfluorosulfonate ionomers //Macromolecules. – 1988. – V. 21. – Iss. 5. – P. 1334-1339.
- 159 Page K. A., Landis F.A., Phillips A.K., Moore R.B. SAXS analysis of the thermal relaxation of anisotropic morphologies in oriented Nafion membranes //Macromolecules. – 2006. – V. 39. – Iss. 11. – P. 3939-3946.
- 160 Вольфкович Ю. М., Кононенко М. А., Черняева Н. А. Исследование пористой структуры, гидрофильно-гидрофобных и сорбционных свойств волокнистых ионообменных мембран «Поликон» и их влияния на ионную селективность //Мембраны. – 2008. – №. 3. – С. 8-19.
- 161 Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. – М.: Наука, 1996. – 392 с.
- 162 Kolzuniva L. G., Greben V. P., Suponina A. P Determining characteristics of the porous structure of electrochemically synthesized ultrafiltration membranes from their electroresistance //Russian journal of electrochemistry. – 2003. – V. 39. – Iss. 12. – P. 1300-1307.
- 163 Gierke T. D. The cluster-network model of ion clustering in perfluorosulfonated membranes //Perfluorinated Ionomer Membranes. – 1982. – P. 283-307.
- 164 Kusoglu A., Weber A. Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers //Chemical Reviews. – 2017. – V. 117. – Iss. 3. – P. 987-1104.
- 165 Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution //Polymer. – 2000. – V. 41. – Iss. 15. – P. 5829-5838.
- 166 Weber A. Z., Newman J. Transport in polymer-electrolyte membranes I. Physical model //Journal of the Electrochemical Society. – 2003. – V. 150. – Iss. 7. – P. A1008-A1015.
- 167 McLean R. S., Doyle M., Sauer B. B. High-resolution imaging of ionic domains and crystal morphology in ionomers using AFM techniques //Macromolecules. – 2000. – V. 33. – Iss. 17. – P. 6541-6550.
- 168 Schmidt-Rohr K., Chen Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes //Nature Materials. – 2008. – V. 7. – P. 75-83.
- 169 Starkweather Jr H. W. Crystallinity in perfluorosulfonic acid ionomers and related polymers //Macromolecules. – 1982. – V. 15. – Iss. 2. – P. 320-323.
- 170 Litt M. A reevaluation of Nafion (R) morphology //Abstracts of Papers of the American Chemical Society. – 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 : AMER CHEMI-

- CAL SOC, 1997. – V. 213. – P. 33-POLY
- 171 Yeager H. L. Transport properties of perfluorosulfonate polymer membranes /Eds. A. Eisenberg, H. L. Yeager. Perfluorinated Ionomer Membranes, ACS Symposium Series, 180, Chapter 4. – ACS, Washington DC., 1982. – P. 41-63.
- 172 Greso A. J., Moore R. B., Cable K. M., Jarrett W. L., Mauritz K. A. Chemical modification of a Nafion® sulfonyl fluoride precursor via in situ sol-gel reactions //Polymer. – 1997. – V. 38. – Iss. 6. – P. 1345-1356.
- 173 Swaminathan P., Disley P. F., Assender H. E. Surface modification of ion exchange membrane using amines //Journal of membrane science. – 2004. – V. 234. – Iss. 1-2. – P. 131-137.
- 174 Hallinan Jr D. T., Balsara N. P. Polymer electrolytes //Annual review of materials research. – 2013. – V. 43. – P. 503-525
- 175 Voropaeva D. Y., Novikova S. A., Kulova T. L., Yaroslavtsev A. B. Solvation and sodium conductivity of nonaqueous polymer electrolytes based on Nafion-117 membranes and polar aprotic solvents //Solid State Ionics. – 2018. – V. 324. – P. 28-32
- 176 Aldebert P., Guglielmi M., Pineri M. Ionic conductivity of bulk, gels and solutions of perfluorinated ionomer membranes //Polymer journal. – 1991. – V. 23. – Iss. 5. – P. 399.
