

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИОНХ РАН)

**Воропаева Дарья Юрьевна**

**Полимерные электролиты на основе катионообменных мембран для литиевых и  
натриевых аккумуляторов**

1.4.15 — Химия твёрдого тела

Диссертация  
на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
Академик РАН., проф. Ярославцев А.Б.

Москва 2022 г.

## Содержание

Список сокращений.....	4
Введение .....	5
1. Обзор литературы .....	12
1.1. Устройство аккумулятора с металлическим анодом.....	12
1.2. Методы подавления дендритообразования .....	13
1.3. Электролиты.....	17
1.3.1. Твердые неорганические электролиты .....	17
1.3.2. Полимерные электролиты .....	18
1.3.3. Полимерные электролиты на основе катионообменных мембран .....	25
1.3.4. Особенности строения и ионного транспорта в катионообменных мембранах	30
1.3.5. Общие закономерности ионного транспорта.....	34
1.4. Выводы из литературного обзора .....	35
2. Экспериментальная часть.....	37
2.1. Используемые материалы и реагенты .....	37
2.1. Синтез .....	38
2.1.1. Предподготовка полимеров типа Nafion .....	38
2.1.2. Получение мембран PMP+PS .....	38
2.1.3. Получение мембран на основе SSEBS.....	39
2.1.4. Перевод в ионную форму.....	40
2.1.5. Получение полимерных электролитов .....	40
2.2. Методы исследования .....	41
3. Результаты и обсуждение.....	46
3.1. Полимеры типа Nafion.....	46
3.1.1. ИК спектроскопия и рентгенофазовый анализ .....	46
3.1.2. Полимерные электролиты на основе фторированных полимеров.....	47
3.1.3. Зависимость ионной проводимости от сольватации .....	49
3.1.4. Влияние дополнительной обработки на сольватацию .....	50
3.1.5. Подвижность $Li^+$ .....	51
3.1.6. Влияние пластификатора на сольватацию и ионную проводимость.....	53
3.1.7. Влияние ионной формы полимера на ионную проводимость.....	57

3.1.8.	Термическая стабильность полимерных электролитов .....	58
3.2.	Мембраны на основе PS+PMP .....	60
3.3.	Мембраны на основе SSEBS.....	64
3.3.1.	Получение. Удельное содержание функциональных групп.....	65
3.3.2.	Характеризация структуры .....	66
3.3.3.	Сольватация и ионная проводимость .....	72
3.4.	Электрохимическое тестирование .....	77
3.4.1.	Натриевые аккумуляторы с полимерным электролитом на основе мембраны Nafion	77
3.4.2.	Литиевые аккумуляторы с полимерным электролитом на основе мембраны Nafion	80
3.4.3.	Литиевые аккумуляторы с полимерным электролитом на основе мембраны SSEBS-Ph .....	84
4.	Выводы.....	87
	Список используемых источников .....	88

## Список сокращений

*PMP+PS* – сополимер полиметилпентена и полистирола

*SEI* – фаза твердого электролита (Solid Electrolyte Interphase)

*SSEBS* – сополимер сульфированного стирола, этилена и бутилена

*ДМА* – *N,N*-диметилцетамид

*ДМК* - диметилкарбонат

*ДМСО* - диметилсульфоксид

*ДМФА* – *N,N*-диметилформамид

*ДМЭ* - диметоксиэтан

*ДСК* – дифференциальная сканирующая калориметрия

*ДЭК* - диэтилкарбонат

*ИК НПВО* – инфракрасная спектроскопия с нарушенным полным внутренним отражением

*ИОЕ* – ионообменная емкость

*ЛИА* – литий-ионные аккумуляторы

*ПВДФ* – поливинилидендифторид

*ГФП* – гексафторпропилен

*ПК* – пропиленкарбонат

*РФА* – рентгенофазовый анализ

*СП* – степень прививки

*СШ* – степень сшивки

*ТГФ* – тетрагидрофуран

*ЦВА* – циклическая вольтамперометрия

*ЭК* – этиленкарбонат

*ЯМР* – ядерный магнитный резонанс

*ЯМР с ИГМП* – ядерный магнитный резонанс с импульсным градиентом магнитного поля

## Введение

Переход на безуглеродную энергетику и стремление улучшить качество городского воздуха в значительной степени связано с развитием научно-технического прогресса в области электрохимических накопителей энергии [1,2]. Использование электромобилей способно значительно сократить выбросы парниковых газов и загрязнение атмосферы по сравнению с автомобилями с двигателями внутреннего сгорания, что становится ключевым элементом стратегии развития транспортного сектора. Одновременно энергетические компании устанавливают крупные электростанции, работающие на возобновляемых источниках энергии, такие как ветряные, солнечные, гидроэлектростанции и др. При этом неизбежно возрастает спрос на литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), которые используются в качестве источника энергии в электро- и гибридных автомобилях, а также в качестве стационарного накопителя электроэнергии на электростанциях с возобновляемыми источниками энергии в связи со стохастичностью их работы [3,4].

Для удовлетворения более высоких энергетических потребностей аккумуляторы с металлическим анодом являются следующим поколением устройств с высокой плотностью энергии. Металлы (Li и Na) считаются идеальными анодами для высокоэнергетических аккумуляторов благодаря высокой теоретической удельной емкости (3 860 и 1 165 мАч/г для Li и Na соответственно) и низкому электрохимическому потенциалу ( $-3.04$  В для Li и  $-2.71$  В для Na относительно стандартного водородного электрода), что намного выше, чем у существующих графитовых (372 мАч/г) и твердоуглеродных ( $\sim 450$  мАч/г) анодов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов, соответственно [5]. Основные проблемы, ограничивающие коммерческое применение таких аккумуляторов, связаны с неконтролируемым ростом дендритов Li/Na во время их осаждения, нестабильной границей раздела электрод/электролит и низкой кулоновской эффективностью, вызванной образованием фазы твердого электролита (Solid electrolyte interphase, SEI). Неконтролируемый рост дендритов вызван параллельным транспортом анионов в процессе работы аккумулятора, неоднородностью прослойки SEI, образующейся на литиевом аноде в процессе осаждения, и неравномерным осаждением лития. Дендриты могут расти и проникать через пленку сепаратора или слой электролита, что в итоге приводит к короткому замыканию ячейки.

Использование катионообменных мембран, так называемых полимерных электролитов с униполярной проводимостью по катионам, в качестве электролита и сепаратора в литиевых и натриевых аккумуляторах является одним из способов подавления дендритообразования за счет снижения поляризации электродов в процессе работы аккумулятора. Для достижения высоких значений емкости аккумулятора, скорости заряда,

возможности длительного циклирования необходимо разработать мембраны с высокой ионной проводимостью при комнатной температуре, высокими числами переноса, широким окном электрохимической стабильности и широким диапазоном рабочих температур. Для этого можно сольватировать мембраны полярными апротонными растворителями различной природы. Преимущественно для сольватации мембран используют растворители на основе органических линейных и циклических карбонатов, при этом в большинстве случаев степень сольватации и ионная проводимость полученных электролитов недостаточны для эффективной работы аккумулятора.

В связи с этим **цель настоящей работы** заключалась в синтезе и исследовании свойств полимерных электролитов для литиевых и натриевых аккумуляторов на основе мембранных материалов типа Nafion и функционализированного полистирола, сольватированных широким спектром апротонных растворителей, включающим органические карбонаты, амиды, сульфоксиды и эфиры, и установлении закономерностей изменения полученных свойств от состава пластификаторов, полимерных матриц и функциональных групп (в особенности ионной проводимости и степени сольватации). Для выполнения поставленной цели представлялось необходимым решение следующих задач:

- Определить взаимосвязь степени сольватации и ионной проводимости; изучить влияние предварительной обработки мембран типа Nafion на свойства полученных полимерных электролитов; оценить влияние основных характеристик пластификаторов (включая вязкость, диэлектрическую проницаемость и дипольный момент) на степень сольватации и ионную проводимость полимерных электролитов;
- Разработать метод функционализации пленок блок-сополимера поли(стирол-этилен-бутилена) (SEBS) для получения мембранных материалов, содержащих функциональные сульфо и сульфонилиimidные группы ( $[R-SO_2N^+SO_2-X]M^+$ , где  $X=CCl_3, CF_3, Ph, p-NO_2Ph, p-CF_3Ph$ ); оценить влияние степени делокализации отрицательного заряда на значения ионной проводимости полученных полимерных электролитов на основе функционализированного блок-сополимера полистирола;
- Исследовать транспортные свойства полимерных электролитов на основе сульфированного привитого сополимера полистирола и полиметилпентена;
- Определить влияние ионной формы мембранных материалов на ионную проводимость полученных на их основе полимерных электролитов;
- Определить электрохимическую стабильность и диапазон рабочих температур полученных полимерных электролитов, а также протестировать некоторые материалы в макетах литиевых и натриевых аккумуляторов.

## Научная новизна

В данной работе исследована зависимость ионной проводимости мембранных материалов, пластифицированных апротонными растворителями, от степени их сольватации. Изучено влияние природы пластификатора на значения степени сольватации, ионную проводимость и электрохимическую стабильность полимерных электролитов на основе мембранных материалов. Исследовано влияние предварительной подготовки мембран типа Nafion на их сольватацию и значения ионной проводимости. Впервые получены мембранные материалы на основе SEBS, содержащего функциональные сульфонилимидные группы, путем функционализации инертной пленки. Показано, что степень сольватации и ионная проводимость повышаются с увеличением степени делокализации отрицательного заряда на функциональной группе.

## Практическая значимость

Благодаря оптимизации состава мембранных материалов и пластификаторов, а также предварительной подготовки созданы высокопроводящие полимерные электролиты с униполярной проводимостью по катионам лития и натрия с широким окном электрохимической стабильности, способные работать в широком диапазоне температур. Полученные полимерные электролиты были протестированы в макетах литиевых и натриевых аккумуляторов. По сравнению со стандартными жидкими электролитами ячейки на основе мембран показали несколько более низкие значения емкости, однако они оказались стабильными при длительном циклировании, что позволяет их рассматривать в качестве перспективных материалов для аккумуляторов со щелочным отрицательным электродом.

## Основные положения, выносимые на защиту

- Методы предварительной подготовки мембранных материалов типа Nafion, позволяющие увеличить ионную проводимость пластифицированных мембран;
- Метод получения мембранных материалов на основе блок-сополимера SEBS, содержащего функциональные сульфонилимидные группы состава  $[R-SO_2N-SO_2-X]M^+$ , где  $X=CCl_3, CF_3, Ph, p-NO_2Ph, p-CF_3Ph$  путем функционализации инертной пленки;
- Взаимосвязь ионной проводимости и сольватации мембранных материалов типа Nafion, а также материалов на основе полистирола (пленки сульфированного привитого сополимера на основе полиметилпентена и полистирола, а также блок-сополимера SSEBS с функциональными сульфо и сульфонилимидными группами);

- Влияние основных характеристик пластификатора, включая диэлектрическую проницаемость, дипольный момент и вязкость на сольватацию, ионную проводимость, температурную и электрохимическую стабильность полученных полимерных электролитов;
- Влияние ионной формы на ионную проводимость и сольватацию полученных полимерных электролитов;
- Результаты тестирования полученных полимерных электролитов в макетах литиевых и натриевых аккумуляторов.

### **Личный вклад автора**

Диссертантом получены основные экспериментальные результаты, и проведена их обработка, осуществлён синтез всех образцов, полученных на основе блок-сополимера SEBS, изучены их транспортные и физико-химические свойства, сформулированы положения, выносимые на защиту, и выводы.

### **Апробация работы**

Результаты исследований представлены на *VIII – XI Конференциях Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии* (Москва. 2018 – 2021), *MELPRO* (Прага, Чехия. 2018), *14-ом и 15-ом Международном Советании «Фундаментальные Проблемы Ионики Твердого Тела»* (Черноголовка. 2018, 2020), *Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes* (Сочи. 2019, 2021), *Fluoropolymers: research, production problems, new areas of application* (Киров. 2019), *6th international school-conference of young scientists "Solid state chemistry of battery materials* (Москва, 2021), *The 1st International Electronic Conference on Processes: Processes System Innovation* (онлайн-конференция. 2022).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликована 21 работа, из них 9 статей в рецензируемых научных журналах, 12 тезисов в сборниках докладов научных конференций.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 107 страницах печатного текста, содержит 6 таблиц и 49 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 267 наименований.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Новиковой С.А. (ИОНХ РАН) за синтез катодных материалов для электрохимического тестирования, а также научное руководство курсовыми и дипломной работой; д.х.н. Стениной И.А. (ИОНХ РАН) за проведение РФА и ТГА исследований; к.х.н. Ильину А.Б. за проведение ДСК исследований;



к.х.н. Голубенко Д.В. за синтез привитых мембран на основе полиметилпентена и полистирола, а также помощь в разработке метода синтеза мембран на основе блок-сополимера поли(стирол-этилен-бутилена); д.х.н. Куловой Т.Л. (ИФХЭ РАН) за электрохимическое тестирование натриевых аккумуляторов и обсуждение результатов работы.

## **Список публикаций, в которых отражены основные научные результаты диссертационной работы**

### Статьи

1. **Voropaeva, D.Yu.** Conductivity of Nafion-117 membranes intercalated by polar aprotic solvents / D.Yu. Voropaeva, S.A. Novikova, T.L. Kulova, A.B. Yaroslavtsev // *Ionics*, 2018. Vol. 24, № 6. P. 1685-1692.
2. **Voropaeva, D.Yu.** Solvation and sodium conductivity of nonaqueous polymer electrolytes based on Nafion-117 membranes and polar aprotic solvents / D.Yu. Voropaeva, S.A. Novikova, T.L. Kulova, A.B. Yaroslavtsev // *Solid State Ionics*, 2018. Vol. 324 P. 28-32.
3. **Воропаева, Д.Ю.** Литиевая проводимость полимеров на основе сульфированного полистирола и полиметилпентена с органическими растворителями / Д.Ю. Воропаева, Д.В. Голубенко, С.А. Новикова, А.Б. Ярославцев // *Российские нанотехнологии*, 2018. Т. 13, № 5-6. С.42-47
4. Kulova, T. Sodium Rechargeable Batteries with Electrolytes Based on Nafion Membranes Intercalated by Mixtures of Organic Solvents / T. Kulova, A. Skundin, A. Chekannikov, S. Novikova, **D. Voropaeva**, A. Yaroslavtsev // *Batteries*, 2018. Vol. 4. Art. No. 61.
5. **Voropaeva, D.** Polymer electrolytes for LIBs based on perfluorinated sulfocationic Nafion-117 membrane and aprotic solvents. / D. Voropaeva, S. Novikova, T. Xu, A. Yaroslavtsev // *J. Phys. Chem. B*, 2019. Vol. 123, №48. P. 10217-10223.
6. **Voropaeva, D.** Membranes with novel highly-delocalized sulfonylimide anions for lithium-ion batteries / D. Voropaeva, D. Golubenko, A. Merkel, A. Yaroslavtsev // *J. Membr. Sci.*, 2020. Vol. 601. Art. No. 117918.
7. **Воропаева, Д.Ю.** Полимерные электролиты для металл-ионных аккумуляторов/ Д.Ю. Воропаева, С.А. Новикова, А.Б. Ярославцев // *Успехи химии*, 2020. Т. 89, № 10. С. 1132-1155.
8. **Voropaeva, D.Yu.** Recent progress in lithium-ion and lithium metal batteries / D.Yu. Voropaeva, E.Yu. Safronova, S.A. Novikova, A.B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Commun.*, 2022. Vol. 32. P. 287-297.

9. **Воропаева, Д.Ю.** Полимерный электролит для литиевых аккумуляторов на основе мембраны Nafion и дитетилацетамида / Д.Ю. Воропаева, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 4. № 4. С. 315-319.

Тезисы:

1. **Воропаева Д.Ю.,** Новикова С.А. «Влияние предподготовки и состава апротонных растворителей на ионную проводимость мембран Nafion-117-M<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>=Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)» // VIII Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва, Россия (10-13 апреля 2018).
2. **Voropaeva D. Yu.,** Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. «Nafion-M (M=Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) membranes intercalated by polar aprotic solvents. Ionic conductivity» // MELPRO 2018, Прага, Чехия (13-16 мая 2018 года).
3. **Voropaeva D.Yu.,** Novikova S.A., Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. "Ion exchange membranes based on sulfonated polymers and polar aprotic solvents: solvation and ionic conductivity" // 14-ое Международное Совещание "Фундаментальные Проблемы Ионики Твёрдого Тела 2018", Черногоровка, Россия (9-13 сентября 2018 года).
4. **Воропаева Д.Ю.,** Голубенко Д.В., Новикова С.А. «Ионообменные мембраны на основе сульфированного полистирола с модифицированной функциональной группой» // IX Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии ИОНХ РАН, Москва, Россия (9-12 апреля 2019).
5. **Voropaeva D.,** Golubenko D., Ponomarev A., Yaroslavtsev A. «Plasticized polymer electrolytes based on sulfonated polystyrene: solvation and Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> conductivity» // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes 2019, Сочи (20-25 мая 2019).
6. **Voropaeva D.Yu.,** Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. « Perfluorinated sulfocationic membranes Nepem-117 in Li<sup>+</sup> form, containing polar aprotic solvents: solvation and ionic conductivity » // Fluoropolymers: research, production problems, new areas of application 2019, Киров, Россия (14-17 октября 2019).
7. **Воропаева Д.Ю.** "Полимерные электролиты для литий-ионных аккумуляторов на основе перфторированных катионообменных мембран Nepem и Nafion и полярных апротонных растворителей" // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии 2020, Москва.
8. **Voropaeva D.,** Novikova S., Yaroslavtsev A. "Perfluorinated cation-exchange membranes in Li<sup>+</sup> form filled with polar aprotic solvents for LIBs" // 15<sup>th</sup> International Conference "Fundamental problems of solid state ionics", Черногоровка (30 ноября - 7 декабря 2020).

9. **Воропаева Д.**, Голубенко Д., Манин А. "Особенности сольватации мембран на основе сульфонилимидных групп апротонными растворителями" // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия (6-9 апреля 2021).
10. **Воропаева Д.**, Ryataeva Y., Yaroslavtsev A. «Composite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries based on Nafion membranes» // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes 2021, Сочи, Россия (20-25 сентября 2021).
11. **Воропаева Д.** «Membranes with sulfonylimide groups solvated by aprotic solvents as gel-polymer electrolytes for lithium-ion batteries» // 6th international school-conference of young scientists "Solid state chemistry of battery materials", Москва, Россия (12-16 ноября 2021).
12. **Воропаева Д.**, Yaroslavtsev A. «Nafion solvated by ethylene carbonate, dimethyl carbonate and dimethylacetamide as electrolyte for lithium metal batteries» // The 1st International Electronic Conference on Processes: Processes System Innovation, онлайн-конференция (17-31 мая 2022).

## 1. Обзор литературы

### 1.1. Устройство аккумулятора с металлическим анодом

Электрохимическая ячейка состоит из двух электродов: положительного катода и металлического отрицательного анода, нанесенных на инертные токоотводы, и электролита. Катоды в таких системах состоят из материалов, способных обратимо внедрять катион без выделения свободной металлической фазы, а электролит представляет собой литиевый или натриевый проводник [6,7]. В процессе заряда аккумулятора под действием внешнего источника тока катионы экстрагируются из катодного материала и мигрируют к аноду (Рисунок 1). За счет деинтеркаляции катиона из структуры катодного материала происходит его окисление и сонаправленное с катионами движение электронов через внешнюю цепь. При разряде аккумулятора все процессы меняются на обратные: катионы металла растворяются на аноде и через электролит движутся обратно в катодный материал, при этом наблюдается сонаправленное движение электронов через внешнюю цепь.

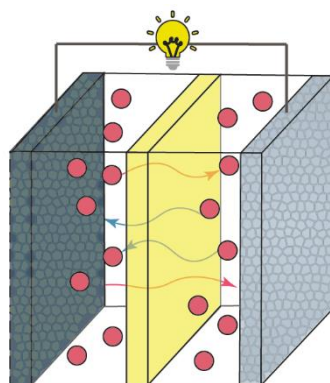


Рисунок 1. Схема работы литиевого и натриевого аккумуляторов.

Альтернативой литиевым аккумуляторам являются системы с натриевым анодом. Натрий является одним из наиболее распространенных элементов в земной коре [8], и его содержание превосходит содержание лития на три порядка [9], а схожесть химических и физических свойств (Таблица 1) позволяет рассматривать натриевые аккумуляторы в качестве перспективной альтернативы литиевым и литий-ионным аккумуляторам.

Таблица 1. Характеристики Li и Na [10].

Свойство	Литий	Натрий
Ионный радиус (Å)	0.76	1.06
Атомная масса (г/моль)	6.9	23.0
Электродный потенциал (отн. СВЭ) (В)	-3.04	-2.71
Емкость (мАч/г)	3829	1165

Различие в атомной массе не оказывает значительного влияния на характеристики всего аккумулятора, т.к. вес Li или Na составляет небольшую часть массы всех компонентов, а емкостные и мощностные характеристики определяются в основном материалами электродов [11].

Наиболее существенное различие лития и натрия заключается в их ионных радиусах: размер  $\text{Na}^+$  на 0.3 Å превосходит размер  $\text{Li}^+$  (Таблица 1). Это оказывает влияние на стабильность фаз и транспортные свойства [12]. Из-за большего размера ионы натрия движутся значительно медленнее ионов лития и труднее интеркалируются в структуру материалов катодов, а также существенно изменяют их характеристики после деинтеркаляции [11].

Катод является одним из основных компонентов аккумуляторов, который в наибольшей степени определяет его емкость. Наиболее распространенными катодами для литиевых аккумуляторов являются смешанные оксиды никеля-марганца-кобальта-лития  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NMC111, NMC532, NMC622, NMC811 и др., где символы переходных элементов ограничиваются первой буквой, а цифры означают соотношение переходных металлов) и оксид никеля-кобальта-алюминия-лития ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ , NCA) [13]. Среди натриевых слоистых катодов стоит отметить  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{V}$ ) [14,15].

Недостатком слоистых оксидов являются малые степени деинтеркаляции катионов  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  из структуры материалов и их структурная нестабильность [11,16,17]. Использование полианионов в качестве противоиона обеспечивает более стабильный каркас при большей степени интеркаляции [18]. К катодным материалам на основе полианионов относят фосфаты типа  $\text{A}_x\text{MPO}_4$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{V}$ ) [19,20], пирофосфаты  $\text{A}_x\text{M}_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ti}, \text{Co}$ ) [21,22], смешанные фосфаты, например,  $\text{A}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) [23], а также фторфосфаты [24] и фторсульфаты  $\text{AMSO}_4\text{F}$  [25,26] и др. Наиболее распространенными системами на основе полианионов являются смешанные фосфаты железа.  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) может быть использован только в структуре оливина с рабочим напряжением 3.5 В (отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) [27].  $\text{NaFePO}_4$  может находиться в двух электрохимически активных структурах: оливина и маричита [28,29], характеризующимися рабочими напряжениями 3.0 и 2.5 В (отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ), соответственно [29,30].