- 177 Doyle C.M., Lewittes M.E., Roelofs M.G., Perusich S.A., Lowrey R.E., Relationship between ionic conductivity of perfluorinated ionomeric membranes and nonaqueous solvent properties //Journal of Membrane Science. – 2001. – V. 184. – Iss. 2. – P. 257-273.
- 178 Sachan S., Ray C. A., Perusich S. A. Lithium ion transport through nonaqueous perfluoroionomeric membranes //Polymer Engineering & Science. – 2002. – V. 42. – Iss. 7. – P. 1469-1480.
- 179 Jin Z., Xie K., Hong X. Synthesis and electrochemical properties of a perfluorinated ionomer with lithium sulfonyl dicyanomethide functional groups //Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – V. 1. – Iss. 2. – P. 342-347.
- 180 Voropaeva, D., Novikova, S., Xu, T., Yaroslavtsev, A. B. Polymer Electrolytes for LIBs based on Perfluorinated Sulfocationic Nafion-117 Membrane and Aprotic Solvents //The Journal of Physical Chemistry B. – 2019.
- 181 Brushett F. R., Vaughey J. T., Jansen A. N. An all organic nonaqueous lithium-ion redox flow battery //Advanced Energy Materials. – 2012. – V. 2. – Iss. 11. – P. 1390-1396.

- 182 Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review //Energy & Environmental Science. – 2011. – V. 4. – Iss. 9. – P. 3243-3262.
- 183 Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries //Chemical reviews. – 2004. – V. 104. – Iss. 10. – P. 4303-4418.
- 184 Armand M. B. Ionically conductive polymers //Solid State Batteries. – V. 101 (Eds: C. A. C. Sequeira, A. Hooper), Springer, Netherlands 1985. – C. 63-67.
- 185 Navarrini W., Scrosati B., Panero S., Ghielmi A., Sanguineti A., Geniram G., Lithiated short side chain perfluorinated sulfonic ionomeric membranes: Water content and conductivity //Journal of Power Sources. – 2008. – V. 178. – Iss. 2. – P. 783-788.
- 186 Sanginov E. A., Evshchik E. Yu., Kayumov R. R., Dobrovolskii Yu. A.. Lithium-ion conductivity of the Nafion membrane swollen in organic solvents //Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. – V. 51. – Iss. 10. – P. 986-990.
- 187 Liang H., Qiu X., Zhang S., Zhu W., Chen L. Study of lithiated Nafion ionomer for lithium batteries //Journal of applied electrochemistry. – 2004. – V. 34. – Iss. 12. – P. 1211-1214.
- 188 Jin Z., Xie K., Hong X., Hu Z., Liu X. Application of lithiated Nafion ionomer film as functional separator for lithium sulfur cells //Journal of Power Sources. – 2012. – V. 218. – P. 163-167.
- 189 Bauer I., Thieme S., Brückner J., Althues H., Kaskel S. Reduced polysulfide shuttle in lithium-sulfur batteries using Nafion-based separators //Journal of Power Sources. – 2014. – V. 251. – P. 417-422.
- 190 Huang J.-Q., Zhang Q., Peng H.-J., Liu X.-Y., Qian W.-Z., Wei F. Ionic shield for polysulfides towards highly-stable lithium-sulfur batteries //Energy & environmental science. – 2014. – V. 7. – Iss. 1. – P. 347-353.
- 191 Gebel G., Aldebert P., Pineri M. Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes //Polymer. – 1993. – V. 34. – Iss. 2. – P. 333-339.
- 192 Yeo R. S., Cheng C. H. Swelling studies of perfluorinated ionomer membranes //Journal of applied polymer science. – 1986. – V. 32. – Iss. 7. – P. 5733-5741.
- 193 Гордон А., Форд Р., Розенберг Е. Л., Коппель С. И. Спутник химика: Физико-химические свойства, методики библиография: Пер. англ. Т. 3. – М.: Мир, 1976. –

- 529 с.
- 194 Nakaoki T., Yamashita H. Size and weight fraction of solvent crystals in poly(vinyl alcohol) gel prepared from dimethylsulfoxide/water solution //Open Journal of Organic Polymer Materials. – 2016. – V. 6. – Iss. 02. – P. 86-97.
- 195 Clever H. L., Westrum Jr E. F. Dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfone. Heat capacities, enthalpies of fusion, and thermodynamic properties //The Journal of Physical Chemistry. – 1970. – V. 74. – Iss. 6. – P. 1309-1317.
- 196 Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела: в 2 т. Т. 1 //СПб.: Изд-во С.-Петербург. Ун-та. – 2000. – 616 с.
- 197 Hafner J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond //Journal of computational chemistry. – 2008. – V. 29. – Iss. 13. – P. 2044-2078.
- 198 Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange //The Journal of chemical physics. – 1993. – V. 98. – Iss. 7. – P. 5648-5652.
- 199 Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A. Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A., Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh (PA), 2003.
- 200 Clever H. L., Westrum Jr E. F. Dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfone. Heat capacities, enthalpies of fusion, and thermodynamic properties //The Journal of Physical Chemistry. – 1970. – V. 74. – Iss. 6. – P. 1309-1317.
- 201 Mauritz K. A., Moore R. B. State of understanding of Nafion //Chemical reviews. – 2004. – V. 104. – Iss. 10. – P. 4535-4586.

- 202 Buzzoni R. S., Bordiga S., Ricchiardi G., Spoto G., Zecchina A. Interaction of H₂O, CH₃OH, (CH₃)₂O, CH₃CN, and pyridine with the superacid perfluorosulfonic membrane Nafion: an IR and Raman study //The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – V. 99. – Iss. 31. – P. 11937-11951.
- 203 Wang M., Zhao F., Dong S. A single ionic conductor based on Nafion and its electrochemical properties used as lithium polymer electrolyte //The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V. 108. – Iss. 4. – P. 1365-1370.
- 204 Wang Z., Huang B., Wang S., Xue R., Huang X., Chen L. Vibrational spectroscopic study of the interaction between lithium perchlorate and dimethylsulfoxide //Electrochimica acta. – 1997. – V. 42. – Iss. 17. – P. 2611-2617.
- 205 Chang S., Schmidt P. P., Severson M. W. Far-infrared spectrum of solvated lithium cations in dimethyl sulfoxide //The Journal of Physical Chemistry. – 1986. – V. 90. – Iss. 6. – P. 1046-1050.
- 206 Литтл Л., Киселев А. В., Ладыгин В. И. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул: Пер с англ. – М.: Мир, 1969. – 513 с.
- 207 Zyubina T. S., Zyubin A. S., Dobrovolsky Yu. A., Volokhov V. M. Migration of lithium ions in a nonaqueous Nafion-based polymeric electrolyte: quantum-chemical modeling //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – V. 61. – Iss. 12. – P. 1545-1553.
- 208 Marcus Y., Hefter G. Ion pairing //Chemical reviews. – 2006. – V. 106. – Iss. 11. – P. 4585-4621.
- 209 Kurc B., Jakóbczyk P. Polymer electrolyte and liquid electrolyte based on sulfolane in full cell LiFePO₄ | Li₄Ti₅O₁₂ //Electrochimica Acta. – 2016. – T. 205. – С. 248-255.
- 210 Карелин А. И., Каюмов Р. Р., Сангинов Е. А., Добровольский Ю. А. Строение литийпроводящих полимерных мембран на основе Нафиона, пластифицированного диметилсульфоксидом //Мембраны и мембранные технологии. – 2016. – Т. 6. – №. 4. – С. 366-373. [Karelin A. I., Kayumov R. R., Sanginov E. A., Dobrovolsky Yu. A. Karelin A. I., Kayumov R. R., Sanginov E. A., Dobrovolsky Yu. A. Structure of lithium ion-conducting polymer membranes based on Nafion plasticized with dimethylsulfoxide //Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56. – Iss. 11. – P. 1020-1026.]
- 211 Sanginov E. A., Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Lestnichaya V. A., Karelin A. I., Dobrovolsky Yu. A. Study of the transport of alkali metal ions in a nonaqueous polymer

- electrolyte based on Nafion //Solid State Ionics. – 2017. – V. 300. – P. 26-31.