## 1.2. Методы подавления дендритообразования

Для практического применения металлических анодов в перезаряжаемых аккумуляторах необходимо преодолеть несколько препятствий: (1) неконтролируемый рост дендритов, который приводит к серьезным проблемам безопасности; (2) термодинамическая нестабильность металла из-за высокого уровня энергии Ферми, что

может вызвать необратимые и непрерывные реакции между ним и электролитом, в результате которых на поверхности металлического Li/Na образуются толстые межфазные слои твердого электролита (SEI), расходуется металл и электролит, увеличивается внутреннее сопротивление, что сокращает срок службы; и (3) объемные и морфологические изменения, которые могут происходить в металлическом аноде во время циклирования [31]. Неконтролируемый рост дендритов лития вызван неоднородностью прослойки SEI, образующейся на литиевом аноде в процессе осаждения, и неравномерным осаждением лития. Дендриты могут расти и проникать через пленку сепаратора или слой электролита, что в итоге приводит к короткому замыканию ячейки.

Существует несколько моделей, описывающих механизм образования дендритов [5,32]. Согласно классической модели, предложенной Ямаки и др., образование дендритов вызвано кристаллическими дефектами и границами зерен в SEI, а также механическими напряжениями металлического анода [33]. Эта модель послужила основой для создания других моделей дендритообразования: модели поверхностного зарождения и диффузии, теории пространственного заряда, модели SEI и др. [5,32,34].

Большинство теоретических моделей и экспериментов, посвященных механизмам роста дендритов, было приведено для металлического лития. Особенности дендритообразования на литиевых и натриевых электродах в общем схожи, однако больший размер натрия, его более высокая химическая активность и умеренная кислотность Льюиса обуславливают более слабую прочность связи. В связи с этим зарождение и рост дендритов в натриевых системах происходит медленнее по сравнению с литиевыми. Кроме того, натриевые дендриты механически менее стабильны и лучше растворимы в электролите.

Согласно модели поверхностного зарождения и диффузии уменьшение поверхностного диффузионного барьера и улучшение поверхностной миграции будут приводить к равномерному осаждению лития и подавлению дендритообразования [35]. Для снижения диффузионного барьера возможно создание сплавов или композиционных анодов. Так, коэффициент диффузии Li в электродах из сплава Li-Mg находится в диапазоне  $(1.2 - 5.2) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре, что на 2 – 3 порядка больше, чем в других сплавах Li. Высокий коэффициент диффузии атомов Li в сплаве Li-Mg может эффективно предотвратить образование дендритов и улучшить характеристики циклирования металлических Li электродов [36]. Аналогичная морфология без дендритов может быть достигнута на аноде из сплава Na-Mg с высокой теоретической объемной ( $3833 \text{ мАч} \cdot \text{см}^{-3}$ ) и гравиметрической емкостью ( $2205 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) [37]. Создание композиционных анодов также может улучшить их стабильность в процессе циклирования. Так, композиционный анод на

основе металлического лития, нанолитов ZnO и никеля способен сохранять 80% емкости в ячейке с LFP катодом после 450 циклов при 1С [38]. Симметричная ячейка с анодом на основе нановолокнистых частиц  $\text{LiCu}_x$  способна работать 10000 часов при плотности тока  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , а ячейка с катодом  $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$  сохраняет 73.4% емкости после 500 циклов при 0.5С [39]. Аккумулятор с анодом из наночастиц сплава Ga-In демонстрировал среднюю кулоновскую эффективность 99% в течение более 400 циклов [40]. Модификация токоприемника также позволяет создать равномерный поток ионов  $\text{Li}^+$  и подавить рост дендритов [41,42]. Так, использование токоприемника на основе сульфида никеля и пористого никеля обеспечивает длительное циклирование с сохранением 95.8% емкости после 700 циклов при 5С при использовании LFP катода [42].

Теория пространственного заряда, предложенная Шазальвилем, предполагает, что в электролите между двумя электродами при приложении постоянного тока существует градиент концентрации катионов. Истощение катионов вблизи поверхности анода при высокой плотности тока нарушает электронейтральность на поверхности электрода, что приводит к накоплению локального пространственного заряда и образованию разветвленных дендритов [43]. Количественное описание этой модели с градиентом концентрации в ячейке с малым межэлектродным расстоянием, было предложено Бриссо и др. [44] (Уравнение 1):

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{J\mu_a}{eD(\mu_a + \mu_c)} \quad (1)$$

где  $J$  – эффективная плотность тока на электроде,  $D$  – коэффициент амбиполярной диффузии,  $e$  – заряд электрона,  $\mu_c$  и  $\mu_a$  – подвижность катионов и анионов, соответственно.

Время, через которое начинают зарождаться дендриты, определяется Уравнением (2):

$$\tau_s = \pi D \left( \frac{C_0 e z_c}{2J} \right) \left( \frac{\mu_a + \mu_c}{\mu_a} \right) \quad (2)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация катионов,  $z_c$  – заряд катиона,  $\tau_s$  – время Санда, при котором начинается рост дендритов.

Таким образом, согласно уравнению (2), можно заключить, что увеличения времени Санда, при котором происходит рост дендритов, возможно добиться следующими способами. (а) Повышение начальной концентрации катионов  $C_0$ . Для этого предлагается использовать высококонцентрированные электролиты [45]. (б) Уменьшение локальной плотности тока  $J$  [46]. При одинаковой кажущейся плотности тока улучшение площади поверхности электродов с помощью 3D токоприемников или проводящих структур может эффективно уменьшить локальную плотность тока и увеличить время Санда.

Использование 3D каркаса (*3D framework host*) не только уменьшает неоднородность плотности тока, но и ограничивает изменение объема, обеспечивая пространство для предварительного осаждения лития. Так, ячейка с катодом LFP и анодом на основе полых углеродных волокон, допированных азотом и фосфором, обеспечивала емкость разряда  $164 \text{ mAh}^{-1}$ , которая понижалась на 28% после 100 циклов при 0.2C [47]. В работе [48] композиционные аноды на основе модифицированных углеродных нанонитей продемонстрировали стабильную работу в симметричной ячейке с жидким электролитом в течение более 700 часов при плотности тока  $5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$  с кулоновской эффективностью не менее 94%. Анод на основе наноразмерного металлического натрия, осажденного в графитированные углеродные микросферы, проявляет высокую электрохимическую активность и ограничивает объемные изменения Na, в результате чего ячейка  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_2|\text{Na}@\text{C}$  стабильно работает в течение 100 циклов при 0.5C и теряет 0.19% емкости за один цикл [49]. (в) Повышение чисел переноса катионов в электролите, определяющееся соотношением  $\mu_c$  и  $\mu_a$ . Способы увеличения чисел переноса катионов в электролитах более подробно рассмотрены в Разделе 1.3.2.

Другим эффективным способом подавления дендритообразования является формирование стабильного SEI. Формирование слоя SEI, с одной стороны, является негативным явлением, которое снижает эффективность работы аккумуляторов, особенно в ходе первых циклов заряда/разряда. С другой стороны, оно играет значимую роль в стабилизации границы раздела металл/электролит.

В обычных жидких электролитах с типичной концентрацией соли 1 моль/л осаждение Li/Na происходит случайным образом, неупорядоченно [50], и восстановление стандартных карбонатных электролитов в процессе циклирования создает недостаточно прочный SEI для предотвращения прорастания дендритов, в основном состоящий из  $\text{M}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{M}_2\text{O}$ , ROM, ROCOOM, RCOOM ( $\text{M}=\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) и др. [51,52].

Состав и структура пленки SEI, образованной в ходе циклирования, сложно контролируемы, поэтому зачастую они оказываются неэффективными для подавления дендритообразования. Поэтому многие исследователи сосредоточились на разработке новых типов покрытий (которые иногда называют «искусственными SEI») с высокой механической прочностью и литиевой проводимостью. Кроме того, они должны быть стабильными при циклировании с различными электролитами и подавлять электровосстановление электролита.

В качестве неорганических покрытий использовались ион-проводящие материалы с низкой электронной проводимостью, такие как  $\text{Li}_2\text{Se}$  [53],  $\text{LiNbO}_3$  [54],  $\text{Li}_3\text{Bi-LiBr}$  [55],  $\text{Li}_2\text{O}$  [56,57],  $\text{LiCoO}_2$  [58],  $\text{Li}_3\text{N}$  [59,60],  $\text{Li}_3\text{Sb}$  [61],  $\text{LiF}$  [60–63],  $\text{Li}_3\text{Mg}_7$  [63],  $\text{NaI}$  [64],  $\text{NaBr}$  [65],



$\text{Na}_3\text{PS}_4$  [66] и др. Например, нанесение защитного слоя из  $\text{Li}_3\text{Bi-LiBr}$  на металлический литий увеличило срок службы ячейки с керамическим сульфидным электролитом  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  и  $\text{LiNbO}_3@ \text{LiCoO}_2$  катодом до 2000 часов при токах  $<0.5 \text{ mAч}^{-1}$  и на 19% повысило емкость аккумулятора [55]. Нанесение  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  на натриевую фольгу позволяет увеличить время гальваностатического циклирования симметричной ячейки  $\text{Na|Na}$  со 150 ч (для необработанного натрия) до  $>270$  ч [66].

Применение органических покрытий для металлических анодов также привлекло внимание благодаря их высокой прочности, хорошей адгезии к металлу и устойчивости к циклированию [67–74].

### 1.3. Электролиты

Разработка электролитов рассматривается как один из наиболее эффективных способов создания стабильной и подходящей среды для осаждения металла, поскольку морфология осажденного  $\text{Li/Na}$  в большей степени зависит от химических и физических свойств электролитов (включая растворители, соли лития, концентрацию солей и добавки) [31,50,75].

Электролит обеспечивает ионный транспорт в процессе работы аккумулятора и является одним из ключевых компонентов электрохимического устройства, от которого зависит реальная емкость аккумулятора, диапазон рабочих температур, циклируемость и безопасность [76–79]. Наиболее важными характеристиками электролита, влияющими на производительность конечного аккумулятора, являются [76,80,81]:

1. Инертность к составляющим ячейки;
2. Широкое окно электрохимической стабильности;
3. Высокая ионная и низкая электронная проводимость;
4. Высокие числа переноса катиона;
5. Приемлемый диапазон рабочих температур,  $-30\dots+50^\circ\text{C}$ .

Увеличение ионной проводимости с сохранением остальных характеристик электролитов является одной из наиболее важных задач при совершенствовании электролита [82,83].

Наиболее распространенные в литиевых и натриевых аккумуляторах электролиты можно разделить на 2 большие группы: твердые неорганические (сульфиды, оксиды) и полимерные, в т.ч. композиционные полимерные электролиты, содержащие неорганические частицы [84].

#### 1.3.1. Твердые неорганические электролиты

Твердые неорганические электролиты представляют собой неорганические соли, например сульфиды состава  $A_{10}XP_2S_{12}$  ( $A=Li^+/Na^+$ ,  $X=Si/Ge/Sn$ ), фосфаты со структурой NASICON ( $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ,  $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ,  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ), LISICON ( $Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO_4$ ) и др. [85–87]. Главными преимуществами твердых неорганических электролитов являются безопасность, высокая плотность энергии и возможность использования в широком температурном интервале. Однако такие электролиты не лишены недостатков, среди которых можно отметить недостаточно высокую ионную проводимость при комнатной температуре ( $\sim 10^{-7} - 10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup>) и плохой контакт электрод/электролит. Кроме того, сформировать непористую керамическую пластинку с достаточной прочностью обычно удается лишь при высокой ее толщине, что усугубляет проблему высокого сопротивления.

В связи с этим наиболее перспективными можно считать полимерные электролиты [88,89], пластичность которых позволяет изготовить из них тонкую и прочную пленку, которая обеспечивает существенные преимущества в проводимости и в конструкции аккумулятора.

### 1.3.2. Полимерные электролиты

Полимерные электролиты можно классифицировать по наличию или отсутствию жидкой фазы (твердые и гель), по фазовому составу (гомогенные и композиционные) и по количеству типов носителей заряда (с параллельным транспортом противоионов или с селективным переносом катионов) [90–92].

Первым открытым классом полимерных электролитов являются твердые полимерные электролиты типа полимер/соль [93]. Они состоят из растворенной соли лития или натрия в полимерных матрицах. Для этих целей применяются соли с объемным анионом, такие как гексафторфосфаты  $MPF_6$  и перхлораты  $MClO_4$ , также используются гексафторарсенаты  $MA_sF_6$ , гексафторбораты  $MBF_6$ , трифторметансульфонаты  $MTf$ , бис(трифторметилсульфонил)имиды  $MTFSI$ , бис(оксалато)бораты  $MBOB$  ( $M=Li^+/Na^+$ ) и др. [94–96]. Непременным условием для обеспечения растворимости этих солей является наличие в полимерной матрице электроотрицательных атомов, способных координировать ионы лития или натрия, таких как  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $>N-$ ,  $>P-$ ,  $>C=O$ ,  $-C\equiv N$  и др. [97]. Такими полимерами, например, являются полиэтиленоксид, различные поликарбонаты, полисилоксаны, и др. [98–100].

Наибольший вклад в ионную проводимость в твердых электролитах типа полимер/соль вносит движение катионов в аморфных участках полимера, где ионная проводимость обусловлена локальной сегментальной подвижностью полимера [101]. Также наблюдается

движение катионов по цилиндрическим туннелям, образованным кристаллической фазой полимера и соли. В этом случае сегментальная подвижность не оказывает влияния на ионную проводимость, и катионы мигрируют сквозь туннель [84], однако этот вклад в общую ионную проводимость невелик.

Существует множество примеров использования полимерных электролитов типа полимер/соль в аккумуляторах с металлическим анодом. Так, например, авторами [102] разработан электролит на основе блок-сополимера полиэтиленоксида с боковой цепью из полистирола и соли бис(трифторметансульфонил)имида лития (LiTFSI) с ионной проводимостью  $1.6 \cdot 10^{-5}$  См/см при комнатной температуре. Симметричная ячейка на его основе с литиевыми электродами стабильно работала в течение 1000 часов при плотности тока  $0.3$  мА/см<sup>2</sup>. Использование полимерного электролита на основе порфирина, модифицированного полиэфирными цепями, и LiTFSI обеспечивает начальную емкость аккумулятора Li|LFP  $158$  мАч/г при  $60^\circ\text{C}$  и  $0.2\text{C}$ , которая понижается лишь на  $2.8\%$  после  $120$  циклов [103]. Создан электролит на основе поликарбоната с фторсодержащими группами и LiTFSI с окном электрохимической стабильности  $5$  В (отн. Li/Li<sup>+</sup>) и ионной проводимостью  $5 \cdot 10^{-5}$  См/см при комнатной температуре. Ячейка Li|NMC811 с этим электролитом показывает емкость  $218$  мАч/г при  $0.1\text{C}$  с сохранением более  $70\%$  емкости после  $300$  циклов [104]. В работе [105] были исследованы полимерные электролиты на основе полиэтиленоксида и солей бис(фторсульфонил)имида натрия (NaFSI) или NaTFSI с ионной проводимостью  $>1 \cdot 10^{-4}$  См/см при  $70^\circ\text{C}$ . Использование полимерного электролита на основе (фторсульфонил)(н-нонафторбутансульфонил)имида натрия, растворенного в полиэтиленоксиде (ионная проводимость  $0.34$  мСм/см при  $85^\circ\text{C}$ ) обеспечивает емкость ячейки Na|NaCu<sub>1/9</sub>Ni<sub>2/9</sub>Fe<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>  $75$  мАч/г при  $0.1\text{C}$  [106]. Полимерный электролит состава NaFSI/полиэтиленоксид с ионной проводимостью  $0.41$  мСм/см при  $80^\circ\text{C}$  в ячейке Na|Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> обеспечивает емкость  $75$  мАч/г при  $0.2\text{C}$  [107]

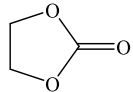
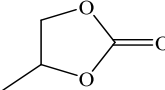
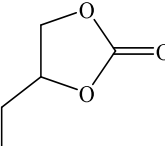
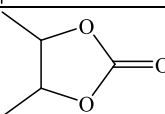
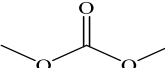
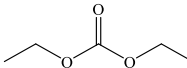
Очевидно, что значения проводимости большинства твердых электролитов недостаточны для эффективной работы аккумулятора при высокой плотности тока. Для ее повышения применяют такие подходы, как интеркаляция растворителя [108–110], получение сополимеров для снижения степени кристалличности [102,103,111], получение композиционных полимерных электролитов, содержащих неорганические частицы [112–121] или применение нескольких подходов одновременно.

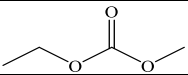

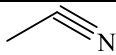
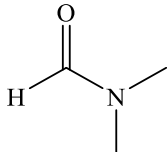
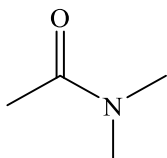
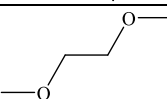

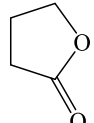
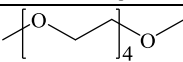
Полученные в результате сольватации органическими апротонными растворителями электролиты называют гель-полимерными. Такие электролиты представляют собой пространственную сетку, образованную макромолекулами или их агрегатами, в которой распределен раствор соли в полярном апротонном растворителе, при этом результатом

интеркаляции растворителя является увеличение степени диссоциации соли и повышение пластичности полимера [84]. Поэтому этот процесс часто называют пластификацией. Важным результатом оказывается и повышение подвижности сегментов полимера в результате сольватации и повышения пластичности, поскольку ионная подвижность в этих материалах коррелирует с переориентацией координационных полиэдров, образованных в том числе и электроотрицательными атомами полимера.

Помимо выполнения общих требований, таких как инертность ко всем составляющим электрохимической ячейки и термическая стабильность, пластификаторы должны характеризоваться высокой диэлектрической проницаемостью, способствующей диссоциации соли [122], и низкой вязкостью, обеспечивающей более легкий ионный перенос (Таблица 2) [51]. В качестве пластификаторов чаще всего используют апротонные растворители, т.к. растворители, содержащие активные протоны, могут вступать в нежелательные реакции с солями лития или натрия и имеют узкие окна электрохимической стабильности. Для обеспечения широкого окна электрохимической стабильности используют такие апротонные растворители, которые содержат карбонильные ( $>C=O$ ), нитрильные ( $-C\equiv N$ ), сульфонильные ( $>S=O$ ) или эфирные ( $-O-$ ) группы, обеспечивающие хорошую растворимость солей [123]. Наибольшее распространение получили различные циклические и линейные органические карбонаты, применяющиеся в жидких электролитах и простые эфиры. В Таблица 2 приведены основные физические характеристики наиболее часто используемых растворителей.

Таблица 2. Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ), динамическая вязкость ( $\eta$ ), дипольный момент ( $\mu$ ) и температуры плавления и кипения ( $T_{пл}/T_{кип}$ ) пластификаторов [51,123–130]

Растворитель	Структура	$\epsilon$ , 25°C	$\eta$ (25°C), сП	$\mu$ , Д	$T_{пл}/T_{кип}$ , °C
Этиленкарбонат (ЭК)		89.8	1.9 (40°C)	4.6	36/248
Пропиленкарбонат (ПК)		64.9	2.5	4.8	-50/242
Бутиленкарбонат		53.0	3.1	5.1	-53/241
2,3-бутиленкарбонат		57	2.8	-	34/243
Диметилкарбонат (ДМК)		3.1	0.6	0.8	5/91
Диэтилкарбонат (ДЭК)		2.8	0.8	1.0	-74/126

Этилметилкарбонат		3.0	0.7	0.9	-53/110
Диметилсульфоксид (ДМСО)		45	2.0	4.0	18/189
Ацетонитрил		38	0.4	3.5	-44/82
Диметилформамид (ДМФА)		36.7	0.9	3.8	-61/153
Диметилацетамид (ДМА)		39	2.0	3.8	-20/165
Диметоксиэтан (ДМЭ)		7.2	0.4	1.1	-71/85
Тetraгидрофуран (ТГФ)		7.5	0.5	1.6	-108/66
Гамма-бутиролактон		43	1.7	4.2	-44/204
Тетраглим		7.8	3.3	2.4	-30/275

Использование смеси растворителей позволяет достичь оптимальных характеристик, т.к. чаще всего вещества, обладающие низкой вязкостью, характеризуются и низкими значениями диэлектрической проницаемости (Таблица 2). Поэтому часто используются такие смеси растворителей, как ЭК-ДМЭ, ЭК-ДМК-ДЭК, ЭК-ПК, ЭК-ТГФ и др. в различных соотношениях [123,131,132].

Согласно данным [85,133–135] гель-полимерные электролиты представляют собой пространственную сетку, образованную макромолекулами или их агрегатами, в которой распределен раствор соли в полярном апротонном растворителе. Примерами часто используемых матриц для получения гель-полимерных электролитов типа полимер/соль являются полиакрилонитрил, сополимер поливинилидендифторида и гексафторпропилена (ПВДФ-ГФП), полиметилметакрилат, поливинилхлорид [134–137]. Гель-полимерные электролиты получают, как правило, выдерживанием предварительно сформированной полимерной пленки в растворе соли щелочного металла [135,138]. Такие электролиты обычно содержат высокую долю жидких компонентов. Литиевая и натриевая проводимость гель-полимерных электролитов достигает величин  $>10^{-4}$  См/см, сравнимых со значениями ионной проводимости коммерчески выпускаемых жидких электролитов [139,140]. Так, например, гель-полимерный электролит на основе ПВДФ, армированного полипропиленом

и пластифицированного раствором  $\text{LiClO}_4$  в ДМФА при комнатной температуре, показал ионную проводимость равную  $0.153 \text{ мСм/см}$ . Удельная емкость аккумулятора с LFP катодом составила  $134 \text{ мАч/г}$  с сохранением  $97\%$  емкости после  $180$  циклов при  $0.3\text{С}$  [108]. Авторы [110] получили полимерные электролиты с высокой ионной проводимостью  $4.41 \text{ мСм/см}$  при  $30^\circ\text{С}$  и широким окном электрохимической стабильности  $5.6 \text{ В}$  (отн.  $\text{Li/Li}^+$ ) на основе матрицы ПВДФ, пластифицированной раствором дифтороксалатобората лития,  $\text{LiFSI}$  и  $\text{LiPF}_6$  в негорючих фторированных карбонатах (фторэтилен карбонат, метил-2,2,2-трифторэтил карбонат, этилен карбонат). Электролит снижает рост дендритов в аккумуляторе  $\text{Li|LFP}$  и емкость сохраняется на  $81.2\%$  после  $1000$  циклов при  $1\text{С}$  [110]. В работе [141] ионная проводимость гель-полимерного электролита на основе сополимера полиакрилонитрила и полиметилметакрилата и  $1\text{М}$  раствора  $\text{LiPF}_6$  в смеси ДМК-ДЭК-ЭК (набухание  $\sim 150 \text{ масс.}\%$ ) составила  $2.1 \text{ мСм/см}$  при комнатной температуре. Аналогичные значения ионной проводимости были получены при использовании распространенной полимерной матрицы на основе ПВДФ-ГФП, пластифицированной  $1\text{М}$  раствором  $\text{LiPF}_6$  в смеси ЭК-ДЭК ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$  при комнатной температуре) [136]. В работе [142] было изучено влияние катиона на ионную проводимость полимерных электролитов на основе ПВДФ-ГФП и  $1\text{М}$  растворов  $\text{MClO}_4$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ ) в смеси ЭК-ДМК-ДЭК. Показано, что натрийсодержащий электролит характеризовался более высокими значениями ионной проводимости по сравнению с литийсодержащим электролитом ( $0.60$  и  $0.51 \text{ мСм/см}$ , соответственно, при комнатной температуре, набухание  $\sim 110 \text{ масс.}\%$ ,  $t_{\text{Na}^+}=0.30$ ). Добавление  $1\text{М}$  раствора  $\text{LiTFSI}$  в смеси  $\text{N}$ -бутилпирролидиниума и диметилового эфира полиэтиленгликоля в композит на основе трехмерной сетки из нановолокон полиакрилонитрила и полиметилметакрилата (набухание  $480 \text{ масс.}\%$ ) приводит к увеличению ионной проводимости до  $3.6 \text{ мСм/см}$  [137].