- 212 Каюмов Р. Р., Шмыглева Л. В., Сангинов Е. А., Добровольский Ю. А. Исследование ионного транспорта в полимерном электролите на основе Нафiona для электрохимических источников тока //Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» – С.-Петербург (Россия). – 16-18 ноября 2015 . – С. 72.
- 213 Kayumov R. R., Sanginov S. A., Karelin A. I., Shmygleva L. V., Dobrovolsky Yu. A. A study of transport of alkaline earth metal cations in the polymer electrolyte based on Nafion //67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. – The Hague (The Netherlands). – 21-26 August, 2016.
- 214 Sanginov E. A., Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Karelin A. I., Dobrovolsky Yu. A. Study of the transport of singly charged cations in a nonaqueous polymer electrolyte based on Nafion //12th International Symposium on System Fast Ionic Transport (ISSFIT-12). – Kaunas (Lithuania). – 3-7 July, 2016. – P. 38.
- 215 Карелин А. И., Каюмов Р. Р., Сангинов Е. А., Добровольский Ю. А. Длинноволновые спектры ИК НПВО – источник информации о характере ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий в проводящих мембранах H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ - Нафiona, пластифицированных ДМСО //28-й Симпозиум «Современная химическая физика». – Туапсе (Россия). – 19 сентября - 1 октября 2016. – С. 241.
- 216 Zyubin A. S., Zyubina T. S., Sanginov E. A., Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Dobrovolsky Yu. A. Modeling of the solvent amount influence on the cation-anion interaction in the Nafion-DMSO system // 13th International Symposium on System Fast Ionic Transport (ISSFIT-13). – Minsk (Belarus). – 3-7 July, 2018. – P. 59.
- 217 Zyubina T. S, Zyubin A. S., Sanginov E. A., Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Dobrovolsky Yu. A. Interaction of polymeric lithium electrolytes (XNafion*nDMSO, n = 0-18, X= Li, H, H₃O, NH₄) with composites based on carbon fibers and silicon nanoclusters: quantum-chemical modeling //13th International Symposium on System Fast Ionic Transport (ISSFIT-13). – Minsk (Belarus). – 3-7 July, 2018. – P. 60.
- 218 Dobrovolsky Yu. A., Sanginov E. A., Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Anomalies of transport of H_3O^+ , NH_4^+ and Li^+ ions in non aqueous media in Nafion type polymer electrolyte //13th International Symposium on System Fast Ionic Transport (ISSFIT-13). –

- Minsk (Belarus). – 3-7 July, 2018. – P. 84.
- 219 Евщик Е. Ю., Левченко А. В., Сангинов Е. А., Каюмов Р. Р., Бушкова О. В., Добровольский Ю. А. Полимерные ион-проводящие мембраны для низкотемпературных литий-ионных аккумуляторов //XV Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – 17-20 сентября 2018. – С.-Петербург (Россия). – С. 92.
- 220 Kayumov R. R., Sanginov E. A., Karelin A. I., Dobrovolsky Yu. A. «Physico-chemical properties of protonated and salt forms of the Nafion membranes plasticized with aprotic solvents» //Annual International Conference-School «Ion transport in organic and inorganic membranes». – 20-25 May, 2019. – Sochi (Russia). – P. 132.
- 221 Каюмов Р. Р., Сангинов Е. А., Шмыглева Л. В., Карелин А. И., Добровольский Ю. А. Влияние апротонных растворителей на физико-химические свойства солевых форм мембран Нафион //XXXI Симпозиум «Современная химическая физика». – Туапсе (Россия). – 16-25 сентября 2019. – С. 66.
- 222 Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Карелин А.И., Шмыглева Л.В., Добровольский Ю.А. Исследование электротранспортных свойств катионных форм мембран Нафион и выбор апротонного растворителя для ХИТ //15-я конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики (RE2019). – С.-Петербург (Россия). – 18-20 ноября 2019. – С. 38
- 223 Evshchik E.Yu., Sanginov E.A., Kayumov R.R., Zhuravlev V.D., Bushkova O.V., Dobrovolsky Yu.A. Li₄Ti₅O₁₂/LiFePO₄ solid-state lithium-ion full cell with lithiated Nafion membrane //International Journal of Electrochemical Science. – 2020. – V. 15 (doi: 10.20964/2020.03.06)
- 224 Jakli G., Van Hook W. A. The vapor pressures of dimethyl sulfoxide and hexadeuterodimethyl sulfoxide from about 313 to 453 K //The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1972. – V. 4. – Iss. 6. – P. 857-864.