В ряде работ отмечается разделение электролитов, содержащих жидкую фазу, на гель-полимерные и пластифицированные электролиты [91]. Содержание апротонного растворителя в пластифицированных электролитах значительно ниже, чем в гелевых, и, как правило, заметно ниже их ионная проводимость [85,133,134]. Согласно [135], отличие пластифицированных электролитов заключается в том, что они являются твердыми, в то время как гель-полимерные электролиты по сути – двухфазные системы. Пластифицированные полимерные электролиты чаще всего получают методом полива из раствора (в ацетонитриле) с добавлением в исходный раствор пластификатора [143,144]. Примерами пластифицированных электролитов являются ПЭО/ $\text{LiTf}$ /50масс.% ЭК-ПК ( $\sigma=1.8 \cdot 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $25^\circ\text{С}$ ) ПЭО/ $\text{LiTFSI}$ /18масс.% диметиловый эфир полиэтиленгликоля

( $\sigma=8.3 \cdot 10^{-6}$  См·см<sup>-1</sup> при 25°C,  $t_{Li^+}=0.48$ ) [145] или ПЭО/LiTFSI/30масс.% тетраглим ( $\sigma \sim 10^{-5}$  См·см<sup>-1</sup> при 25°C) [143].

Так как провести четкое разграничение между гелевыми и пластифицированными электролитами бывает затруднительно, в последнее время во многих работах такого различия не проводят и гель-полимерными или пластифицированными электролитами называют полимерные электролиты с добавлением жидкой фазы независимо от ее количества [146] и рассматривают их как единый класс [135,147].

При добавлении растворителей происходит ослабление межмолекулярных связей между полимерными цепями, уменьшение степени кристалличности полимера, увеличение «свободного» объема [135,146] и снижение температуры стеклования [122]. Это приводит к повышению сегментальной подвижности полимерных цепей, что подтверждается данными ЯМР спектроскопии [135]. Кроме того, растворитель сольватирует катионы и ослабляет ион-ионные взаимодействия [148]. В гель-полимерных электролитах перенос заряда происходит в основном в фазе пластификатора, содержащей растворенную соль, в то время как полимер играет роль поддерживающей гибкой матрицы [134]. Однако, если сам полимер также хорошо сольватирует катион, ионный транспорт может протекать через обе фазы [135]. Все эти факторы обуславливают повышенную ионную проводимость по сравнению с твердыми полимерными электролитами.

Число переноса ионов  $t_{\pm}$  – величина, равная отношению тока данного типа ионов к общему току ( $I$ ) [90]:

$$t_{\pm} = \frac{\mu_{\pm}}{\mu_{+} + \mu_{-}} \quad (1)$$

Низкое число переноса катиона в системах полимер/соль обусловлено прочной связанностью катионов с электроотрицательными атомами полимера и параллельным переносом противоионов. Из-за этого  $t_{+}$  для таких систем принимает значения много ниже 0.5 [85]. Для предотвращения параллельного переноса анионов и повышения чисел переноса катионов можно применять следующие подходы (Рисунок 2): (1) ковалентное связывание анионов с полимерной матрицей, в этом случае получают полимеры с проводимостью по катионам; (2) введение органических анионных акцепторов на основе кислот Льюиса, веществ, способных улавливать анионы и снижать их мобильность; (3) добавление неорганических частиц – кислот Льюиса - для сорбции анионов на их поверхности, при этом получаемые электролиты называют композиционными полимерными электролитами [149].

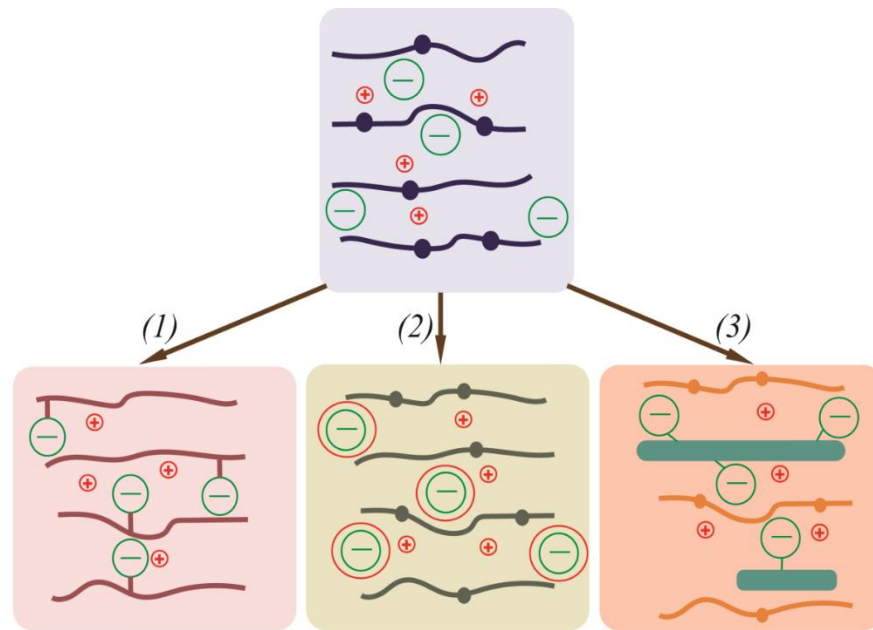


Рисунок 2. Способы модификации полимерных электролитов для увеличения числа переноса катионов (1) ковалентное связывание анионов с полимерной матрицей; (2) введение анионных акцепторов и (3) добавление неорганических частиц.

Получение композиционных полимерных электролитов с частицами ион-проводящих неорганических материалов, таких как  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) [112–115],  $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$  (LLZTO) [116,117],  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$  (LLTO) [118],  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) [119],  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) [118,120],  $\text{Li}(\text{Sr,Zr})_2(\text{PO}_4)_3$  [121],  $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  [150],  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  [151,152] и др. может повысить числа переноса и ионную проводимость. Полимерная матрица в этих материалах улучшает межфазный контакт между твердым электролитом и электродами; ион-проводящая неорганическая присадка повышает концентрацию носителей тока ( $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ ), улучшая ионную проводимость. Кроме того, керамические наполнители могут улучшать механические характеристики полимерной матрицы. Так, электролит из трехслойной мембраны на основе ПВДФ-ГФП и допированного алюминием  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  показал высокие значения ионной проводимости (0.47 мСм/см) и стабильные показатели циклируемости. С катодом NMC622 емкость сохранялась на 85% после 627 циклов при 0.5С [112]. Использование электролита на основе полиэтиленоксида, арамидных нановолокон и  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  с ионной проводимостью 1.36 мСм/см при 30°C обеспечивает начальную емкость ячейки Li|LFP 152 мАч/г с потерей не более 12% емкости после 400 циклов [113]. Введение в матрицу ПВДФ частиц  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  с последующей сольватацией 1М раствором  $\text{NaClO}_4$  в ПК с добавлением 5% фторэтиленкарбоната обеспечивает ионную проводимость полимерного электролита 0.11 мСм/см, а ячейка с катодом  $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$  показывает начальную разрядную емкость 96.7 мАч/г при 0.2С и сохраняет 94% емкости после 100 циклов при 1С, в то время как ячейка с жидким электролитом сохраняет лишь 45% емкости [152].



Способствовать улучшению работы аккумулятора может и введение инертных неорганических частиц в электролиты на основе сольватированных полимерных матриц, содержащих соли лития/натрия. Можно полагать, что причиной этого может быть композиционный эффект, проявляющийся в результате протекания сорбционных процессов, протекающих на поверхности наночастиц [153]. Например, введение SiO<sub>2</sub> в матрицу полиакрилонитрила путем гидролиза тетраэтоксисилана с последующей сольватацией раствором LiTFSI в ионной жидкости бис(трифторметилсульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия (EMIMTFSI) обеспечивает ионную проводимость 0.35 мСм/см. Ячейка Li|NMC622 с этим электролитом показала разрядную емкость 173 мАч/г с сохранением 93.7% емкости после 200 циклов, в то время как ячейка с немодифицированным полиакрилонитрилом снижала емкость до 31.7% [154]. Был разработан электролит на основе полиэтиленоксида, LiTFSI и нановолокон MgF<sub>2</sub> с ионной проводимостью 0.14 мСм/см при 30°C. Аккумулятор Li|LFP с этим электролитом обладал емкостью 140.6 мАч/г, которая понижалась на 27% после 500 циклов при 50°C [155].

В качестве органических анионных акцепторов применяются различные каликсарены [156], соединения на основе бороксина [157] и др. Несмотря на наглядность и простоту применения (2) способа модификации, основным недостатком использования анионных акцепторов является образование агломератов и низкая селективность [158,159], что приводит к ухудшению ионной проводимости и лишь небольшому увеличению числа переноса катионов.

### **1.3.3. Полимерные электролиты на основе катионообменных мембран**

Наиболее эффективным способом увеличения числа переноса катионов является ковалентное связывание анионов с полимерной матрицей. Такие электролиты обладают лишь катионной проводимостью и характеризуются значениями  $t_+$  близкими к 1, зависящими лишь от степени связанности катионов с функциональными группами полимеров и подвижности функциональных групп. В литературе такие материалы также называют полимерами с униполярной проводимостью («single-ion conducting polymer electrolytes») [90,149], или полиэлектролитами [133]. Как было отмечено ранее (Раздел 1.2. Методы подавления дендритообразования) благодаря отсутствию подвижности анионов, предполагается, что полимерные электролиты на основе ионообменных мембран должны предотвращать дендритообразование при циклировании аккумуляторов с щелочным анодом [90].

Гомогенные катионообменные мембраны могут быть получены как на основе полимеров, используемых в качестве электролита типа полимер/соль, так и на основе инертных полимеров, не содержащих электроотрицательных атомов [160,161]. В качестве функциональных групп чаще всего используют таковые на основе карбоксилат-аниона  $-\text{COO}^-$ , сульфонат-аниона  $-\text{SO}_3^-$  и сульфонилимид-аниона  $-\text{SO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{-X}$  [162]. Наиболее важным требованием, выдвигаемым к функциональным группам полимеров, является низкая степень связанности с катионами, достигающаяся высокой делокализацией отрицательного заряда. Для увеличения ионной проводимости таких полимеров были опробованы разные подходы. Так, например, были исследованы их смеси с полимерами, содержащими электроотрицательные атомы, например с ПЭО. Однако при их смешении обычно происходит разделение фаз, результатом которого оказывается лишь незначительное увеличение ионной проводимости [149]. Другим подходом является сополимеризация функционализированного мономера с мономерами, содержащими основания Льюиса [149]. Для этого используют такие полимеры как полистирол, полиэферы, такие как ПЭО [163,164], полиоксиэтилен [165], полиакрилаты [166], полисилоксаны [167].

Другим перспективным подходом представляется использование полимеров с повышенной кислотностью функциональных групп, облегчающих их диссоциацию. Существенное влияние степени делокализации отрицательного заряда было показано в работе Бенраба и др. [168]. Одним из примеров являются полимеры на основе перфторированной полимерной матрицы. Благодаря высокой энергии связи C-F такие мембраны обладают высокой химической стабильностью и механической прочностью [169]. Кроме того, наличие электроотрицательных атомов фтора в полимерной цепи обеспечивает высокую делокализацию отрицательного заряда на функциональной группе и облегчает диссоциацию последних. Наиболее известны мембраны типа Nafion, представляющие собой сополимер тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего винилового эфира [88,170–174].

Среди многообразия катионообменных материалов распространены полимеры, содержащие следующие анионы  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$  и  $-\text{SO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2-$  [139,149,175,176]. Мембраны с функциональными карбоксилат анионами характеризуются низкими значениями ионной проводимости. Основными возможностями увеличения ионной проводимости являются использование более гибкого мономера или сополимеризация с плохо кристаллизующимся полимером, а также модификация функциональной группы электроотрицательными фрагментами или введение в полимер электроотрицательных атомов. Например, замена ПЭО на более гибкий полисилоксан, приводит к значительному росту литиевой

проводимости, от  $10^{-8}$  См/см при  $60^\circ\text{C}$  до  $10^{-6}$  См/см при комнатной температуре, с сохранением высоких значений чисел переноса лития [175,177]. Внедрение фторуглеродных группировок в фрагменты полимерной цепочки, примыкающей к функциональной группе ( $-\text{CH}_2\text{OO}(\text{CF}_2)_3\text{COO}-$ ), также приводит к увеличению ионной проводимости на 2 порядка: с  $10^{-8}$  до  $10^{-6}$  См/см при  $60^\circ\text{C}$  [175,178].

Полимеры с функциональными сульфо группами обладают более высокими значениями ионной проводимости по сравнению с полимерами на основе карбоксилат анионов благодаря большей делокализации отрицательного заряда [149]. Наиболее перспективными представляются функциональные группы с делокализованным отрицательным зарядом на основе различных сульфонилимидов  $-\text{SO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2-$ , в некоторой степени являющиеся аналогом распространенного аниона TFSI<sup>-</sup> бис(трифторметилсульфонил)имидной кислоты. Для полимеров на основе ПЭО наблюдается увеличение ионной проводимости при комнатной температуре в ряду функциональных групп  $-\text{PhSO}_3^- < -\text{PhSO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{CF}_3 < -\text{PhSO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{F} < -\text{PhSO}_2\text{N}^-\text{S}(\text{ONSO}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$  [176,179–181]. По данным [149] это обусловлено увеличением степени диссоциации функциональных групп и аморфизации полимера за счет наличия объемной группы. Например, был разработан электролит с униполярной проводимостью по катионам лития, содержащий 4-стиролсульфонил(4-(трифторметокси)бензолсульфонил)имидные функциональные группы с ионной проводимостью  $2 \cdot 10^{-5}$  См/см при  $30^\circ\text{C}$  [182]. О высокой кислотности сульфонилимидной функциональной группы свидетельствует и использование функционализированного сульфонилимидными группами полистирола в качестве кислоты Бренстеда [183–186]. Показано, что введение литий-проводящих неорганических частиц в катионообменные мембраны позволяет увеличить числа переноса лития и улучшить циклируемость литиевых аккумуляторов [120,187].

Тем не менее, несмотря на попытки повысить ионную проводимость сухих катионообменных мембран, их ионная проводимость обычно оказывается низкой при комнатной температуре ( $10^{-5}$  См/см), в связи с чем аккумуляторы, собранные с их использованием, могут работать только при низкой скорости (обычно  $<0.2\text{C}$ ) при повышенных температурах ( $>60^\circ\text{C}$ ) [90,188]. Аналогично гель-полимерным электролитам типа полимер/соль введение растворителя в ионообменную матрицу приводит к увеличению степени диссоциации функциональных групп за счет увеличения диэлектрической проницаемости материала и сольватации катиона молекулами растворителя, а также к аморфизации полимерной матрицы. Кроме того, при сольватации мембран происходит изменение механизма ионного переноса. В исходных мембранах его можно однозначно отнести к эстафетному механизму, связанному с перескоком ионов

между электроотрицательными атомами матрицы мембраны. В сольватированном материале катионы металлов переносятся по раствору, локализованному в системе пор и каналов, аналогично переносу в жидких растворах ионных солей. Следует заметить, что стенки пор мембран имеют отрицательный заряд за счет расположенных на них фиксированных ионов, а катионы вследствие электростатического взаимодействия переносятся преимущественно в тонком Дебаевском слое вдоль стенок пор [189]. Совокупность таких характеристик, как высокая ионная проводимость, числа переноса, близкие к 1, а также широкое окно электрохимической стабильности, определяющееся преимущественно выбором соответствующего пластификатора, делает гель-полимерные электролиты на основе катионообменных мембран одними из наиболее перспективных электролитов для литиевых и натриевых аккумуляторов.

В качестве пластификаторов для получения гель-полимерных электролитов на основе катионообменных мембран используются растворители, применяющиеся для гель-полимерных электролитов типа полимер/соль (Таблица 2).

Гель-полимерные электролиты с функциональной сульфо-группой получили широкое применение благодаря простоте ее получения. Например, в работе [190] был синтезирован сополимер на основе 2-акрилоамидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и 2,2,3,4,4-гексафторбутилметакрилата на подложке из ПВДФ. Полученный электролит, сольватированный смесью ЭК-ДМК, показал значения ионной проводимости  $2.1 \cdot 10^{-5}$  См/см при  $30^\circ\text{C}$ ,  $t_+ = 0.93$  и окно электрохимической стабильности 4.4 В. Перфторированные сульфокислотные полимеры типа Nafion показывают более высокие значения ионной проводимости за счет большей делокализации отрицательного заряда. Например, сольватация мембран Nafion-211 в литиевой форме смесью ЭК-ПК позволяет при комнатной температуре достигать значений ионной проводимости  $8 \cdot 10^{-5}$  См/см [191]. В большинстве случаев литиевая проводимость гель-полимерных электролитов на основе ионообменных мембран превосходит натриевую за счет большей степени сольватации ионов  $\text{Li}^+$ , имеющих меньший радиус [173,192,193]. Значительное влияние на ионную проводимость оказывает содержание растворителя в мембране. Одним из способов увеличения содержания растворителей является формирование пористых мембран, при этом размер пор не должен превышать 1 мкм для предотвращения утечки пластификатора из пор полимера [90]. Так, например, в работе [194] был получен микропористый электролит полиариленового эфира с функциональными перфторэтилсульфонатными группами. Пористость полученного полимера составляла 47% с размером микропор порядка 0.3 – 0.6 мкм. Полученный гель-полимерный электролит на основе данной мембраны и смеси ЭК-ПК-ДЭК показал высокие значения ионной проводимости  $3.1 \cdot 10^{-3}$

См/см при 25°C, высокие числа переноса (0.98) и хорошую электрохимическую стабильность 4.7 В. Аккумулятор Li/LFP с полученным электролитом показал емкость 130 мАч/г при 1С со скоростью падения емкости 0.25%/цикл в течение 40 циклов при 0.1С.

Гель-полимерные электролиты с функциональной сульфонилимидной группой обладают более высокой ионной проводимостью за счет большей делокализации отрицательного заряда. В работах [195,196] были получены мембраны на основе поли(4-стирол сульфонил(фенилсульфонил)имида) и сополимера на основе этой полимерной соли и поли(малеинового ангидрида). Для получения плотных непористых полимерных электролитов мембраны в литиевой форме были смешаны с инертным полимером ПВДФ или ПВДФ-ГФП с последующей интеркаляцией смеси ЭК-ПК. Значения ионной проводимости при этом составили  $1.1 \cdot 10^{-3}$  и  $2.67 \cdot 10^{-3}$  См/см при комнатной температуре для исходной полимерной соли и сополимера, соответственно. Аккумулятор Li/LFP с полученным электролитом на основе полимерной соли показал емкость 148 мАч/г при 0.1С [195].

В работе [197] была получена мембрана в литиевой форме на основе сульфонил(трифторметилсульфонил)имидной функциональной группы  $-\text{[SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3\text{]}^-$ , привитой к поли(эфир эфир кетону). Для получения пористого полимера мембрана была смешана с поли(этиленгликоль метиловый эфир метакрилатом) с последующей пластификацией ПК. В результате значения ионной проводимости гель-полимерного электролита составили  $2 \cdot 10^{-4}$  См/см при 25°C, а числа переноса – 0.98. Непористый полимер на основе  $-\text{[SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3\text{]Li}$  описан в работе [198]. Полученный радикальной сополимеризацией гель-полимерный электролит на основе 1-[3-(метакрилоил)-пропилсульфонил]-1-(трифторметилсульфонил)имида, поли(этиленгликоль метилового эфира метакрилата) и поли(этиленгликоль метилового эфира диметилакрилата), пластифицированный ПК, показал окно электрохимической стабильности 5.5 В и значения ионной проводимости  $1.1 \cdot 10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup> при 25°C, что обеспечило аккумулятор Li/LFP емкостью 122 мАч/г при 0.2С со скоростью падения емкости 0.1%/цикл. Крайне высокие значения ионной проводимости ( $5.8 \cdot 10^{-3}$  См/см при 28°C) были получены для гель-полимерного электролита на основе сополимера литий [(4-стиролсульфонил) (фторсульфонил)имида], пентаэритритол тетраакрилата и пентаэритритол тетракис(3-меркаптопропионата) в смеси с ПВДФ, пластифицированного ЭК-ДМК [199]. Полученный электролит характеризовался окном электрохимической стабильности 5.2 В, числами переноса  $t_+ = 0.91$ , а ячейка Li/LFP стабильно работала в течение 230 циклов с падением емкости 0.08%/цикл (начальная емкость 140 мАч/г при 0.2С).

Группа авторов [200] получила гель-полимерный электролит путем смешения полимерных солей поли(борат винной кислоты) и поли(1,2,3,4-бутантетракарбоксии бората) с ПВДФ с последующей пластификацией ЭК-ПК. Полученные гель-полимерные электролиты обладали высокими значениями ионной проводимости ( $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре) и числами переноса (0.87), а аккумулятор Li/LFP показал начальное значение емкости 135 мАч/г при 0.1С. Ковалентное связывание бора с  $\pi$ -сопряженными системами, такими как бензольное кольцо, позволяет увеличить делокализацию отрицательного заряда на функциональной группе. Так, например, гель-полимерный электролит на основе поли(4-винилфенол) фенолят бората и ПВДФ-ГФП, пластифицированный ЭК-ПК, показал при комнатной температуре ионную проводимость  $4.4 \cdot 10^{-4}$  См/см и числа переноса 0.91 [201].

### 1.3.4. Особенности строения и ионного транспорта в катионообменных мембранах

Полимеры с катионообменными функциональными группами содержат неполярную цепь и полярные боковые функциональные группы. Благодаря такому строению происходят процессы самоорганизации внутри мембраны, при которых неполярные части полимера образуют основу мембраны, а полярные функциональные группы агрегируют в наноразмерные кластеры, размеры которых зависят от содержания функциональных групп в мембране (т.е. от значений ионообменной емкости (ИОЕ)), наличия и количества пластификатора и его типа, а также гибкости полимерных цепей [202].

Мембрана Nafion является одним из наиболее распространенных и изученных представителей гомогенных перфторированных сульфокатионообменных мембран. Она представляет собой сополимер тетрафторэтилена и перфторированного винилового эфира, содержащего сульфо группу (Рисунок 3). Благодаря фторированной полимерной цепочке эти мембраны обладают высокой ионной проводимостью, механической прочностью и химической инертностью, несмотря на сравнительно невысокие значения ИОЕ [170,203]. Например, ИОЕ мембран Nafion-117 или Nafion-212 составляет 0.91 ммоль/г.

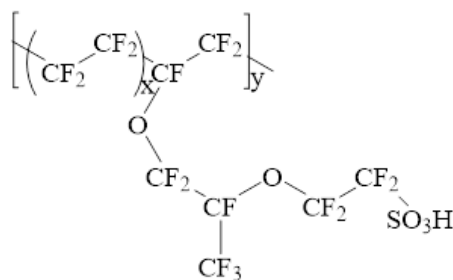


Рисунок 3. Структура мембраны Nafion в протонной форме.

В литературе встречается большое количество работ, посвященных изучению строения мембраны Nafion. Наиболее распространенной в настоящее время является модель Гирке, которую применяют для описания строения и других гомогенных ионообменных мембран [204]. Согласно этой модели, функциональные сульфогруппы агрегируют в сферические кластеры. При сольватации происходит соединение этих кластеров ионпроводящими каналами, размеры которых зависят от наличия и количества растворителя, а также его типа. Известно, что ионная проводимость мембраны Nafion зависит от содержания растворителя.

Далее рассмотрено строение мембраны Nafion в  $H^+$  форме, сольватированной водой. Сухой катионит Nafion в протонной форме характеризуется низкими значениями ионной проводимости, порядка  $10^{-7} - 10^{-5}$  См/см. Такие низкие значения проводимости обусловлены строением мембраны: функциональные группы агрегируют в сферические кластеры диаметром  $\sim 1.5$  нм, лежащие на расстоянии  $\sim 2.7$  нм друг от друга (Рисунок 4а) [205]. Ввиду того, что ионный перенос в катионитах осуществляется за счет миграции катиона по функциональным группам мембраны, изолированность кластеров не позволяет осуществлять быстрый ионный транспорт. При небольшом добавлении растворителя происходит его сорбция мембраной за счет ион-дипольных взаимодействий и увеличение размера кластеров (Рисунок 4б). В таком случае кластеры по-прежнему изолированы, и мембрана также характеризуется низкой ионной проводимостью. Увеличение содержания воды до  $\sim 20$  об.% приводит к перколяции и образованию каналов между кластерами (Рисунок 4в). Такой переход приводит к резкому увеличению ионной проводимости на 2–3 порядка. Этот эффект обуславливается формированием ионпроводящих пор и каналов в мембране (Рисунок 4в). Последующее увеличение содержания растворителя в мембране в пределах 20–40 об.% сопровождается увеличением размера пор и каналов. При достижении некоторого критического значения происходит инверсия фаз и объемное содержание пор и каналов превосходит фазу гидрофобной части полимера (Рисунок 4г). Такая структура полимера наблюдается при содержании воды в пределах 40 – 60 об.%. При дальнейшем увеличении содержания воды вплоть до 80 об.% происходит объединение ионпроводящих кластеров для минимизации энергии (Рисунок 4д). При содержании растворителя  $>80$  об.% происходит растворение мембраны и образование коллоидного раствора (Рисунок 4е).

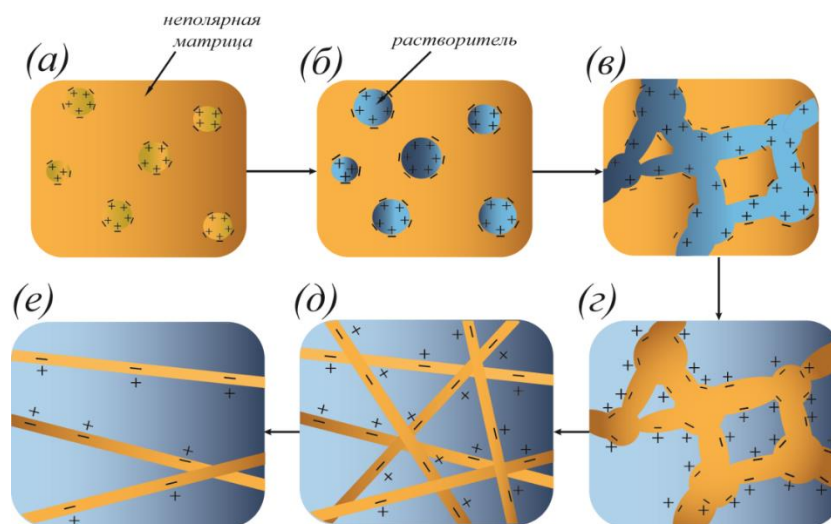


Рисунок 4. Изменения структуры мембраны Nafion-H<sup>+</sup> при увеличении содержания воды: (а) 0 об.%, (б) <20 об.%; (в) 20 – 40 об.%; (г) 40 – 60 об.%; (д) 60 – 80 об.%; (е) >80 об.%. [205].

Основным недостатком перфторированных мембран является их высокая стоимость, поэтому важным направлением является исследование свойств материалов на основе новых ионообменных мембран. Для этого можно использовать блок-сополимеры на основе углеводородов, в которых один или несколько блоков содержат функциональную группу. Структура таких ионообменных мембран отличается от строения гомогенных перфторированных сульфокатионообменных мембран за счет большего межфазного разделения. Большое влияние на ионную проводимость и формирование структуры в таких полимерах оказывает количественное содержание функциональных групп. Для примера рассмотрим сульфированный блок-сополимер поли(стирол-этилен-бутилен) (SSEBS) (Рисунок 5).

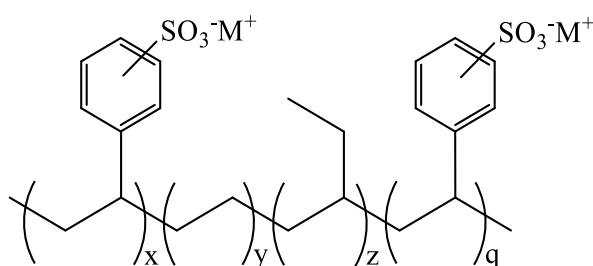


Рисунок 5. Структура мембраны на основе сульфированного блок-сополимера SSEBS.

При небольших степенях сульфирования (молярная доля сульфо-групп составляет 17 – 36 мол.%, что соответствует ИОЕ=0.5 – 1.0 ммоль/г) происходит формирование трехфазной системы, содержащей ионные домены радиусом 3 – 4 нм, располагающиеся в полистирольных кластерах радиусом 20 – 30 нм, распределенных в инертной фазе блоков полиэтилена и полибутилена (Рисунок 6а) [206,207]. Такая структура представляет собой периодические упорядоченные ламели, ориентированные преимущественно вдоль



толщины мембраны (Рисунок 6б) [208,209]. При увеличении степени сульфирования выше 36 мол.% (что соответствует увеличению ионообменной емкости более 1.1 ммоль/г) происходит перколяция и образование ионных каналов, обеспечивающих более высокую ионную проводимость (Рисунок 6в). Полученная структура полимеров представляет собой разупорядоченные протяженные ионные домены (Рисунок 6г). Так, при переходе от мембраны SSEBS с ИОЕ 0.5 до 2.0 ммоль/г протонная проводимость сухой мембраны увеличивается от  $9 \cdot 10^{-5}$  до  $7.6 \cdot 10^{-2}$  См/см [210].

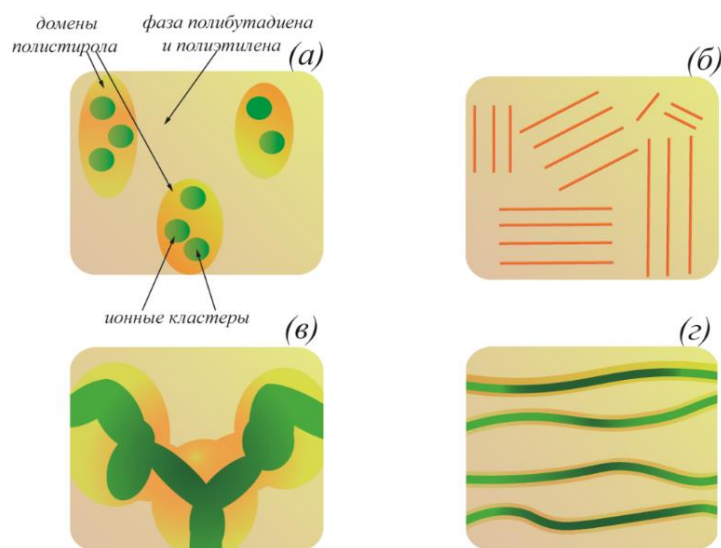


Рисунок 6. Строение мембраны SSEBS в зависимости от ИОЕ: (а) и (б) - ИОЕ=0.5 – 1.0 ммоль/г, (в) и (г) - ИОЕ>1.1 ммоль/г, (б) и (г) представляют меньший масштаб.

Помимо степени сульфирования большое влияние на ионную проводимость в блок-сополимерах также оказывает степень сольватации и тип растворителей. Например, для мембраны SSEBS, содержащей 27 мол.% сульфо-групп (ИОЕ=0.75 ммоль/г) было исследовано влияние состава интеркалируемой смеси метанола и тетрагидрофурана на ионную проводимость [209]. Было показано, что при объемном содержании метанола 0 - 5% происходит медленное увеличение протонной проводимости, а при увеличении содержания метанола >5 об.% происходит резкий скачок ионной проводимости на один порядок от  $2.5 \cdot 10^{-3}$  до  $2.5 \cdot 10^{-2}$  См/см [209]. Этот эффект также обусловлен перколяцией и образованием ионных каналов [211].

Таким образом, ионная проводимость катионообменных мембран зависит от содержания растворителя, ионообменной емкости мембраны, типа катионов и функциональных групп, а также типа полимерной матрицы [212]. Наиболее значимой является зависимость от степени сольватации [213]. Пространственное распределение молекул растворителя, его физические характеристики и удельная концентрация внутри мембраны определяют структурные, механические, термодинамические и

электрохимические свойства катионита [213]. Известно, что перфторированные сульфополимеры с интеркалированными безводными органическими растворителями, такими как линейные и/или циклические органические карбонаты, характеризуются достаточно низкой ионной проводимостью до  $10^{-5} - 10^{-3}$  См/см в зависимости от природы внедренных органических растворителей, степени сольватации, ионообменной емкости [88,214]. При этом отмечается, что промышленно выпускаемые перфторированные сульфополимеры Nafion, характеризующиеся высокими значениями проводимости в гидратированном состоянии [153], при сольватации органическими растворителями, особенно карбонатами, часто используемыми в аккумуляторах, характеризуются относительно низкими значениями проводимости  $<10^{-4}$  См/см [154]. Основной причиной этого является низкая степень сольватации мембран, необходимой для достижения высокой ионной проводимости [152].

Для увеличения содержания растворителей в мембранах применяют два различных подхода, основанных на модификации полимеров (1) в процессе синтеза (варьирование степени сшивки полимерной матрицы, числа функциональных групп и типа полимерной матрицы) и (2) после синтеза (термическая обработка, изменение условий кондиционирования полимеров, и др.). Термическая обработка, т.е. сорбция растворителей при повышенной температуре является наиболее эффективной для мембран на основе перфторированной матрицы. При этом предварительная обработка полимера низкомолекулярными полярными растворителями при комнатной температуре или при нагревании с последующей сушкой мембраны позволяет впоследствии сорбировать большее количество растворителя, чем мембрана, не подвергавшаяся подготовке.

### 1.3.5. Общие закономерности ионного транспорта

Ионная проводимость является одной из ключевых характеристик электролита, обеспечивающих ионный перенос между электродами в процессе работы аккумулятора. Она является функцией концентрации носителей заряда и их подвижности и описывается уравнениями Кольрауша (3) и Нернста-Эйнштейна (4) [215]:

$$\sigma = \sum n_i q_i \mu_i \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{nq^2D}{k_B T} \quad (4),$$

где  $n$ ,  $q$ ,  $\mu$ ,  $D$ ,  $k_B$  и  $T$  – концентрация, заряд, подвижность, коэффициент диффузии ионов, константа Больцмана и температура, соответственно.

Большинство полимеров содержат кристаллические и аморфные фазы, в которых движение катионов осуществляется по разным механизмам. Наибольший вклад в ионную проводимость полимерных электролитов вносит перемещение катионов в аморфных частях

полимера, осуществляющееся по механизму сольватация/десольватация посредством взаимодействия с электроотрицательными атомами макромолекулы с участием сегментальной подвижности фрагментов полимера. В кристаллических участках полимера наблюдается перескок ионов между соседними позициями аналогично движению ионов в ионных кристаллах. Температурная зависимость ионной проводимости в полимерах в зависимости от механизма движения ионов описывается уравнениями Аррениуса, Фогеля-Тамманна-Фульчера (ФТФ) или же комбинацией этих уравнений [216,217].

Уравнение ФТФ (5) учитывает температурную зависимость вязкости, времени диэлектрической релаксации и магнитной релаксации полимера. Оно описывает движение катионов в аморфных частях полимера, определяемое сегментальной подвижностью полимера или подвижностью растворителя [218]. В соответствии с этим уравнение ФТФ применимо к описанию твердых полимерных электролитов в температурном диапазоне от температуры стеклования ( $T_g$ ) до  $T_g+100^\circ\text{C}$  [85].

$$\sigma = \sigma_0 T^{-0.5} \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (5),$$

где  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный множитель, который связан с концентрацией заряда,  $B$  – псевдо энергия активации ионной проводимости и  $T_0$  – постоянная, чаще всего на 10 – 50 $^\circ\text{C}$  меньше температуры стеклования полимера [85,91].

При температурах более  $T_g+100^\circ\text{C}$  вклад движения полимерной матрицы в ионную проводимость значительно уменьшается. Это обусловлено более высокой подвижностью полимерных цепей, приводящей к уменьшению расстояния между координационными центрами, в которых может располагаться катион, что увеличивает скорость его переноса. В таком случае ионная проводимость описывается уравнением Аррениуса (6) или для более широкого интервала температур – уравнением Френкеля (6a) [80,91,219].

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6a),$$

где  $\sigma_0$  и  $A$  – предэкспоненциальные множители,  $E_a$  – энергия активации ионного переноса,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Эти уравнения справедливы и для катионообменных мембран в области температур, соответствующих отсутствию фазовых переходов [220,221].

#### 1.4. Выводы из литературного обзора

Таким образом, в рамках задачи по поиску новых электролитов, отвечающих требованиям литиевых и натриевых аккумуляторов, необходимо разработать материал,

обладающий высокой ионной проводимостью и высокими числами переноса катиона. Перспективными являются катионообменные мембраны, пластифицированные полярными апротонными растворителями, обладающими широким диапазоном температур, в котором они находятся в жидком состоянии, высокой диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом, а также низкой вязкостью. При этом важным является увеличение степени делокализации отрицательного заряда на функциональной группе мембраны.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Используемые материалы и реагенты

В работе были использованы следующие полимеры: пленка Nafion-117 (Sigma-Aldrich, толщина 180-185 мкм, эквивалентная масса (ЭМ) 1100 г/моль), пленка Nerep-117 (Thinker membrane materials, толщина 135-140 мкм), пленка полиметилпентена TPX®MX-002 (Mitsui, толщина 50 мкм), гранулированный полистирол (Sigma-Aldrich, средняя молекулярная масса (ММ) 192 000 г/моль), порошок полистирол-блок-поли(этилен-ран-бутилен)-блок-полистирол SEBS (Sigma-Aldrich, средняя ММ 118 000 г/моль), пористый полипропилен.

Для предварительной подготовки мембран Nafion использовали 30% водный раствор пероксида водорода (Химмед, ОСЧ, ТУ 2611-003-25665344-2008), соляную кислоту HCl (Химмед, ХЧ, ГОСТ 3118-77), азотную кислоту HNO<sub>3</sub> (Химмед, ОСЧ, ГОСТ 11125-84), метанол CH<sub>3</sub>OH (Macron Fine Chemicals, безводный), этанол (Химмед, 95+%, безводный, денат., до 5 об.% эфира), деионизованную воду (сопротивление 18.2 МΩ) и этанол.

Для получения мембран на основе SEBS, содержащего функциональные сульфо- и сульфонилимидные группы, использовали хлорсульфоновую кислоту HSO<sub>3</sub>Cl (Sigma-Aldrich, 99%), триэтиламин (≥99%, Sigma Aldrich), 4-(трифторметил)бензолсульфонил хлорид (98%, Sigma Aldrich), бензолсульфонил хлорид (99%, Sigma Aldrich), трихлорметансульфонил хлорид (97%, Sigma Aldrich), 4-нитробензолсульфонил хлорид (95%, Sigma Aldrich), метансульфонил хлорид (99.5%, Sigma Aldrich), трифторметансульфонил хлорид (≥99%, Sigma Aldrich), п-толуолсульфонил хлорид (≥98%, Sigma Aldrich), ацетонитрил (HPLC-R, Biosolve), водный раствор аммиака (Химмед, ОСЧ, ГОСТ 24147-80), дихлорэтан (Химмед, ХЧ, ТУ 2631-008-29483781-2007), метанол CH<sub>3</sub>OH (Macron Fine Chemicals, безводный).

Для получения мембран на основе полиметилпентена и полистирола использовали хлорсульфоновую кислоту HSO<sub>3</sub>Cl (Sigma-Aldrich, 99%), дихлорэтан (Химмед, ХЧ, ТУ 2631-008-29483781-2007), метанол CH<sub>3</sub>OH (Macron Fine Chemicals, безводный), дивинилбензол (Aldrich, ≥80%), сульфат железа (II) семиводный FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Химмед, ХЧ, ГОСТ 4148-78).

Для перевода мембран в Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> ионные формы были взяты ацетон (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (Химмед, ОСЧ, ТУ 2633-012-29483781-2009), моногидрат гидроксида лития LiOH·H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, ≥99.0%), гидроксид натрия NaOH (Химмед, ХЧ, ГОСТ 4328-77), хлорид лития LiCl (Carl Roth GmbH + Co, ≥99%), хлорид натрия NaCl (Химмед, ХЧ, ГОСТ 4233-77).

Сольватация мембран осуществлялась с использованием следующих растворителей: этиленкарбонат (Sigma-Aldrich, безводный, 99%), пропиленкарбонат (Sigma-Aldrich, безводный, 99.7%), диметилкарбонат (Sigma-Aldrich, безводный,  $\geq 99\%$ ), диэтилкарбонат (Sigma-Aldrich, безводный,  $\geq 99\%$ ), диметилацетамид (Sigma-Aldrich, безводный,  $\geq 99.8\%$ ), диметилформамид (Acros Organics, 99.8%), диметилсульфоксид (Scharlau, безводный, 99.9%, макс. 0.005% H<sub>2</sub>O), 1,2-диметоксиэтан (Sigma-Aldrich, безводный, 99.5%), тетрагидрофуран (Sigma-Aldrich, безводный,  $\geq 99.9\%$ ). Для приготовления раствора жидкого электролита был взят перхлорат лития LiClO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, безводный, 99.99%).

## 2.1. Синтез

### 2.1.1. Предподготовка полимеров типа Nafion

Используемые в работе пленки мембран Nafion-117 и Nerep-117 являются промышленно выпускаемыми полимерами. Перед началом работы их необходимо кондиционировать для удаления мономеров и неорганических соединений, а также для унификации свойств используемых материалов [222]. Исходные пленки полимеров Nafion-117 и Nerep-117 были кондиционированы по стандартной методике для гомогенных сульфокатионообменных мембран на перфторированной матрице [223]. Для начала они были обработаны 3.5 масс.% раствором HCl при температуре 80°C в течение 3 ч, затем – 2.7 масс.% раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при температуре 80°C в течение 3 ч и на завершающем этапе они выдерживались в дистиллированной воде при температуре 80°C в течение 3 ч.

Для увеличения размера пор и каналов сухая мембрана Nafion была помещена в метанол или этанол при комнатной температуре, а также в сольвотермальную ячейку, заполненную метанолом, и помещена в сушильный шкаф при температуре 60°C на 12 ч. Температурное воздействие производилось в герметичной сольвотермальной ячейке с тефлоновым вкладышем объемом 60 мл. Масса полимера составляла 0.2 – 0.7 г, объем метанола - 40 мл. Для удаления спирта из пор мембраны они помещались на тефлоновый лист и выдерживались при температуре 70°C в вакууме в течение 4 ч.

Далее полимерные электролиты на основе мембраны Nafion обозначаются согласно следующей схеме: название полимера - дополнительная обработка - ионная форма. Дополнительная обработка метанолом и этанолом обозначена MeOH и EtOH, соответственно, термическая обработка метанолом при 60°C - therm.

### 2.1.2. Получение мембран PMP+PS

Мембраны на основе привитого полистирола на полиметилпентен PMP+PS были получены сотрудником лаборатории к.х.н. Голубенко Д.В. по методике, описанной в [224]. Сульфирование полимеров PMP+PS проводилось в 1.5 об.% растворе хлорсульфоновой

кислоты в дихлорэтано в течение 30 минут при постоянном перемешивании. Реакция была прекращена добавлением небольшой порции метилового спирта. По истечении 5 мин полимеры несколько раз промывались ацетоном.

### 2.1.3. Получение мембран на основе SSEBS

Для получения пленки полимер SEBS был растворен в циклогексане при температуре +50°C из расчета 18 масс.%. Полученный раствор был помещен на тефлоновую подложку и выдерживался при комнатной температуре в течение 30 мин. Полученная пленка подверглась термической обработке при 70°C в течение 1 ч. В результате была получена пленка полимера SEBS толщиной ~50 мкм.

Схема получения полиэлектролитов на основе SSEBS представлена на Рисунок 7. Первая общая стадия – сульфирование SEBS хлорсульфоновой кислотой с образованием R-SO<sub>2</sub>Cl групп. Для получения полиэлектролита с обычной сульфогруппой (SSEBS) R-SO<sub>2</sub>Cl группы подвергали гидролизу. Для получения полиэлектролитов с сульфонимидной группой (SSEBS-X) R-SO<sub>2</sub>Cl группы сначала были переведены в сульфонамидные R-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> обработкой водным раствором аммиака, а затем R-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> трансформировали в сульфонимидные по реакции Гинзберга обработкой соответствующими сульфонилхлоридами. Подробное описание стадий представлено ниже.

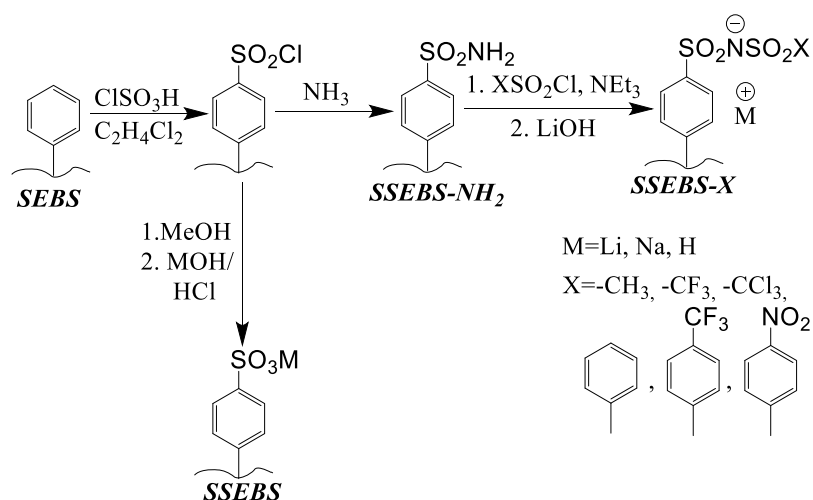


Рисунок 7. Схема получения используемых в работе полимеров.

Сульфирование полимеров проходило в 3 об.% растворе хлорсульфоновой кислоты в дихлорэтано в течение 30 мин при постоянном перемешивании. Для прекращения процесса сульфирования в раствор добавлялось небольшое количество метанола на 5 мин. Для получения сухих образцов они были выдержаны при температуре +70°C в вакууме в течение 2 ч.

Для получения прекурсора, содержащего  $-SO_2NH_2$  группу, предварительно отлитые пленки полимера SEBS были помещены в раствор сульфировующей смеси (3 об.% хлорсульфоновой кислоты в дихлорэтаноле) на 30 мин. Далее сульфированные пленки были помещены в охлажденный до  $+4^\circ C$  водный раствор аммиака на 2 ч для получения прекурсора для реакции Гинзберга, содержащего  $-SO_2NH_2$  группы (SSEBS-NH<sub>2</sub>). Затем мембраны были отмыты деионизованной водой до нейтральной реакции и высушены при  $+70^\circ C$  в вакууме в течение 2 ч.