- 225 Lue S. J., Shieh S. J. Water states in perfluorosulfonic acid membranes using differential scanning calorimetry //Journal of Macromolecular Science®. – 2009. – T. 48. – Iss. 1. – P. 114-127.
- 226 Cotton F. A., Wilkinson G. Advanced inorganic chemistry, Ch. 5. 3th ed. – Interscience Publishers., 1972. – p. 198.

- 227 Izutsu K. *Electrochemistry in nonaqueous solutions*. – John Wiley & Sons, 2009. – p. 330.
- 228 Yoo H. D., Shterenberg I., Gofer Y., Gershtinsky G., Pour N., Aurbach D. Mg rechargeable batteries: an on-going challenge // *Energy & Environmental Science*. – 2013. – V. 6. – Iss. 8. – P. 2265-2279.
- 229 Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond // *Chemical reviews*. – 2014. – V. 114. – Iss. 23. – P. 11683-11720.
- 230 Park M.-S., Kim J.-G., Kim Y.-J., Choi N.-S., Kim J.-S. Recent advances in rechargeable magnesium battery technology: a review of the field's current status and prospects // *Israel Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 55. – Iss. 5. – P. 570-585.
- 231 Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries // *Nature*. – 2000. – V. 407. – Iss. 6805. – P. 724.
- 232 Shterenberg I., Salama M., Gofer Y., Levi E., Aurbach D. The challenge of developing rechargeable magnesium batteries // *Mrs Bulletin*. – 2014. – V. 39. – Iss. 5. – P. 453-460.
- 233 Mohtadi R., Mizuno F. Magnesium batteries: Current state of the art, issues and future perspectives // *Beilstein journal of nanotechnology*. – 2014. – V. 5. – Iss. 1. – P. 1291-1311.
- 234 Yagi S., Ichitsubo T., Shirai Y., Yanai S., Doi T., Murase K., Matsubara E. A concept of dual-salt polyvalent-metal storage battery // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – Iss. 4. – P. 1144-1149.
- 235 Каюмов Р. Р., Сангинов Е. А., Карелин А. И, Добровольский Ю. А. Исследование транспорта щелочноземельных металлов в полимерном электролите на основе Nafion // XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика». – Туапсе (Россия). – 19 сентября - 1 октября 2016. – С. 245.
- 236 Kayumov R., Karelin A., Sanginov E., Dobrovolsky Yu. Influence of DMSO content on transport properties of Nafion // 21th International Conference on Solid State Ionics (SSI-21). – 18-23 June, 2017. – Padova (Italy). – P. 527.
- 237 Каюмов Р. Р., Сангинов Е. А., Карелин А. И, Добровольский Ю. А. Перенос катионов щелочных металлов в апротонных полимерных электролитах на основе Нафiona // XXIX Симпозиум «Современная химическая физика». – Туапсе (Россия). – 17-28

- сентября 2017. – С. 60.
- 238 Dobrovolsky Yu. A., Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Karelin A. I., Bukun N.G. The features of the transfer of single- and double-charged cations in Nafion membranes plasticized by dimethyl sulfoxide //13th International Symposium on System Fast Ionic Transport (ISSFIT-13). – Minsk (Belarus). – 3-7 July, 2018. – P. 19.
- 239 Добровольский Ю. А., Каюмов Р. Р., Сангинов Е. А., Шмыглева Л. В., Карелин А. И., Букун Н. Г. Особенности переноса одно- и двухзарядных катионов в мембранах Нафион, пластифицированных диметилсульфооксидом //14^я конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (RE2018). – 13-16 сентября 2018. – Черногоровка (Россия). – С. 47.
- 240 Yoshida H., Miura Y. Behavior of water in perfluorinated ionomer membranes containing various monovalent cations //Journal of membrane science. – 1992. – V. 68. – Iss. 1-2. – P. 1-10.