Для осуществления реакции Гинзберга мембраны SSEBS-NH<sub>2</sub> были помещены в раствор, содержащий соответствующий сульфонил хлорид и триэтиламин в осушенном над активированными молекулярными ситами (3 Å) ацетонитриле. Концентрация сульфонил хлорида и триэтиламина в каждой смеси составляли 1.5M и 0.5M, соответственно. Реакция протекала при комнатной температуре без доступа воздуха в течение 12 ч. Сушка полученных мембран производилась при температуре  $+70^\circ C$  в вакууме в течение 2 ч. Таким образом был получен набор мембран SSEBS-X, где X=CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, Ph, p-CH<sub>3</sub>Ph, p-CF<sub>3</sub>Ph, p-NO<sub>2</sub>Ph.

#### 2.1.4. Перевод в ионную форму

Полимеры Nafion, NEPEM и SSEBS были переведены в Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> формы ионным обменом в 2M растворах LiCl и NaCl или 0.1M растворах LiOH и NaOH, соответственно, в течение 48 ч с пятикратной заменой растворов на новые. Для удаления Cl<sup>-</sup>-ионов мембраны несколько раз промывались деионизованной водой. Для удаления воды мембраны сушились при  $70^\circ C$  под вакуумом в течение 12 ч.

Полимеры на основе полиметилпентена PMP+sPS были получены только в Li<sup>+</sup> форме. Для этого исходная пленка PMP+sPS была помещена в 1M раствор LiOH в метаноле и выдерживалась при температуре  $60^\circ C$  в течение 2 ч. Для удаления спирта из мембраны образцы сушились под вакуумом при  $+40^\circ C$ .

#### 2.1.5. Получение полимерных электролитов

Для заполнения пор мембран апротонными пластификаторами сухие мембраны были перенесены в сухой аргоновый бокс (Vilitek Vbox Chem) и помещены в следующие смеси растворителей, содержащих равные объемы компонентов: ЭК-ДМЭ, ЭК-ПК, ЭК-ДМА, ЭК-ПК-ДМА-ТГФ, ПК-ДМА-ТГФ, ЭК-ДЭК-ДМА, ДМФА-ДМЭ, ДМСО-ДМЭ, ДМА-ДМЭ, а также индивидуальные растворители ДМФА, ДМСО, ДМЭ, ПК, ДМА, ДЭК, ТГФ и ДМК. Выбор растворителей был обусловлен набором их физических характеристик (Таблица 2). Мембраны выдерживались в данных растворах над активированными



молекулярными ситами (3 Å) в течение 2 суток. Работы с полимерным электролитом проводили в перчаточном боксе в среде аргона.

## 2.2. Методы исследования

Степень прививки полистирола (СП) для образцов PMP+sPS была определена по изменению массы пленки после прививочной полимеризации (7):

$$\text{СП} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (7),$$

где  $m_1$  и  $m_0$  – масса после и до прививочной полимеризации, соответственно. Взвешивание производилось на аналитических весах Mettler Toledo MS-TS, погрешность определения 0.0002 г.

Степень сшивки (СИ) для образцов PMP+sPS была определена как объёмная доля дивинилбензола в общей смеси.

Степень набухания мембран  $\Delta m$ , % была рассчитана по формуле (8):

$$\Delta m = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (8),$$

где  $m$  – масса мембраны после выдерживания в растворителях,  $m_0$  – масса сухой мембраны. Взвешивание производилось на аналитических весах Mettler Toledo MS-TS, погрешность определения 0.0002 г.

Ионообменная емкость (ИОЕ) полученных мембран (ммоль/г) была определена методом прямого кислотно-основного титрования. Для этого навеску сухих полимеров массой 0.2–0.5 г выдерживали в 30 мл 0.5М раствора NaCl в течение суток при постоянном перемешивании. Затем раствор соли отделяли от мембраны и титровали ~0.01М раствором NaOH. Точную концентрацию гидроксида натрия определяли титрованием 1 мл 0.1М раствора HCl, приготовленного разбавлением стандарт-титра. Точку эквивалентности определяли изменению окраски универсального индикатора ЗИВ-1. Значения ИОЕ были рассчитаны по формуле (9):

$$\text{ИОЕ} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{m_c \cdot V_{\text{р-ра}}} \cdot 10^{-3} \quad (9),$$

где  $C_{\text{NaOH}}$  и  $V_{\text{NaOH}}$  – концентрация и объем гидроксида натрия, ушедшего на титрование, выраженные в моль/л и л, соответственно,  $m_c$  – масса сухой мембраны (г) и  $V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора над мембраной (л).

Степень сольватации  $n$  (число молекул растворителя, приходящихся на одну функциональную группу мембраны) была определена исходя из значений ионообменной емкости и массового содержания растворителей по формуле (10):

$$n = \frac{\Delta m \cdot 10}{\text{ИОЕ} \cdot M_{\text{р-ля}}} \quad (10),$$

где  $\Delta t$  – набухание мембраны (%), ИОЕ – ионообменная емкость мембраны (ммоль/г),  $M_{p-ля}$  – средняя молярная масса растворителя (г/моль). В случае многокомпонентных смесей молярная масса смеси была рассчитана из предположения равенства объемов компонентов смеси.

ИК спектры сухих и сольватированных образцов, а также спектры растворителей были получены с использованием ИК спектрометра Nicolet iS5 фирмы Thermo с приставкой Spex Quest в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом в диапазоне частот 500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Элементный состав мембран SSEBS-X в  $\text{H}^+$  форме, а также SSEBS-NH<sub>2</sub> был рассчитан по элементному CHNS анализу, проведенному с использованием EuroVector EA3000. Спектры твердотельного <sup>1</sup>H ЯМР мембран SSEBS и SSEBS-Ph были получены с использованием прибора Agilent VNMR 400 (9.39T) на частоте 400.04 МГц при комнатной температуре с использованием импульсной последовательности спинового эха (hahnchld).

Термогравиметрический анализ образцов SSEBS-Li<sup>+</sup> и SSEBS-X-Li<sup>+</sup> проводили с использованием термовесов Netzsch-TG 209 F1 в алюминиевых тиглях в диапазоне температур 25 – 200°C (скорость нагрева 10°C/мин). ДСК-анализ полученных мембран в Li<sup>+</sup> форме на основе сульфо- и сульфониимидных групп был произведён на приборе NETZSCH STA 449F1 в алюминиевых тиглях в атмосфере гелия в интервале температур -130...+250°C со скоростью нагрева 10°C/мин. За температуру плавления была принята температура, соответствующая максимуму пика. Для проведения термических анализов мембраны предварительно выдерживались при температуре 70°C в вакууме в течение 4 ч, после чего были перенесены в эксикатор над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на сутки. ДСК-анализ мембран Nafion-therm-Na<sup>+</sup> с интеркалированными смесями растворителей был произведён на приборе NETZSCH STA 449F1 в алюминиевых тиглях в интервале температур -130...+150°C со скоростью нагрева 10°C/мин.

Распределение атомов S и Na по толщине образца в полученных мембранах SSEBS и SSEBS-Ph в Na<sup>+</sup> форме было получено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta FEG 450, FEI, USA and X-ray energy-dispersive spectrometer TEAM Software Suite, в сочетании с Octane Elect и Octane Elite.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2200 на излучении CuK<sub>α</sub>. Для проведения анализа мембраны предварительно выдерживались при температуре 70°C в вакууме в течение 4 ч, после чего были перенесены в эксикатор над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на сутки.

Ионная проводимость полимерных электролитов, содержащих органические растворители, была определена в атмосфере аргона в герметичных емкостях в температурном диапазоне  $-20...+50^{\circ}\text{C}$  или  $0...+50^{\circ}\text{C}$ . Для задания необходимой температуры использовали климатическую камеру постоянных условий Binder MKF115. Измерения проводили с помощью моста переменного тока Elins Z-1500J в диапазоне частот 10 Гц - 3 МГц на симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод или нержавеющая сталь/мембрана/нержавеющая сталь с активной площадью поверхности  $0.20 - 1.00 \text{ см}^2$ . Величину сопротивления находили экстраполяцией годографа импеданса на ось активных сопротивлений. Удельную ионную проводимость мембран  $\sigma$  (в См/см) рассчитывали по соотношению (11):

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \quad (11),$$

где  $l$  – толщина измеряемой мембраны (см),  $R$  – сопротивление (Ом),  $S$  – площадь контакта мембрана-электрод ( $\text{см}^2$ ).

Толщину образцов определяли с помощью микрометра Mitutoyo, точность определения 0.001 мм.

Расчёт диэлектрической проницаемости растворов, интеркалированных в поры мембран, был произведён по формуле Лооенга для гомогенных смесей (12) [225]:

$$\varepsilon^{1/3} - 1 = \sum_i (\varepsilon_i^{1/3} - 1) \varphi_i \quad (12),$$

где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость смеси,  $\varepsilon_i$ -диэлектрическая проницаемость индивидуального компонента смеси,  $\varphi_i$ -объемная доля компонента.

Значения динамических вязкостей растворов были получены с использованием вибрационного вискозиметра SV-10 (A&D, Япония) при температуре  $21.5^{\circ}\text{C}$ . Калибровка прибора была произведена по ДМА.

Коэффициенты самодиффузии ионов лития в мембранах Nafion-therm- $\text{Li}^+$  и Nerep- $\text{Li}^+$ -ДМА были измерены на спектрометре Bruker AVANCE III методом ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) на ядрах  $^7\text{Li}$  на частоте 155.5 МГц. Ионная проводимость, определенная исходя из значений коэффициентов диффузии, была рассчитана по формуле Нернста-Эйнштейна (13):

$$\sigma_{calc} = n \cdot (ze)^2 \cdot \frac{D_s}{K_B \cdot T} \quad (13),$$

где  $\sigma_{calc}$  – рассчитанная ионная проводимость (См/см) при данной температуре  $T$  (К),  $n$  – объемная концентрация ионов (ионов/ $\text{см}^3$ ),  $z$  – заряд иона,  $e$  – величина заряда электрона (Кл),  $D_s$  – коэффициент самодиффузии ( $\text{см}^2/\text{с}$ ), полученный из эксперимента ЯМР с ИГМП,  $K_B$  – постоянная Больцмана (Дж/К).

Подвижность катиона  $\text{Li}^+$  в мембране Nafion-117 была определена методом ЯМР на ядрах  $^7\text{Li}$  на спектрометре Bruker AVANCE-600. В качестве стандарта для определения величины химического сдвига использовали 0.1М раствор  $\text{LiCl}$  при температуре  $25^\circ\text{C}$ .

Механические свойства сухих и пластифицированных смесью ЭК-ДМА мембран SSEBS и SSEBS-Ph в  $\text{Li}^+$  форме были измерены на универсальной разрывной машине Tinius Olsen H5KT при температуре  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Для испытаний использовались прямоугольные образцы длиной 35 – 45 мм (длина измерительного датчика составляла 25 мм) и шириной 12 – 15 мм. Для каждой мембраны было проведено 3 испытания. Толщина и ширина каждого образца были взяты как средние значения из 5 точек, измеренных до эксперимента микрометром Mitutoyo. Скорость деформации составляла 2 мм/мин. Модуль Юнга рассчитывался по наклону кривой напряжение-деформация в области упругой деформации. Предел эластичной деформации оценивался как точка пересечения касательных линий к областям, соответствующим обратимой и необратимой деформации. Для каждой партии испытательных образцов значения усреднялись.

Для оценки возможностей использования исследуемых полимерных электролитов в реальных натриевых аккумуляторах проводили тестирование кнопочных аккумуляторов с полимерным электролитом Nafion-therm- $\text{Na}^+$ , отрицательным электродом из металлического натрия и положительным электродом на основе нанокompозита  $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Для кнопочных аккумуляторов (Coin-type cell CR2016) с полимерным электролитом положительные электроды содержали 80%  $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , 10% ацетиленовой сажи и 10% раствора МФ-4СК- $\text{Na}^+$  в ДМФА, используемого в качестве связующего. Электроды были высушены, отпрессованы давлением 1 т/см<sup>2</sup> и дополнительно высушены при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Навеска активного вещества на подложке составляла около 5 мг/см<sup>2</sup>. Циклические гальваностатические испытания макетов аккумуляторов проводили с использованием компьютеризированного зарядно-разрядного измерительно-вычислительного комплекса АЗРИВК 50 А–10 В (ОАО НТТ Бустер, Россия).

Окно электрохимической стабильности полученных полимерных электролитов на основе Nafion-therm- $\text{Li}^+$  и SSEPS-Ph- $\text{Li}^+$  отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  было определено методом линейной вольтамперометрии с использованием многоканального потенциостата-гальваностата Elins P-20X8. Образец мембраны помещали между электродом из нержавеющей стали (SS, в качестве рабочего электрода) и литиевым электродом (в качестве противоиэлектрода и электрода сравнения) и собирали в корпус аккумулятора кнопочного типа CR2032. Сканирование потенциала проводилось в диапазоне от 0 до 5.5 В (отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) со скоростью развертки 1.0 мВ/с. Для оценки стабильности полученных полимерных электролитов относительно металлического лития проводили гальваностатическое циклирование при

плотности тока  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  в симметричных ячейках Li|Li кнопочного типа CR2032 на многоканальном потенциостате-гальваностате Elins P-20X8. Время одного цикла составляло 1 ч. Перед проведением экспериментов литиевые диски были предварительно очищены от оксида и карбоната лития с использованием гравера.

Для оценки возможности использования исследуемых полимерных электролитов в реальных литиевых аккумуляторах проводили тестирование аккумуляторов кнопочного типа с отрицательным электродом из металлического лития и положительным электродом на основе композита  $\text{LiFePO}_4@\text{C}$  (LFP). Для приготовления электродной пасты композит LFP, содержащий 5 масс.% углерода, смешивали с сажей и добавляли 10 масс.% раствор ПВДФ в НМП (соотношение LFP : сажа : ПВДФ составляло 10:1:1). Полученная электродная паста была нанесена на алюминиевую фольгу толщиной 9 мкм методом нанесения покрытия ракелем (*doctor-blade technique*), толщина раскатки составляла 250 мкм. Полученные катодные листы были предварительно высушены при  $100^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу в течение 1 ч, затем дополнительно выдержаны при  $120^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 24 ч. Из фольги с покрытием были вырезаны круглые электроды диаметром 16 мм (площадь  $2 \text{ cm}^2$ ). Электрохимическое тестирование проводилось в гальваностатическом режиме при скоростях 0.1C (17 мА/г), 0.2C (34 мА/г), 0.5C (85 мА/г) и 1C (170 мА/г) в диапазоне потенциалов 2.5 – 4.1 В с использованием многоканального потенциостата-гальваностата Elins P-20X8. Задаваемый ток рассчитывали исходя из массы активного катодного вещества для каждой электрохимической ячейки. Емкость ячеек  $Q$  (мАч/г) была рассчитана по формуле (14):

$$Q = \frac{I \cdot t}{3.6 \cdot m} \quad (14),$$

где  $I$  – ток (А),  $t$  – время (с),  $m$  – масса активного материала катода.

Кулоновская эффективность (КЭ) была рассчитана по формуле (15):

$$\text{КЭ} = \frac{Q_p}{Q_c} \times 100\% \quad (15),$$

где  $Q_p$  и  $Q_c$  – емкость ячейки на циклах разряда и заряда, соответственно.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Полимеры типа Nafion

##### 3.1.1. ИК спектроскопия и рентгенофазовый анализ

Полимеры Nерет-117 и Nafion-117 представляют собой сополимер тетрафторэтилена и мономера, имеющего боковые цепи сульфосодержащего фторированного винилового эфира (Рисунок 3). На Рисунок 8 представлены ИК спектры сухих полимеров Nерет-117 и Nafion-117 в  $\text{Li}^+$  форме.

Безводные мембраны крайне склонны к сорбции воды, о чем свидетельствует появление валентных колебаний связи О-Н при  $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$  и деформационных колебаний  $\delta(\text{НОН})$  при  $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$  в процессе съемки ИК-спектра сухого полимера в  $\text{Li}^+$  форме (Рисунок 8). Мембраны Nерет в  $\text{Li}^+$  форме в целом схожи с Nafion [226], однако наличие полос  $\nu(\text{C-H})$  в ИК-спектре мембраны Nерет в районе  $\sim 2935, 2850 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о содержании в ней небольшого числа С-Н связей. Характерные полосы других колебаний обозначены на Рисунок 8 [227].

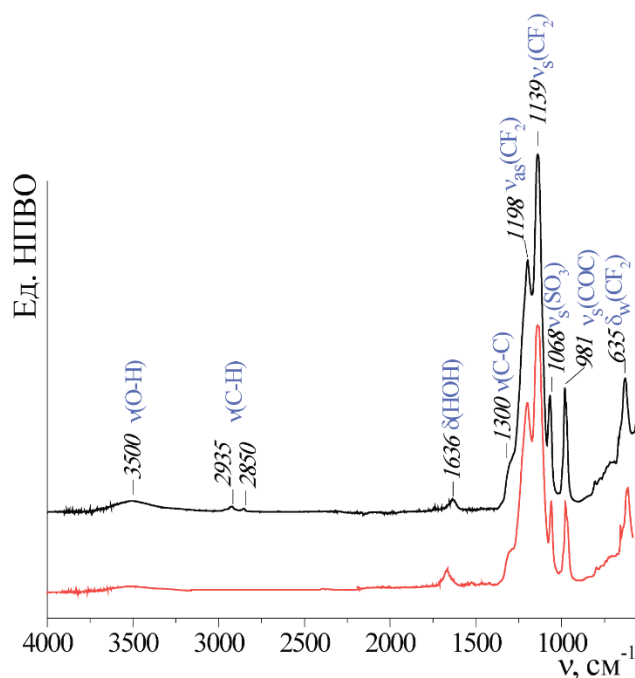


Рисунок 8. ИК-спектр сухого полимера Nерет-117 и Nafion в  $\text{Li}^+$  форме.

Методом кислотно-основного титрования было определено, что ИОЕ полимеров Nерет и Nafion составляет 0.80 и 0.91 ммоль/г, соответственно.

На Рисунок 9 представлены рентгенограммы сухих полимеров Nafion и Nерет. Исходя из спектров видно, что полимеры характеризуются сравнимыми степенями кристалличности.

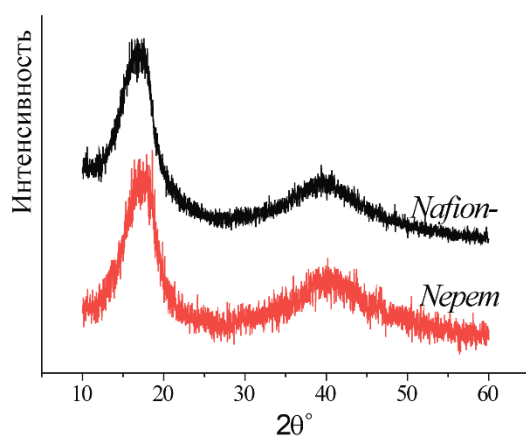


Рисунок 9. Рентгенограммы мембран *Nafion-Na<sup>+</sup>* и *Nerep-Na<sup>+</sup>*.

### 3.1.2. Полимерные электролиты на основе фторированных полимеров

При помещении сухой мембраны в органические растворители происходит их интеркаляция в поры мембраны. Присутствие органических растворителей в мембранах обнаруживается по характерному для молекул этих растворителей набору колебательных частот. В интервале частот  $1600 - 1800 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$ , характерные для органических карбонатов (ЭК, ПК, ДЭК); на частоте  $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$  можно выделить полосу, соответствующую валентному колебанию связи  $\text{C}=\text{O}$  в молекуле ДМА; наличие молекулы ТГФ можно обнаружить по характерному антисимметричному валентному колебанию кольца, характерному для циклических эфиров, при  $\sim 906 \text{ см}^{-1}$ .

Рассмотрим некоторые закономерности процессов сольватации на примере мембран *Nerep-117* в  $\text{Li}^+$  форме, сольватированных ДМА, фрагменты ИК спектров которых представлены на Рисунок 10,11. Присутствие ДМА обнаруживается по наличию характерных полос в спектре. За счет координации молекул ДМА ионами лития ( $\text{Li}^+ \cdots \text{O}=\text{C}<$ ) происходит смещение электронной плотности со связей  $\text{C}=\text{O}$  и, соответственно, смещение их колебаний в низкочастотную область (Рисунок 10). Так, при переходе от индивидуального ДМА к мембране, сольватированной 7.4 молекулами растворителя на 1 сульфогруппу, частота колебания  $\nu(\text{C}=\text{O})$  уменьшается от  $1635$  до  $1626 \text{ см}^{-1}$ .

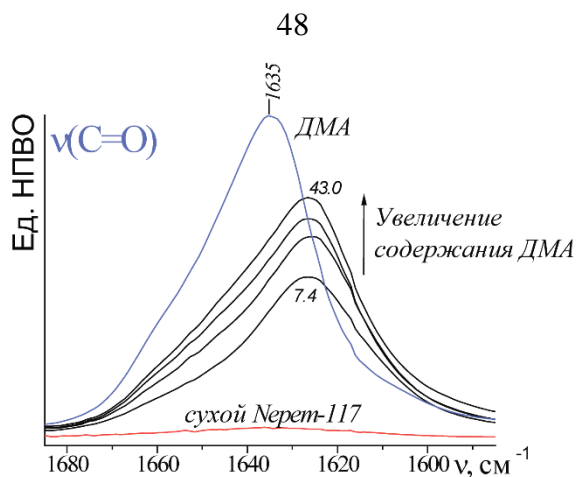


Рисунок 10. Фрагменты ИК-спектров сухой мембраны *Нерет-117* в  $Li^+$  форме, ДМА, а также мембран со степенями сольватации ДМА от 7.4 до 43.0 (указано на рисунке), содержащие полосы поглощения  $\nu(C=O)$ .

Смещаются также и полосы деформационных колебаний  $\delta_s(CH_3)$  ДМА. При степени сольватации 7.4, их частоты составляют  $1420$  и  $1401$   $cm^{-1}$  (Рисунок 11), тогда как для чистого ДМА они ниже примерно на  $10$   $cm^{-1}$  ( $1410$  и  $1392$   $cm^{-1}$ ) [228]. При увеличении содержания ДМА до 43.0 молекул растворителя на сульфогруппу мембраны их частоты приближаются к характерным для индивидуального ДМА (Рисунок 11).

Аналогичная закономерность прослеживается и для валентных колебаний связей С-Н: наиболее интенсивный пик при  $2931$   $cm^{-1}$  для индивидуального ДМА после интеркаляции в мембраны смещается в более высокочастотную область (до  $2936$   $cm^{-1}$  для мембран со степенью сольватации 7.4).

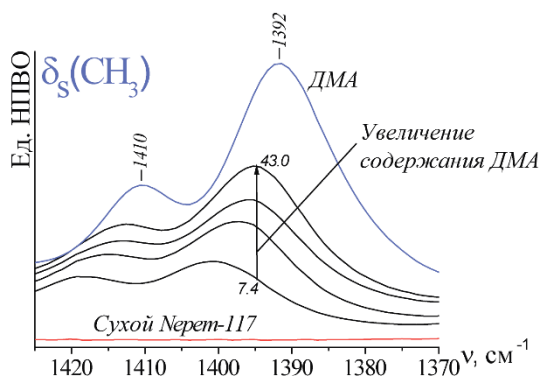


Рисунок 11. Фрагменты ИК-спектров сухой мембраны *Нерет-117* в  $Li^+$  форме, ДМА, а также мембран со степенями сольватации ДМА от 7.4 до 43.0 (указано на рисунке), содержащие полосы  $\delta_s(CH_3)$ .

Отметим, что при сольватации наблюдается также и смещение некоторых частот колебаний полимера (Рисунок 12). Так, полосы валентных колебаний связи  $CF_2$  смещаются в область более высоких частот с ростом степени сольватации. Например, при переходе от сухой мембраны *Нерет-117* в  $Li^+$  форме к мембране со степенью сольватации ДМА  $n=7.4$  частоты симметричных и антисимметричных колебаний  $\nu(C-F)$  увеличиваются от  $1139$  до



1150  $\text{см}^{-1}$  и от 1197 до 1216  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. Наибольших изменений следует ожидать для положения полос, относящихся к колебаниям сульфогрупп мембраны, так как катион лития переходит от них к сорбированному растворителю. Однако, большинство полос колебаний групп  $-\text{SO}_3^-$  перекрывается с более интенсивными полосами  $\nu(\text{C-F})$  за исключением полосы валентного симметричного колебания  $\nu_s(\text{SO}_3)$  [226]. В сухом литированном полимере Nerem-117 она фиксируется при 1068  $\text{см}^{-1}$ . Для сольватированных ДМА мембран частота колебания  $\nu_s(\text{SO}_3)$  уменьшается до  $\sim 1048$   $\text{см}^{-1}$ . С увеличением степени сольватации от 7.4 до 43.0 положение полосы  $\nu_s(\text{SO}_3)$  практически не меняется, что свидетельствует о том, что уже при  $n=7.4$  практически все катионы лития координированы растворителем.

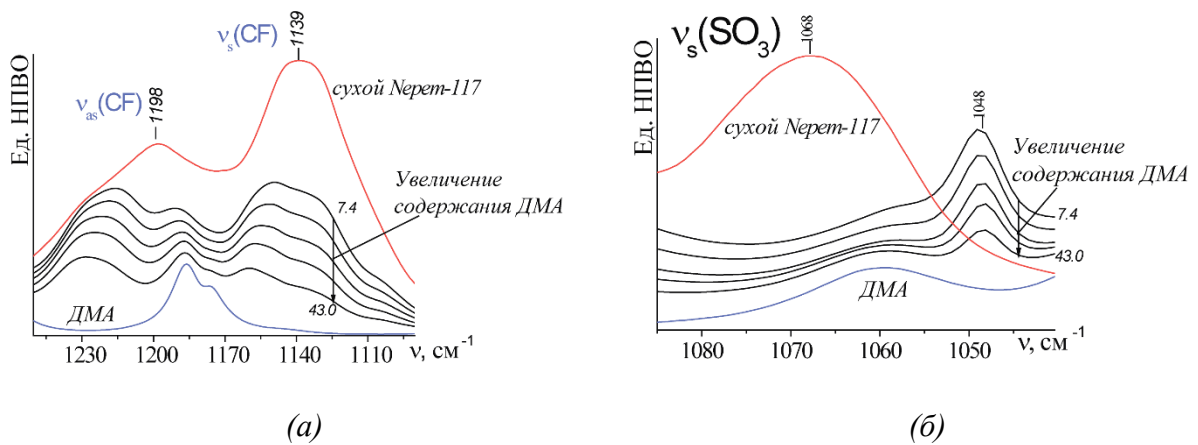


Рисунок 12. Фрагменты ИК спектров ДМА, сухой мембраны Nerem-117 в  $\text{Li}^+$  форме, а также мембран, со степенями сольватации ДМА от 7.4 до 43.0 (указано на рисунке), содержащие полосы поглощения  $\nu_{as}(\text{CF})$  и  $\nu_s(\text{CF})$  (а) и  $\nu_s(\text{SO}_3)$  (б).

### 3.1.3. Зависимость ионной проводимости от сольватации

Проводимость ионообменных мембран зависит от содержания растворителей. Эту закономерность можно проследить на примере мембран Nerem, сольватированных ДМА. Ионная проводимость сухого катионита Nerem в  $\text{Li}^+$  форме крайне мала. В исследуемом интервале температур однозначно экстраполировать годографы импеданса не представляется возможным из-за низкой проводимости.

При интеркаляции небольшого количества ДМА (7.4 молекул на сульфогруппу) происходит сорбция растворителя и резкое увеличение ионной проводимости до  $1.9 \cdot 10^{-4}$  См/см, что объясняется образованием в мембране системы пор и каналов. При степени сольватации 14.7 ионная проводимость повышается еще на порядок (до  $2.7 \cdot 10^{-3}$  См/см) за счет увеличения размера пор мембраны и усиления их связанности. После этого рост ионной проводимости замедляется (Рисунок 13).

Обратная зависимость наблюдается для значений энергии активации. При увеличении степени сольватации ДМА от 7.4 до 29.4 энергия активации проводимости уменьшается с 49.6 до 7.9 кДж/моль, что обусловлено формированием непрерывной цепочки переноса лития между молекулами растворителя и исключением из процесса переноса функциональных групп.

Ионная проводимость  $\text{Nerem-Li}^+$  практически линейно увеличивается с увеличением содержания ДМА (Рисунок 13). Экстраполяция линейной зависимости на нулевое значение проводимости дает значение степени сольватации  $n \sim 5$ . Это позволяет заключить, что при этой степени сольватации достигается порог перколяции.

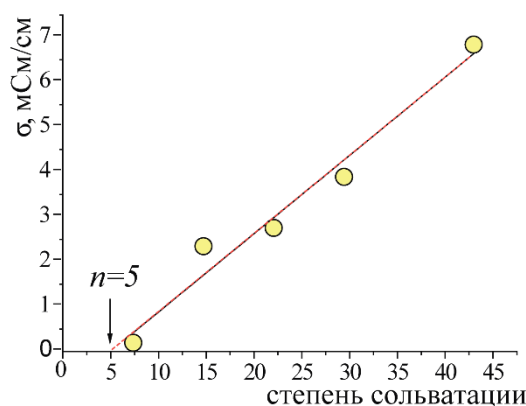


Рисунок 13. Зависимость ионной проводимости при 25°C мембраны  $\text{Nerem-Li}^+$  от содержания ДМА.

### 3.1.4. Влияние дополнительной обработки на сольватацию

Существенное влияние на количество абсорбируемого мембраной растворителя оказывает предварительная обработка низкомолекулярными растворителями для увеличения размера пор и каналов мембраны. На примере мембраны Nafion в  $\text{Li}^+$  форме показано, что количество растворителя в порах мембраны увеличивается в следующем ряду: Nafion-, Nafion-EtOH, Nafion-MeOH, Nafion-therm (Рисунок 14а). Перфторированные сульфокатионитные мембраны лучше сорбируют метиловый спирт за счет большей полярности и меньшего размера молекулы, что определяет более эффективное расширение пор при использовании данного растворителя. При этом наибольший эффект достигается в результате проведения термической обработки в метиловом спирте (Рисунок 14а). Увеличение массы мембраны  $\text{Nafion-Li}^+$  при выдерживании в метиловом спирте при комнатной температуре или при нагревании, которое составило  $\sim 100$  и  $\sim 250\%$ , соответственно, определяется эффективным расширением пор при использовании данного растворителя. Влияние дополнительной обработки на сорбцию органических растворителей объясняется так называемым «эффектом памяти» мембран [229–231]. Так, при переходе от мембраны без дополнительной обработки  $\text{Nafion-Li}^+$  к мембране Nafion-

therm-Li<sup>+</sup> степень сольватации в смесях ЭК-ПК и ЭК-ДМЭ возрастает от 4.4 до 20.1 и от 7.6 до 26.0, соответственно (Рисунок 14а). Повышение температуры при термической обработке до 60°C приводит к тому, что давление паров спирта существенно возрастает, что способствует сорбции дополнительного количества метанола и увеличению размера пор и каналов мембран, что приводит к их большей сольватации в органических растворителях. Аналогичная зависимость наблюдается для мембран Nafion в Na<sup>+</sup> форме (Рисунок 14б).

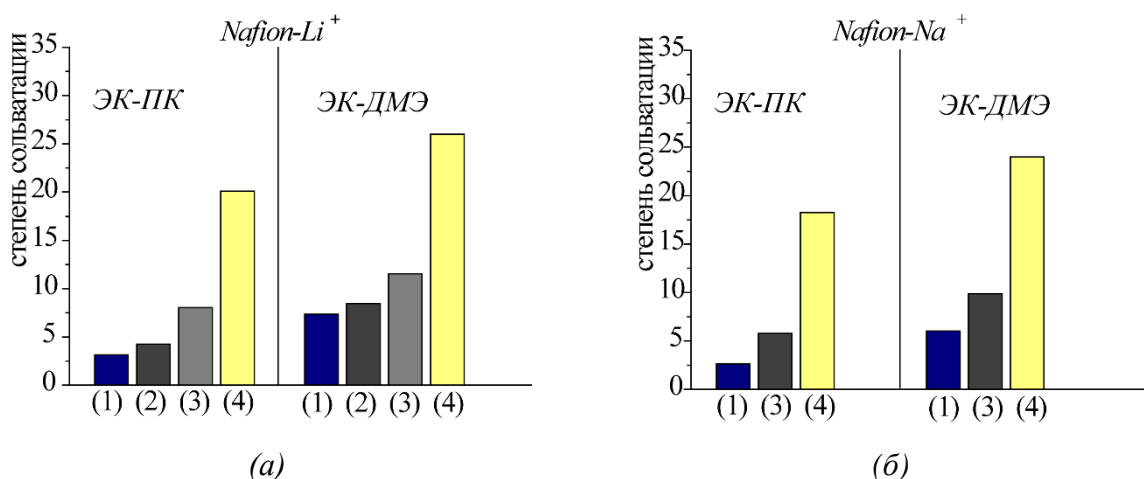


Рисунок 14. Зависимость степени сольватации от состава растворителей и условий подготовки мембраны Nafion в Li<sup>+</sup> (а) и Na<sup>+</sup> (б) формах: Nafion- (1), Nafion-EtOH (2), Nafion-MeOH (3), Nafion-therm (4).

### 3.1.5. Подвижность Li<sup>+</sup>

Увеличение подвижности носителей заряда подтверждается ЯМР спектроскопией на ядрах <sup>7</sup>Li. На примере мембран Nafion-Li<sup>+</sup>-ЭК-ДМЭ с различной степенью сольватации были исследованы спектры ЯМР на ядрах <sup>7</sup>Li (Рисунок 15). В соответствии с данными [232] можно полагать, что пик, обладающий меньшим химическим сдвигом, характеризует катионы лития, координированные молекулами растворителя, а пик с большим химическим сдвигом – катионы лития, координированные функциональными группами мембраны. С ростом степени сольватации доля ионов лития, координированных молекулами растворителя, увеличивается, что соответствует более высокой степени диссоциации функциональных групп и приводит к увеличению подвижности лития. Так при увеличении степени сольватации растворителем ЭК-ДМЭ с 11.6 до 26.0 доля ионов лития, координированных молекулами растворителем, повышается от 25% до 65% (Рисунок 15а). Подобные закономерности отмечены в работах [233,234] для перфторированных сульфокатионитных и карбоксильных мембран в литиевой форме с различной степенью гидратации. При увеличении влагосодержания количество контактных ионных пар

противоион-ионогенная группа в мембранах уменьшается, а число разделенных ионных пар растет.

Повышение степени диссоциации функциональных групп ( $-\text{SO}_3\text{Li}$ ) прослеживается и при нагревании исследуемых мембран Nafion-therm- $\text{Li}^+$ -ЭК-ДМЭ (Рисунок 15б). Оба этих эффекта (повышение степени сольватации и нагревание) приводят к увеличению подвижности лития.

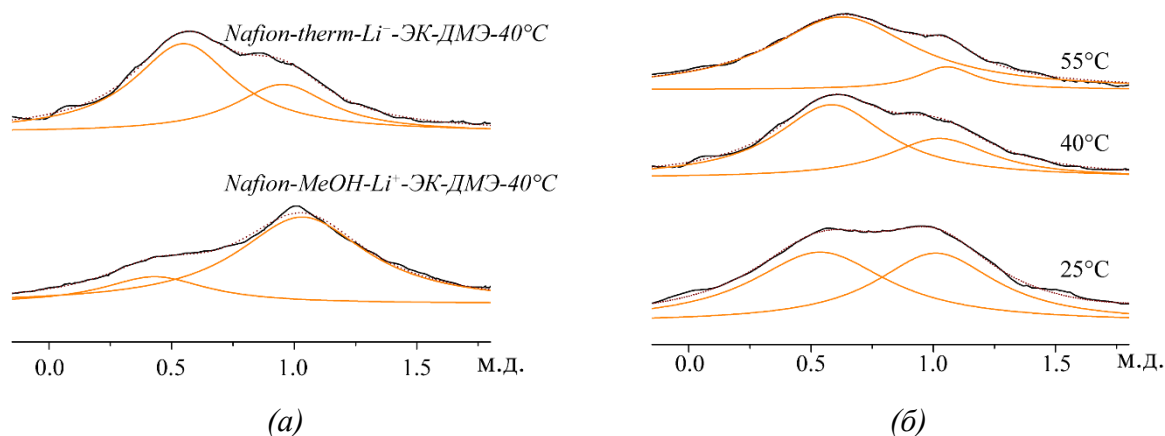


Рисунок 15.  $^7\text{Li}$  ЯМР спектры (а) мембран Nafion-MeOH- $\text{Li}^+$  и Nafion-therm- $\text{Li}^+$ , содержащих ЭК-ДМЭ, при температуре  $55^\circ\text{C}$ ; (б) мембраны Nafion-therm, содержащей ЭК-ДМЭ, при температурах  $25^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  и  $55^\circ\text{C}$ .

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) на ядрах  $^7\text{Li}$  были определены коэффициенты диффузии катионов  $\text{Li}^+$  в мембране Nafion-therm- $\text{Li}^+$ , сольватированной смесью ЭК-ПК и ЭК-ПК-ДМА-ТГФ, при различных температурах (Рисунок 16). Так, коэффициент самодиффузии  $\text{Li}^+$  при комнатной температуре в мембране, сольватированной ЭК-ПК-ДМА-ТГФ и ЭК-ПК, составляет  $6.2 \cdot 10^{-7}$  и  $1.0 \cdot 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , соответственно.

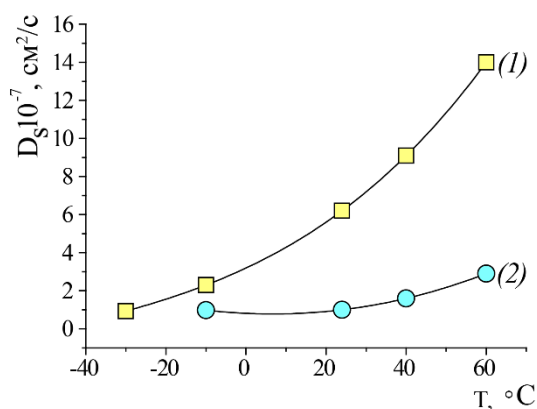


Рисунок 16. Зависимость коэффициента самодиффузии  $D_s$  от температуры для полимера Nafion-therm- $\text{Li}^+$ , сольватированного ЭК-ПК-ДМА-ТГФ (1) и ЭК-ПК (2).

При повышении температуры наблюдается увеличение коэффициента самодиффузии для исследованных образцов (Рисунок 16). Коэффициенты самодиффузии, рассчитанные из данных ионной проводимости по уравнению Нернста-Эйнштейна (13), сопоставимы с данными, полученными методом ЯМР с ИГМП.

Для полимера Nерem-Li<sup>+</sup>, сольватированного ДМА, были исследованы коэффициенты диффузии катиона Li<sup>+</sup>. При увеличении степени сольватации ДМА от 14.7 до 43.0 молекул растворителя на 1 сульфо-группу мембраны, коэффициент диффузии лития возрастает практически в 2 раза от  $8.32 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с до  $14.48 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с при температуре 25°C. Коэффициенты диффузии, рассчитанные по уравнению Нернста-Эйнштейна (13) с учетом ионной проводимости, сопоставимы с данными, полученными методом ЯМР с ИГМП, и составляют  $10.4 \cdot 10^{-7}$  и  $50.6 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с.

### **3.1.6. Влияние пластификатора на сольватацию и ионную проводимость**

На примере мембраны Nafion-therm-Li<sup>+</sup> была изучена степень сольватации мембраны индивидуальными растворителями. Степень сольватации мембран, выдержанных в индивидуальных растворителях, уменьшается в следующем ряду: ДМА > ДМФА > ПК >> ДМЭ ≈ ДМК > ТГФ > ДЭК (Рисунок 17).

Отсутствие ЭК в этом ряду обусловлено тем, что при комнатной температуре он является твердым и не внедряется в мембрану. Причиной такой последовательности изменения сольватации является различие в дипольных моментах растворителей, их вязкости, а также размерах молекул (Таблица 2). Так, растворители ПК, ДМФА и ДМА обладают высокими значениями дипольных моментов, что облегчает их интеркалляцию в поры мембраны, содержащей полярные функциональные группы -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. ПК является наиболее вязким растворителем из этого ряда, поэтому, несмотря на его высокий дипольный момент, он характеризуется наименьшей сольватацией. ДМА встраивается наиболее эффективно в поры мембраны благодаря высокому дипольному моменту ( $\mu=3.8$  Д) и довольно небольшому размеру молекулы (Таблица 2). Близость степени сольватации ДМЭ и ДМК определяется схожестью их дипольных моментов и размеров молекул. В то же время меньшее набухание в ДЭК определяется большим объемом входящего в его состав фрагмента -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> по сравнению с -CH<sub>3</sub> в ДМК.

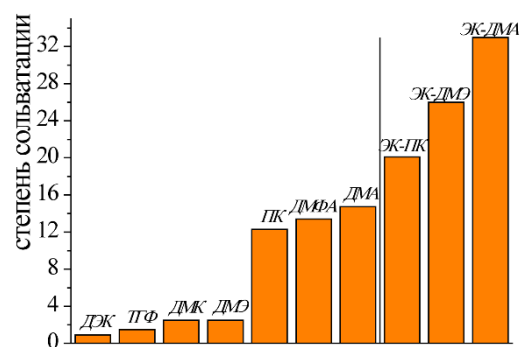


Рисунок 17. Степень сольватации мембраны *Nafion-therm-Li<sup>+</sup>* в индивидуальных и смешанных растворителях.

Использование смесей органических растворителей приводит к увеличению степени сольватации полимеров. Так, например, добавление в мембране *Nafion-therm-Li<sup>+</sup>* к ПК равного количества ЭК сольватация увеличивается от 12.4 до 20.1 молекул растворителя на сульфогруппу мембраны, при добавлении к ДМЭ – от 2.5 до 26.0, а при добавлении к ДМА – от 14.7 до 33.0 (Рисунок 17).

В общем степень сольватации полимеров *Nafion* смесями растворителей и, как следствие, их ионная проводимость увеличиваются в следующем ряду: ЭК-ПК < ЭК-ДМЭ < ЭК-ПК-ДМА-ТГФ < ЭК-ДМК-ДМА < ЭК-ДМА. Кроме того, использование смеси растворителей позволяет получить оптимальные соотношения таких параметров, как интервал температур стабильности жидкого состояния, диэлектрическая проницаемость, динамическая вязкость и проводимость систем на их основе [51].

На Рисунок 18 представлены значения степени сольватации и проводимости для мембран *Nafion* (без и с дополнительной обработкой спиртами) и *Nerem* в  $\text{Li}^+$  (Рисунок 18а) и  $\text{Na}^+$  форме (Рисунок 18б) в зависимости от состава смесей растворителей. Среди мембран с интеркалированными смесями растворителей наименьшей ионной проводимостью отличаются мембраны без дополнительной обработки, выдержанные в смеси ЭК-ПК. С помощью предварительной дополнительной обработки мембраны в метиловом спирте при нагревании можно повысить сольватацию мембраны. Например, при термической обработке мембраны *Nafion-Na<sup>+</sup>* метанолом сольватация увеличивается от 2.5 до 18.3, при этом ионная проводимость возрастает от 0.1 до 0.5 мСм/см (Рисунок 18б). Полученные значения ионной проводимости после термической обработки позволяют использовать эти мембраны в качестве полимерного электролита для натриевых аккумуляторов. Наибольшей степенью сольватации и ионной проводимостью при 25°C отличаются термально обработанные мембраны *Nafion-therm-Na<sup>+</sup>*, выдержанные в смесях, содержащих ДМА (4.1 мСм/см для *Nafion-therm-ЭК-ДМА*, 4.0 мСм/см для *ЭК-ДМК-ДМА* и 3.8 мСм/см для смеси *ЭК-ПК-ДМА-ТГФ*) (Рисунок 18б).

Аналогичная зависимость наблюдается для мембран в  $\text{Li}^+$  форме (Рисунок 18а). Наименьшими значениями ионной проводимости обладают полимеры на основе двойной смеси ЭК-ПК (0.6 мСм/см для полимера Nafion-therm- $\text{Li}^+$ ), а наибольшей – ДМА-содержащие смеси. Максимальные значения проводимости среди мембран Nafion получены для полимерного электролита на основе Nafion-therm- $\text{Li}^+$  и смеси ЭК-ПК-ДМА-ТГФ (6.5 мСм/см при 25°C) (Рисунок 18а).

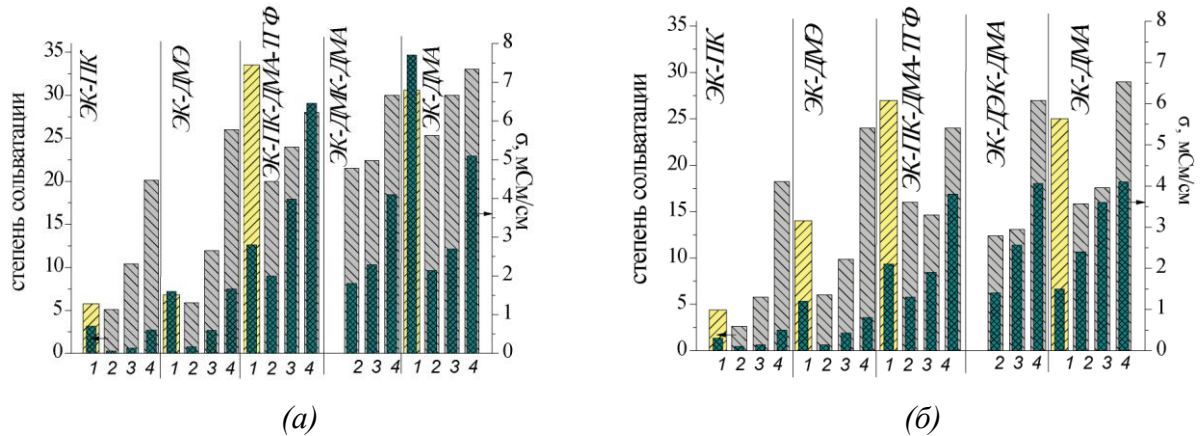


Рисунок 18. Степень сольватации (светлые столбцы) и ионная проводимость при 25°C (темные столбцы) полимеров Nерет (1) и Nafion (2), Nafion-MeOH (3), Nafion-therm (4) в  $\text{Li}^+$  (а) и  $\text{Na}^+$  (б) форме в различных растворителях.

Полимеры Nерет и Nafion имеют схожее строение, однако несмотря на более низкое значение ИОЕ (0.80 для Nерет и 0.91 для Nafion) полимер Nерет характеризуется более высокими значениями ионной проводимости и сольватации по сравнению с полимером Nafion, не подвергавшемся обработке (Рисунок 18). Наиболее вероятно различие заключается в методе производства полимеров, т.к. полимеры имеют схожие ИК-спектры (Рисунок 8), а также схожие рентгенограммы (Рисунок 9), что говорит о сравнимых степенях кристалличности.