- 241 Paddison S. J., Paul R. The nature of proton transport in fully hydrated Nafion® //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2002. – V. 4. – Iss. 7. – P. 1158-1163.
- 242 Saito M., Hayamizu K., Okada T. Temperature dependence of ion and water transport in perfluorinated ionomer membranes for fuel cells //The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109. – Iss. 8. – P. 3112-3119.
- 243 Siu A., Schmeisser J., Holdcroft S. Effect of water on the low temperature conductivity of polymer electrolytes //The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110. – Iss. 12. – P. 6072-6080.
- 244 Karelin A. I., Kayumov R. R., Sanginov E. A., Dobrovolsky Yu. A. Structure of lithium ion-conducting polymer membranes based on Nafion plasticized with dimethylsulfoxide //Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56. – Iss. 11. – P. 1020-1026.
- 245 Karelin A. I. Kayumov R. R., Sanginov E. A., Dobrovolsky Y. A. FTIR spectroscopic study of the complex formation between H⁺ and DMSO in Nafion //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2017. – V. 178. – P. 94-104.
- 246 Zyubina T. S., Prokhorov A. I., Zyubin A. S., Sanginov E. A., Dobrovolsky Yu. A., Volokhov V. M. Quantum-chemical modeling of the charge transport properties of the ammonium form of Nafion //Solid State Ionics. – 2018. – V. 325. – P. 214-220.
- 247 Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Radaeva A. P., Sanginov E. A., Karelin A. I., Zyubin

- A. S., Zyubina T. S., Anokhin D. V., Ivanov D. A., Dobrovolsky Yu. A. Ammonium Form of Nafion Plasticized by Dimethyl Sulfoxide //Journal of The Electrochemical Society. – 2019. – V. 166. – Iss. 7. – P. F3216-F3226.
- 248 Karelin A. I., Kayumov R. R., Dobrovolsky Y. A. FTIR spectroscopic study of the interaction between NH_4^+ and DMSO in Nafion //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2019. – V. 215. – P. 381-388.
- 249 Kayumov R. R., Sanginov E. A., Karelin A. I., Dobrovolsky Yu. A. Features of transport of H^+ and NH_4^+ ions in Nafion plasticized by DMSO //18th International conference on solid state protonic conductors. – 18-23 September, 2016. – Oslo (Norway). – P. 208.
- 250 Карелин А. И., Каюмов Р. Р., Сангинов Е. А., Добровольский Ю. А. Спектры ИК НПВО и строение комплекса $\text{H}^+(\text{DMCO})_2$ в Нафине //XXIX Симпозиум «Современная химическая физика». – Туапсе (Россия). – 17-28 сентября 2017. – С. 181.
- 251 Karelin A. I., Kayumov R. R., Sanginov E. A., Dobrovolsky Yu. A. FTIR spectra and bonding between H^+ and DMSO in Nafion //13th International Symposium on System Fast Ionic Transport (ISSFIT-13). – Minsk (Belarus). – 3-7 July, 2018. – P. 89
- 252 Kayumov R. R., Radaeva A. P., Sanginov E. A., Shmygleva L. V., Dobrovolsky Yu. A. Influence of DMSO on physico-chemical properties of Nafion ammonium-form //13th International Symposium on System Fast Ionic Transport (ISSFIT-13). – Minsk (Belarus). – 3-7 July, 2018. – P. 90.
- 253 Каюмов Р. Р., Радаева А. П., Шмыглева Л. В., Сангинов Е. А., Добровольский Ю. А. Влияние ДМСО на физико-химические свойства аммонийной формы Нафина //XXX Симпозиум «Современная химическая физика». – 16-28 сентября 2018. – Туапсе (Россия). – С. 215.
- 254 Карелин А. И., Каюмов Р. Р., Сангинов Е. А., Добровольский Ю. А. Спектроскопическое изучение ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий в системе ДМСО- NH_4^+ -Нафине //14^{оо} Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (ФПИТТ-14). – 9-13 сентября 2018. – Черноголовка (Россия). – С.193.