Как было сказано ранее, на ионную проводимость полученных электролитов оказывает влияние не только степень сольватации, но и природа растворителя. Важными характеристиками растворителя, влияющими на проводимость, являются динамическая вязкость и диэлектрическая проницаемость [123,235]. В общем случае быстрый ионный транспорт достигается при низкой вязкости раствора, а высокая диэлектрическая проницаемость обеспечивает хорошую диссоциацию катиона с функциональной группой, что в свою очередь увеличивает концентрацию подвижных катионов. В большинстве случаев полярные апротонные растворители, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью, характеризуются и высокой динамической вязкостью, не позволяющей обеспечить быстрый ионный транспорт (Таблица 2). К таким растворителям относятся, например, циклические органические карбонаты (этиленкарбонат, пропиленкарбонат,

бутиленкарбонат и др.), сульфоксиды или формамиды. Поэтому чаще всего используют смеси растворителей, содержащие компоненты с высокой диэлектрической проницаемостью и разбавители, характеризующиеся низкой динамической вязкостью. Для снижения вязкости растворов используют, например, простые эфиры (тетрагидрофуран, диметоксиэтан) или линейные карбонаты (диэтикарбонат, этилметилкарбонат и др.).

На примере мембраны  $\text{Nerem-Li}^+$  было проанализировано влияние физических характеристик растворителя во внутрипоровом пространстве на ионную проводимость получаемых полимерных электролитов. Все исследуемые растворители обладают большей диэлектрической проницаемостью по сравнению с ДМА, за исключением смеси ЭК-ДМЭ (Таблица 3). В большинстве случаев при сравнимых степенях сольватации полимеры, содержащие растворитель с большей диэлектрической проницаемостью, характеризуются большими значениями ионной проводимости. Так, например, ионная проводимость мембраны, сольватированной смесью ЭК-ПК, диэлектрическая проницаемость которой равна 77 (Таблица 3), составляет  $7 \cdot 10^{-4}$  См/см при степени сольватации 5.8 молекул на сульфогруппу мембраны в то время как для мембраны, содержащей ДМА с диэлектрической проницаемостью 39, ионная проводимость составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  См/см при степени сольватации 7.4 (Рисунок 19). Смесью ЭК-ДМЭ обладает меньшей вязкостью раствора, чем ДМА, за счет чего ионная проводимость характеризуется большими значениями, несмотря на меньшую диэлектрическую проницаемость смеси (Рисунок 19). ДМСО обладает схожими с ДМА диэлектрической проницаемостью и вязкостью (Таблица 3), что обуславливает близкие значения проводимости.

Исключение из общей зависимости составляет мембрана  $\text{Nerem-Li}^+$ , сольватированная смесью ЭК-ПК-ДМА-ТГФ (Рисунок 19). При схожей диэлектрической проницаемости и значительно более низкой вязкости раствора по сравнению с ДМА (Таблица 3) мембрана, сольватированная четырехкомпонентной смесью, обладает более низкой ионной проводимостью (Рисунок 19). Такое поведение может быть обусловлено испарением легколетучего ТГФ из пор мембраны, за счет чего с одной стороны происходит снижение степени сольватации и с другой – повышение вязкости раствора. Испарение ТГФ может происходить в процессе сбора ячейки или при измерении проводимости. Ввиду крайне высокой степени сольватации этой смесью (39 молекул растворителя на сульфогруппу мембраны) доля молекул ТГФ, координированных катионом лития, крайне мала, что обуславливает высокую летучесть несвязанного ТГФ уже при комнатной температуре. Это предположение подтверждается и более высокими значениями ионной проводимости мембраны  $\text{Nerem-Li}^+$ , сольватированной смесью ЭК-ПК-ДМА, не содержащей легколетучих компонентов (Рисунок 19). Таким образом, максимальной ионной



проводимостью среди электролитов на основе мембраны Nерет- $\text{Li}^+$  обладают мембраны, сольватированные смесью ЭК-ПК-ДМА (8.1 мСм/см при степени сольватации 39 молекул растворителя на сульфогруппу мембраны).

Таблица 3. Значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и динамической вязкости  $\eta$  используемых растворов.

Растворитель	$\epsilon$	$\eta$
ЭК-ПК	77	3.35
ЭК-ДМЭ	33	1.25
ЭК-ДМА	61	1.87
ЭК-ПК-ДМА-ТГФ	42	1.05
ДМА	39	2.00 [236]
ДМСО	37	2.00 [236]
ДМФА	45	0.92 [236]

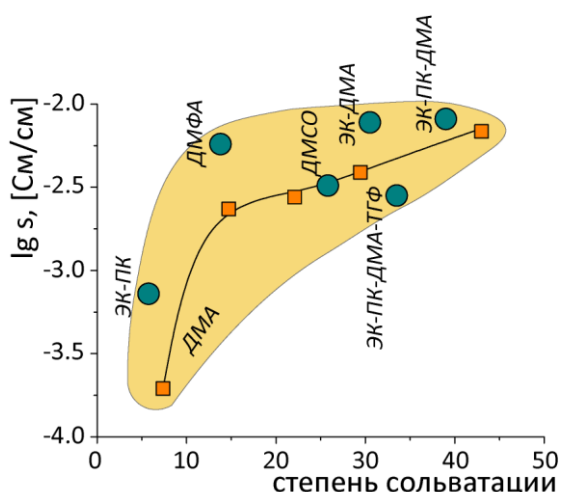


Рисунок 19. Значения логарифма ионной проводимости при 25°C Nерет- $\text{Li}^+$ , сольватированных различным количеством ДМА (квадраты, соединенные линией) и другими растворителями (круги). Состав растворителей указан на рисунке. Залиткой отмечена условная область, соответствующая общей зависимости.

### 3.1.7. Влияние ионной формы полимера на ионную проводимость

На примере мембраны Nafion-therm было проанализировано влияние ионной формы на ионную проводимость полученных полимерных электролитов. Так, мембраны в  $\text{Li}^+$  форме характеризуются большими значениями ионной проводимости по сравнению с полимерами в  $\text{Na}^+$  форме (Рисунок 18). Это объясняется большей подвижностью катиона лития по сравнению с натрием и более высокой сольватацией мембран в  $\text{Li}^+$  форме. В общем  $\text{Li}^+$  проводимость полимеров превышает  $\text{Na}^+$  проводимость не более чем на 2.7 мСм/см.

### 3.1.8. Термическая стабильность полимерных электролитов

Одной из наиболее важных характеристик получаемых электролитов является широкий диапазон рабочих температур, обеспечивающий безопасную и эффективную работу устройства. Линейный участок температурной зависимости ионной проводимости означает постоянство фазового состава в исследуемом интервале температур. На Рисунок 20 представлены температурные зависимости ионной проводимости полимеров Nafion-therm в  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$  форме, сольватированных органическими растворителями, в интервале температур  $-20 \dots +50^\circ\text{C}$ .

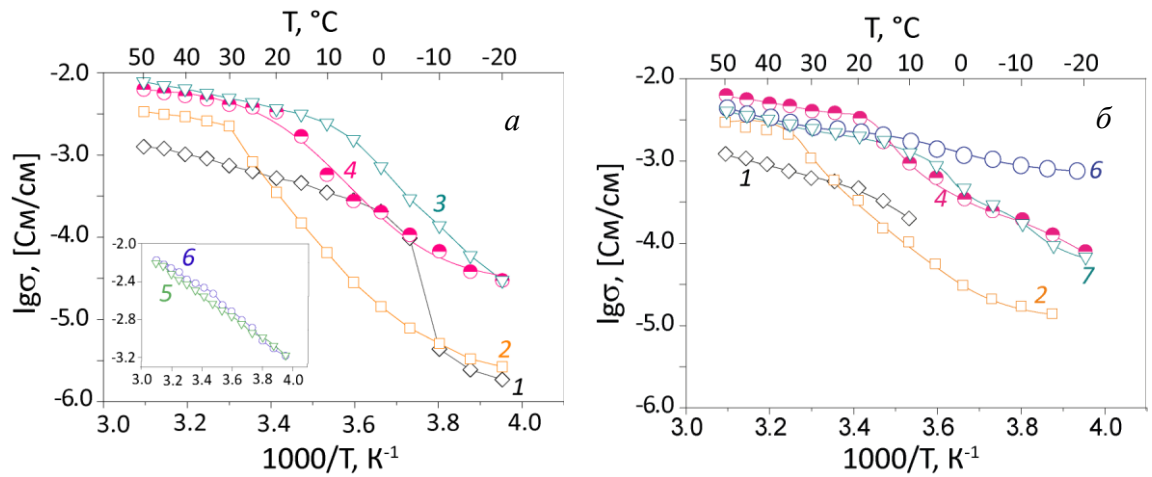


Рисунок 20. Температурные зависимости ионной проводимости мембран Nafion-therm- $\text{Na}^+$  (а), а также Nafion-therm- $\text{Li}^+$  (б) в смесях ЭК-ПК (1), ЭК-ДМЭ (2); ЭК-ДМА (3); ЭК-ДЭК-ДМА (4); ПК-ДМА-ТГФ (5), ЭК-ПК-ДМА-ТГФ (6) и ЭК-ДМК-ДМА (7).

При низких температурах наибольшими значениями проводимости характеризуются полимеры, содержащие смесь ЭК-ПК-ДМА-ТГФ (Рисунок 20-б(6)) ( $\sim 0.7$  и  $\sim 1.1$  мСм/см при  $-20^\circ\text{C}$  для мембраны Nafion-therm- $\text{Na}^+$  и Nafion-therm- $\text{Li}^+$ , соответственно). Для нее, как и для смеси ПК-ДМА-ТГФ, наблюдается линейная зависимость проводимости в интервале температур  $-20 \dots +50^\circ\text{C}$  в Аррениусовских координатах (Рисунок 20- б,в(5,6)), что означает постоянство состава и фаз раствора во внутрипоровом пространстве в данном интервале температур. Для других мембран на температурных зависимостях проводимости наблюдаются перегибы (Рисунок 20-(1-4)), что предполагает возможность фазовых переходов в исследованном интервале температур.

Полученные данные согласуются с анализом ДСК мембраны Nafion-therm- $\text{Na}^+$ . На термограммах мембран Nafion-therm- $\text{Na}^+$  (Рисунок 21а), с внедренными смесью ЭК-ДМЭ наблюдаются эндотермический пик при  $\sim 25^\circ\text{C}$  (Рисунок 21а– (2)). При этом на температурных зависимостях проводимости имеются перегибы при температурах  $\sim 25^\circ\text{C}$  (Рисунок 20– (2)). Наблюдаемые эндотермические пики, наиболее вероятно, связаны с

плавлением смесей растворителей. Эти температуры ниже температуры плавления чистого ЭК и выше таковой для чистого ДМЭ (Таблица 2). При этом других фазовых переходов в области более низких температур на термограммах Nafion-therm- $\text{Na}^+$ -ЭК-ДМЭ не зафиксировано.

Следует отметить, что по мнению Pineri et al. [237,238] для мембраны Nafion плавления воды в порах мембраны не происходит. Авторы полагают, что при охлаждении мембраны некоторые молекулы воды могут мигрировать на поверхность мембраны и кристаллизоваться на её поверхности. Однако влагосодержание мембраны Nafion ( $n(\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}) = 17$ ) более чем в 2 раза ниже, чем для мембраны MSC-65 ( $n(\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}) = 44$ ), описанной в работе [239]. Степень сольватации мембран, исследованных при низких температурах в данной работе, варьируется в пределах  $17 < n \leq 29$ . С учетом того, что молекулярные массы и объем используемых органических растворителей существенно больше, чем у воды, можно утверждать, что мы имеем дело с высокосольватированными мембранами, часть молекул растворителя в которых плавится при температуре его плавления, а другая часть постепенно переходит в более подвижное состояние при более низких температурах [239].

Широкий эндотермический пик с максимумом при  $79^\circ\text{C}$  для образца, выдержанного в смеси ЭК-ДМЭ (Рисунок 21а-(2)), соответствует испарению ДМЭ из пор мембраны, что соотносится с кривой потери массы (Рисунок 20-(2)).

В случае мембран Nafion-therm- $\text{Na}^+$  с интеркалированными смесями ЭК-ДМА и ЭК-ДЭК-ДМА на термограммах наблюдается эндотермический пик при  $16^\circ\text{C}$  и  $10^\circ\text{C}$ , соответственно (Рисунок 21а-(3,7)). Это соответствует плавлению части смесей растворителей и коррелирует с перегибом на температурных зависимостях проводимости ( $20^\circ\text{C}$ , Рисунок 20а-(3,7)). Для Nafion-therm- $\text{Na}^+$ -ЭК-ДМА наблюдается также эндотермический пик при  $\sim 40^\circ\text{C}$  (Рисунок 20-(3)). Это соответствует температуре стеклования смеси ЭК-ДМА [240]. В области высоких температур наблюдается начало широкого эндотермического пика, который соответствует испарению ДМА (Рисунок 21а-(3)). Об этом так же свидетельствует потеря массы образца по данным ТГА (Рисунок 21б-(3)). На кривой ДСК мембраны Nafion- $\text{Li}^+$ , сольватированной ЭК-ДМК-ДМА, наблюдается 2 эндотермических пика с началом при  $-57^\circ\text{C}$  и  $-5^\circ\text{C}$  (Рисунок 21а-(4)), которые по данным [240] соответствуют температурам стеклования смеси и полному плавлению смеси растворителей.

На термограмме мембраны Nafion-therm- $\text{Na}^+$ -ЭК-ПК присутствует два широких эндотермических пика при температуре  $-2^\circ\text{C}$  и  $+8^\circ\text{C}$  (Рисунок 21а-(1)), соответствующие плавлению смеси ЭК-ПК, что совпадает с резким изменением проводимости этой

мембраны (Рисунок 20а–(1)). Наблюдаемый эндотермический пик при  $-109^{\circ}\text{C}$  соответствует температуре стеклования, а широкий экзотермический пик при температуре  $\sim -66^{\circ}\text{C}$  – кристаллизации смеси ЭК-ПК, переохлажденной ниже температуры стеклования 175. Подобный эффект описан и для мембраны Nafion в литиевой форме, в порах которой сорбирован диметилсульфоксид [193].

Наблюдаемый на термограмме мембраны Nafion-therm- $\text{Na}^+$ -ПК-ДМА-ТГФ эндотермический пик с при  $\sim 110^{\circ}\text{C}$  (Рисунок 21а–(5)) соответствует температуре стеклования смеси ПК-ДМА-ТГФ. Широкий эндотермический пик при  $\sim 110^{\circ}\text{C}$  характеризует испарение ДМА и ТГФ (Рисунок 21а–(5)). Таким образом, мембрана Nafion-therm- $\text{Na}^+$ -ПК-ДМА-ТГФ характеризуется отсутствием фазовых переходов в широком интервале температур и высокими значениями проводимости в области низких температур. Аналогичную зависимость предполагается наблюдать и для полимеров, содержащих четырехкомпонентную смесь ЭК-ПК-ДМА-ТГФ.

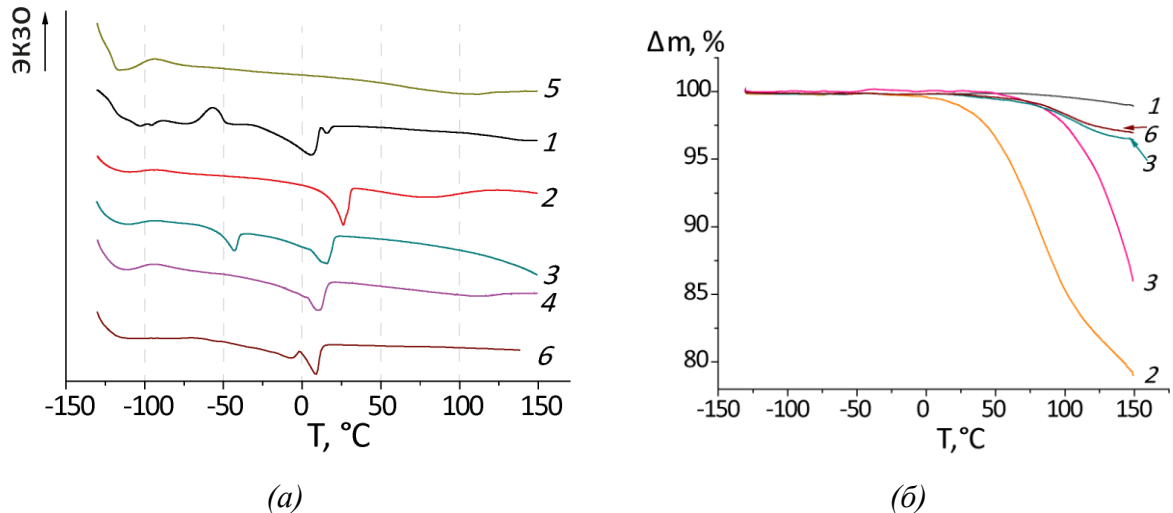


Рисунок 21. Кривые ДСК (а) и кривые потери массы (б) образцов Nafion-therm- $\text{Na}^+$ , выдержанных в смесях ЭК-ПК (1), ЭК-ДМЭ (2); ЭК-ДМА (3); ЭК-ДЭК-ДМА (4); ПК-ДМА-ТГФ (5), ЭК-ДМК-ДМА (6).

### 3.2. Мембраны на основе PS+PMP

Одними из наиболее распространенных и доступных катионообменных мембран являются полимеры на основе сульфированного полистирола [195,224,241–243]. Так, нами были исследованы мембраны на основе сульфированного полистирола, привитого на полиметилпентен (PS+PMP). С увеличением степени прививки (СП) исследуемых мембран с 41% до 78% ИОЕ возрастает от 1.8 до 2.4 ммоль/г (Таблица 4). В процессе сульфирования ароматических соединений хлорсульфоновой кислотой возможно образование сульфоновых мостиков между соседними фенильными кольцами согласно Рисунок 22 [244].

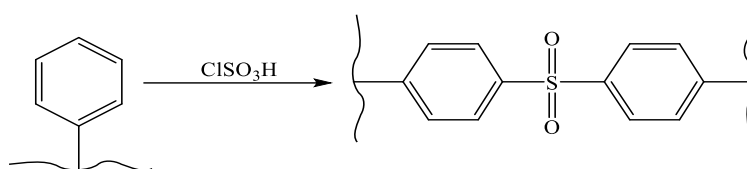


Рисунок 22. Образование сульфоновых мостиков при сульфировании.

Удельное содержание сульфоновых мостиков  $n_{\text{уд.}}(\text{SO}_2)$  исследуемых полимеров представлено в Таблица 5. При сульфировании полимера на основе полиметилпентена количество сшивок сульфоновыми мостиками возрастает с увеличением СП полистирола. Так, при увеличении СП от 41 до 79 масс.% удельное количество сульфоновых мостиков  $\text{SO}_2$  увеличивается от 0.4 ммоль/г до 0.8 ммоль/г, рассчитанное на 1 г сухой мембраны в  $\text{H}^+$  форме.

При помещении сухой мембраны в жидкость происходит сорбция растворителя мембраной. Можно выделить общую тенденцию к увеличению содержания в сольватированной мембране органического растворителя с увеличением СП (Таблица 4). Далее мембраны обозначены как I и II.

Таблица 4. Степень прививки, ионообменная емкость и степень сольватации исследованных мембран.

	СП, масс. %	ИОЕ, ммоль/г	$n_{\text{уд.}}(\text{SO}_2)$ , ммоль/г	Степень сольватации			
				ДМСО	ДМФА	ДМСО- ДМЭ	ДМФА- ДМЭ
I	41	1.8	0.4	$7.8 \pm 0.3$	$4.8 \pm 0.2$	$4.4 \pm 0.1$	$2.0 \pm 0.1$
II	78	2.4	0.8	$8.8 \pm 0.1$	$5.4 \pm 0.1$	$4.5 \pm 0.1$	$2.5 \pm 0.1$

Для исследованных мембран наблюдается четкая зависимость степени сольватации от природы внедренного растворителя. Степень сольватации мембран увеличивается в следующем ряду: ДМФА-ДМЭ < ДМСО-ДМЭ < ДМФА < ДМСО (Таблица 4, Рисунок 23). Наибольшая проводимость мембран, содержащих ДМСО, объясняется его высокой сольватирующей способностью [245,246], обусловленной большим дипольным моментом. Достаточно высокой степенью сольватации характеризуются и мембраны с ДМФА. Добавление к этим растворителям ДМЭ для снижения вязкости и температуры кристаллизации растворителя приводит к уменьшению степени сольватации. Так, степень сольватации полимера I при переходе от ДМСО к смеси ДМСО-ДМЭ уменьшается с  $n=7.8$  до  $n=4.4$ , а при переходе от ДМФА к смеси ДМФА-ДМЭ - с  $n=4.8$  до  $n=2.0$  (Таблица 4).

На Рисунок 23 представлены значения проводимости исследуемых мембран при  $30^\circ\text{C}$  в зависимости от степени сольватации.

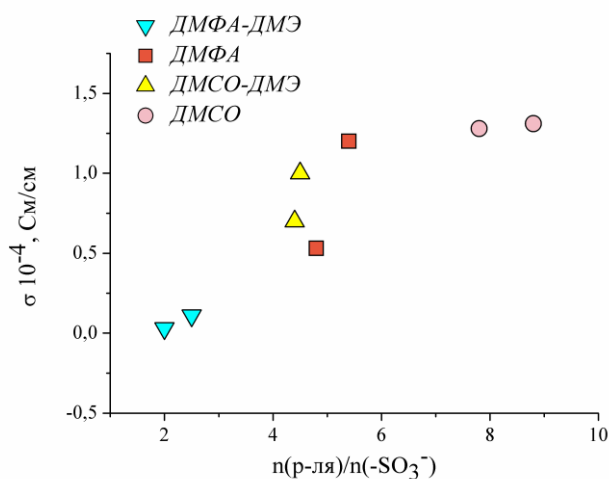


Рисунок 23. Зависимость ионной проводимости (при 30°C) от степени сольватации исследуемых образцов PS+PMP, выдержанных в различных растворителях.

В общем случае ионная проводимость исследованных полимеров увеличивается с увеличением степени сольватации, т.е. при переходе от мембран, содержащих ДМФА-ДМЭ, к мембранам, содержащим ДМСО. С ростом сольватации от 2.0 до 8.8 ионная проводимость мембран ( $\sigma$ ) возрастает от  $3 \cdot 10^{-6}$  См/см до  $1.31 \cdot 10^{-4}$  См/см (при 30°C). В случае мембран с одинаковой ИОЕ концентрация носителей заряда в сольватированной мембране определяется концентрацией функциональных групп, которая в процессе сорбции растворителя только понижается. Эффект увеличения проводимости с увеличением содержания растворителя в порах определяется повышением размера пор и каналов мембраны, и, соответственно, подвижности носителей заряда.

Среди исследованных полимеров с различной степенью прививки СП, содержащих одинаковые растворители, более высокой проводимостью характеризуется мембрана с большей СП. Это объясняется большей концентрацией носителей заряда. С ростом степени сольватации доля ионов лития, координированных молекулами растворителя, увеличивается, что соответствует более высокой степени диссоциации функциональных групп и приводит к увеличению подвижности лития. Подобные закономерности отмечены в работах [229,234,247] для перфторированных сульфокатионитных и карбоксильных мембран в литиевой форме. При увеличении степени сольватации количество контактных ионных пар противоион-ионогенная группа в мембранах уменьшается, а число разделенных ионных пар растет.

Одной из наиболее важных характеристик электролита является постоянство фазового состава в широком интервале температур. Линейный участок температурной зависимости проводимости в координатах  $\log \sigma - 1000/T$  означает отсутствие фазовых переходов исследуемых образцов в рассматриваемой температурной области. Ввиду того, что исследуемые образцы содержат две фазы, жидкость и твердый полимер, они могут

иметь фазовые переходы, характерные для обеих фаз. Для полимера это температуры стеклования и плавления, находящиеся выше исследуемых температур, а для жидкости-температуры кристаллизации и кипения, которые могут находиться в исследуемом температурном диапазоне.

Отклонение температурной зависимости проводимости от линейной наблюдается для мембран, содержащих ДМСО (Рисунок 24а,б). Так, для мембран, содержащих индивидуальный ДМСО, наблюдаются перегибы при  $\sim 15^{\circ}\text{C}$ , что связано с постепенным плавлением ДМСО в мембране. Добавление к ДМСО равного объема ДМЭ понижает температуру кристаллизации жидкости, о чем свидетельствует линейная температурная зависимость ионной проводимости в интервале температур  $-20 - \sim 35^{\circ}\text{C}$  (Рисунок 24б). Выше  $\sim 35^{\circ}\text{C}$  происходит испарение легколетучего ДМЭ из пор мембраны, что приводит к отклонению температурных зависимостей проводимости от линейных.

Для мембран, содержащих ДМФА, характеризующийся низкой температурой плавления и высокой температурой кипения, наблюдается линейная зависимость логарифма ионной проводимости от температуры в исследованном интервале температур (Рисунок 24в,г). Проводимость мембран, содержащих индивидуальный ДМФА, сохраняет относительно высокие значения при отрицательных температурах ( $\sigma = 9 \cdot 10^{-6}$  См/см при  $-20^{\circ}\text{C}$  для мембраны II).

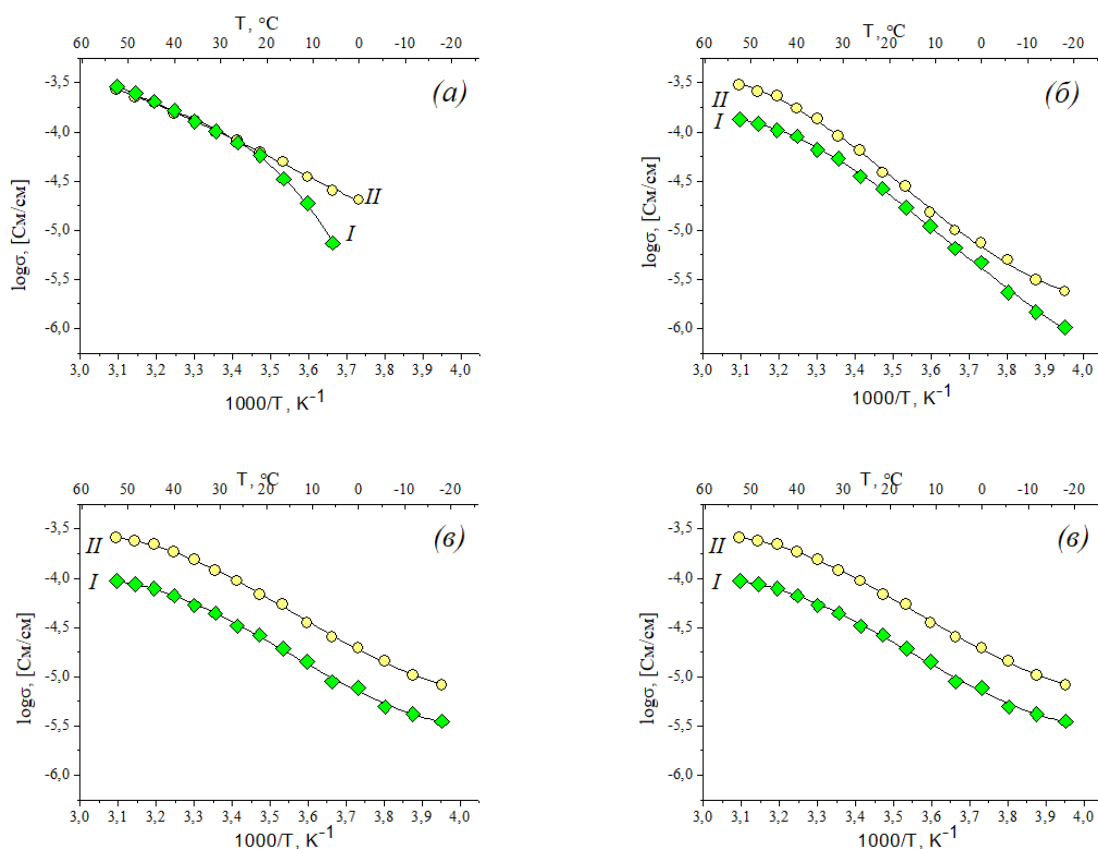


Рисунок 24. Температурные зависимости ионной проводимости мембран I и II, выдержанных в ДМСО (а), ДМСО-ДМЭ (б), ДМФА (в) и ДМФА-ДМЭ (г).

### 3.3. Мембраны на основе SSEBS

Основным недостатком мембран на основе сульфированного полистирола является низкая ионная проводимость в сухом или сольватированном органическими растворителями состояниях, что обусловлено высокой степенью кристалличности [149,243]. Увеличения ионной проводимости можно добиться, например, за счет повышения степени сольватации, увеличения концентрации функциональных групп в мембране, изменения природы функциональных групп или же применения комбинации этих подходов. Так, например, замена сульфогруппы на сульфилимидную может привести к увеличению ионной проводимости мембраны на 1-2 порядка [77,149]. По данным [149] это обусловлено увеличением степени диссоциации функциональных групп и аморфизации полимера. О более высокой степени диссоциации сульфонилимидной функциональной группы по сравнению с традиционной для катион-проводящих полимеров сульфогруппой косвенно свидетельствует, например, применение функционализированного различными сульфонилимидными группами полистирола в качестве кислоты Бренстеда [183–186]. Оценить степень делокализации отрицательного заряда и эффективность введения различных заместителей можно сравнивая их кислотность. Так, например, согласно “calculating using Advanced Chemistry Development” (ACD/Labs) Software V.11.02



кислотность  $\text{PhSO}_2\text{NHSO}_2\text{X}$  увеличивается в ряду  $\text{X}=\text{Ph}<\text{F}<\text{C}_4\text{F}_9<\text{CF}_3$  и превосходит кислотность  $\text{PhSO}_3\text{H}$ . Несмотря на большое разнообразие заместителей, способных увеличивать кислотность функциональной группы, в литературе описано лишь несколько полимеров на основе полистирола, содержащих фтор-, трифторметан-, фенил-, а также нафтафторбутансульфонилимидную группу [163,176,179,180,184,186,195,248]. На основании этого мы попробовали получить мембраны на основе блок-сополимера поли(стирол-этилен-бутилен) (SEBS) и функциональных сульфо- и сульфонилимидных групп состава  $[-\text{SO}_2\text{NSO}_2-\text{X}]\text{Li}$ , где  $\text{X} = -\text{CF}_3, -\text{CCl}_3, -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  и  $-\text{p-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ . SEBS был выбран в качестве полимерной матрицы как один из наиболее доступных блок-сополимеров на основе полистирола, характеризующийся низкой степенью кристалличности.

### 3.3.1. Получение. Удельное содержание функциональных групп

При реакции сульфирования производных бензола хлорсульфоновой кислотой образуются 2 основных продукта: производные, содержащие сульфо-группу  $\text{R-SO}_3^-$  и хлорсульфонильную группу  $\text{R-SO}_2\text{Cl}$ . Для получения мембраны SSEBS реакция сульфирования прекращается при добавлении метанола в реакционную смесь, при этом происходит замена  $\text{R-SO}_2\text{Cl}$  группы на  $\text{R-SO}_3\text{CH}_3$ , которая при последующем гидролизе в кислой или щелочной среде переходит в сульфо-группу  $\text{SO}_3^-$  (Рисунок 7). Мембраны, полученные таким способом, содержат 2.1 ммоль  $\text{R-SO}_3^-$  групп на 1 г сухой мембраны.

Для получения прекурсора для реакции Гинзберга ( $\text{SSEBS-NH}_2$ ) плёнку SEBS после сульфирования, содержащую  $\text{R-SO}_2\text{Cl}$  и небольшое количество  $\text{R-SO}_3\text{H}$  групп, быстро перенесли в охлажденный до  $+4^\circ\text{C}$  водный раствор аммиака. Помимо того, что такая плёнка может изначально содержать небольшое количество сульфо-групп, в процессе аминирования в водном растворе аммиака часть  $\text{R-SO}_2\text{Cl}$  фрагментов взаимодействует с водой. В результате этих процессов, согласно кислотно-основному титрованию, мембрана SSEBS- $\text{NH}_2$  содержит 0.6 ммоль/г  $\text{R-SO}_3\text{H}$  групп и 1.4 ммоль/г целевых  $\text{R-SO}_2\text{NH}_2$ , которые в дальнейшем вступают в реакцию Гинзберга.

Для реакции Гинзберга на примере наиболее доступного из используемых реагентов бензолсульфонил хлорида были найдены оптимальные концентрации и эквивалентные избытки, необходимые для полного превращения  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  группы в сульфонилимидные функциональные группы  $[\text{R-SO}_2\text{NSO}_2-\text{X}]$ . Так, 1.5М является минимальной концентрацией сульфонил хлорида в смеси, а минимальными избытками сульфонил хлорида и триэтиламина по отношению к количеству  $\text{R-SO}_2\text{NH}_2$  групп мембраны являются 10 и 3 эквивалента, соответственно.

Важно отметить, что по данной реакции невозможно получить полимер, содержащий метансульфонилимидную группу ( $X=-CH_3$ ) ввиду протекания реакции элиминирования HCl для метансульфонил хлорида в присутствии триэтиламина в качестве основания, приводящее к ряду преимущественно протекающих побочных реакций [249].

ИОЕ полученных мембран, определенные титриметрическим методом, представлены в Таблица 5.

Таблица 5. Значения ИОЕ мембран SSEBS-X.

-X	-CF <sub>3</sub>	-CCl <sub>3</sub>	-Ph	-p-CF <sub>3</sub> Ph	-p-NO <sub>2</sub> Ph
ИОЕ, ммоль/г	1.68	1.58	1.58	1.54	1.58

### 3.3.2. Характеризация структуры

Образование R-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> и сульфонилимидных групп по реакции Гинзберга было подтверждено с помощью элементного CHNS анализа. Найденные мольные отношения n(S)/n(N) близки к теоретически рассчитанным данными исходя из титриметрически определённых значений количества остаточных R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> и R-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> групп после реакции аминирования. Полученные данные представлены в Таблица 6.

Таблица 6. Теоретическое и экспериментальное мольное соотношение n(S)/n(N).

Мембрана	SSEBS-NH <sub>2</sub>	SSEBS-CF <sub>3</sub>	SSEBS-CCl <sub>3</sub>	SSEBS-Ph	SSEBS-CF <sub>3</sub> Ph	SSEBS-NO <sub>2</sub> Ph
n(S)/n(N) <sub>теор</sub>	1.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1	1.2:1
n(S)/n(N) <sub>эксп</sub>	1.5:1	2.7:1	2.3:1	2.2:1	2.6:1	1.2:1

На Рисунок 25 представлены ИК спектры исходного полимера SEBS, полимера SSEBS-NH<sub>2</sub> и сульфированной мембраны SSEBS в Li<sup>+</sup> форме. При сульфировании наблюдается появление интенсивных пиков в интервале частот 1250 – 800 см<sup>-1</sup>, соответствующих валентным колебаниям сульфо-групп R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> и сульфоновых мостиков >SO<sub>2</sub> [250].

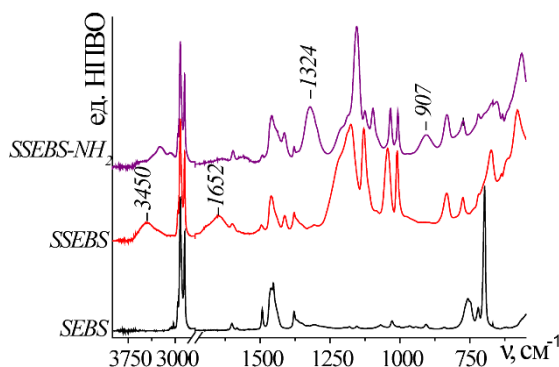


Рисунок 25. ИК-спектры мембраны SSEBS в Li<sup>+</sup> форме, полимера SEBS и SSEBS-NH<sub>2</sub>.

При переходе от мембраны SSEBS к аминированной мембране SSEBS-NH<sub>2</sub> происходит значительное изменение формы пиков в диапазоне 3750 – 3000 см<sup>-1</sup> за счет появления

колебаний  $\nu(\text{N-H})$  в этом диапазоне. Кроме того наблюдается появление колебания  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  для  $\text{ArSO}_2\text{NH}_2$  и  $\nu(\text{N-S})$ , характеризующиеся неинтенсивными пиками при 1324 и 907  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно [251]. При функционализации мембраны SSEBS- $\text{NH}_2$  сульфонилимидами наблюдается смещение частот колебаний  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  и  $\nu(\text{N-S})$  в область более низких частот (Рисунок 26).

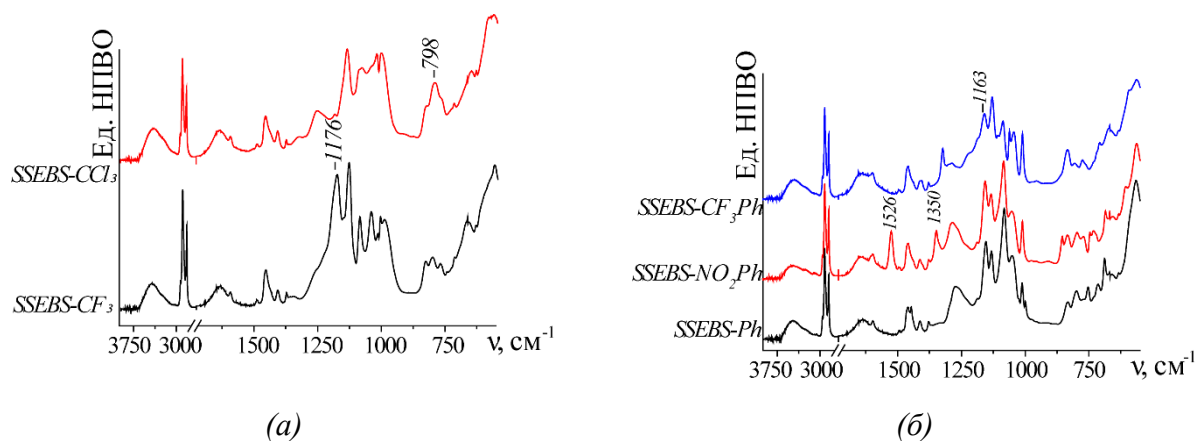


Рисунок 26. ИК-спектры полимеров, содержащих  $-\text{[SO}_2\text{NSO}_2\text{-X]Li}$  группы, где  $X=\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$  (а) и  $\text{Ph}$ ,  $n\text{-NO}_2\text{Ph}$ ,  $n\text{-CF}_3\text{Ph}$  (б).

Кроме того для некоторых мембран наблюдается появление характерных частот, таких как  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$  при 1176 или 1163  $\text{cm}^{-1}$  для полимеров SSEBS- $\text{CF}_3$  и SSEBS- $\text{CF}_3\text{Ph}$ , соответственно (Рисунок 26);  $\nu(\text{C-Cl})$  при 798  $\text{cm}^{-1}$  для SSEBS- $\text{CCl}_3$  (Рисунок 26а) или  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  при 1350 и 1526  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно, для SSEBS- $\text{NO}_2\text{Ph}$  (Рисунок 26б).

На Рисунок 27 представлена ароматическая область спектров ЯМР  $^1\text{H}$  мембран с функциональными сульфогруппами (SSEBS) и фенилсульфонилимидными группами (SSEBS- $\text{Ph}$ ). Мембраны показывают широкий пик при 10 – 7 м.д., обусловленный протонами, связанными с ароматическими кольцами. Замена сульфогрупп на сульфонилимидные группы приводит к увеличению интенсивности этого пика за счет более высокой концентрации фенильных колец и более высокой концентрации протонов, соответственно. Также пик, соответствующий мембранам SSEBS- $\text{Ph}$ , сместился в область слабого поля. Это связано с более высоким отрицательным мезомерным эффектом сульфонилимидных групп.

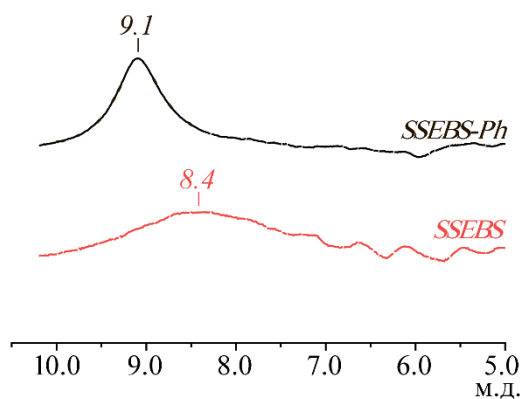


Рисунок 27. Спектры твердотельного  $^1\text{H}$  ЯМР мембран SSEBS-Ph и SSEBS.

Все мембраны, содержащие функциональные группы, содержат небольшое количество воды, подтверждающееся наличием интенсивных широких пиков с максимумом при  $3450\text{ см}^{-1}$ , а также пики при  $1650\text{ см}^{-1}$  (Рисунок 25, Рисунок 26), соответствующие валентным колебаниям  $\nu(\text{O-H})$  и деформационным  $\delta(\text{H-O-H})$ , соответственно, что говорит о присутствии влаги в мембране. Высокая степень гидратации наиболее вероятно связана с сорбцией воды мембраной из атмосферы во время эксперимента. Согласно данным ТГА с масс-спектрометрией в интервале температур  $25 - 200^\circ\text{C}$  происходит потеря воды мембранами [250]. Потеря массы происходит в широком интервале температур  $70 - 200^\circ\text{C}$  со средним максимумом при  $120^\circ\text{C}$  (Рисунок 28).

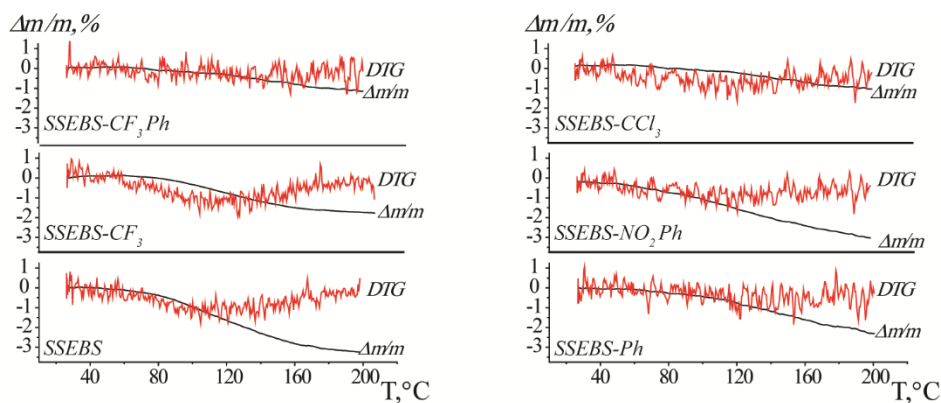


Рисунок 28. Кривые потери массы и дифференциальные кривые потери массы (DTG) мембран.

Содержание воды в мембранах после выдерживания в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , рассчитанное исходя из данных ТГА, не превышает 3.2%. При выдерживании в органических растворителях пики, соответствующие колебаниям фрагментов  $\text{H}_2\text{O}$ , исчезают (Рисунок 29), что свидетельствует о том, что полученные полимерные электролиты являются безводными.

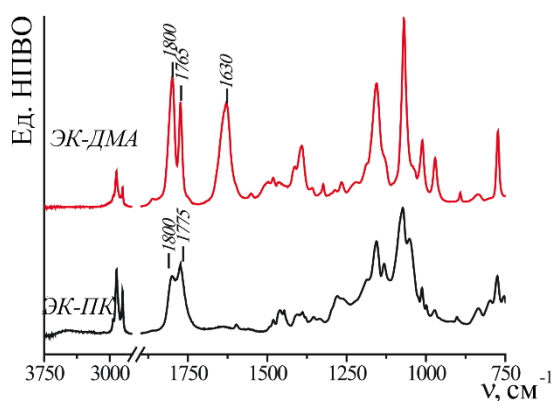


Рисунок 29. ИК спектры мембраны SSEBS-Ph, сольватированной ЭК-ПК и ЭК-ДМА (смеси указаны на рисунке).

На кривых ДСК всех исследуемых полимеров наблюдается ряд экзо- и эндотермических пиков (Рисунок 30). Широкий эндотермический пик в высоких температурах с максимумом +85...+100 °С соответствует испарению воды из мембраны, что согласуется с потерей массы по данным ТГА (Рисунок 28).

Согласно данным статьи [252], авторы которой исследовали ДСК несulfированной пленки SEBS, температура стеклования и плавления поли(этилен-бутилен) составляющей полимера составляет -59 и +17°C, соответственно. В соответствии с этим переход при -58.7...-61.4°C на кривых ДСК исследуемых полимеров соответствует стеклованию поли(этилен-бутилен) фрагментов мембран, а небольшой экзотермический пик со средним максимумом при +28.6 - +29.3°C – их плавлению (Рисунок 30). Низкие температуры стеклования полимеров свидетельствуют о низкой степени кристалличности исследуемых полимеров, а сходство температур стеклования и плавления всех мембран указывает на отсутствие зависимости этих значений от типа и содержания гидрофильной части полимера. Схожие формы кривых ДСК, соответствующие стеклованию частей полимеров, также были получены для сополимера (4-полистиролсульфонил) (трифторметансульфонилимида) и метоксиполиэтиленгликоль акрилата [179], а также для сополимеров этилена с бутеном [253].

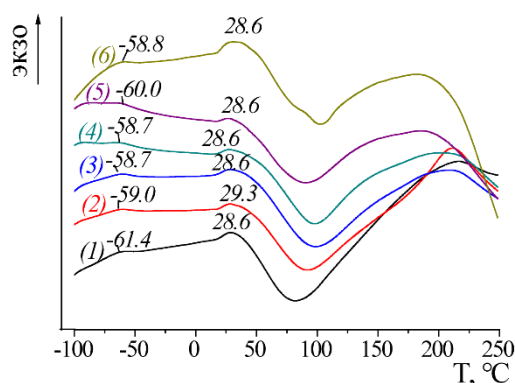


Рисунок 30. Кривые ДСК мембран SSEBS-X, где X=CF<sub>3</sub> (1), CCl<sub>3</sub> (2), Ph (3), CF<sub>3</sub>Ph (4), NO<sub>2</sub>Ph (5), а также мембраны SSEBS (6). На рисунке указаны температуры стеклования и плавления соответствующих полимеров (°C).

Схожесть степени кристалличности подтверждается и данными РФА. На рентгенограммах всех полученных полимеров присутствует лишь гало при  $2\theta=10-25^\circ$ , что свидетельствует о сравнимо низкой степени кристалличности исследуемых полимеров и преобладании в них аморфной фазы (Рисунок 31).

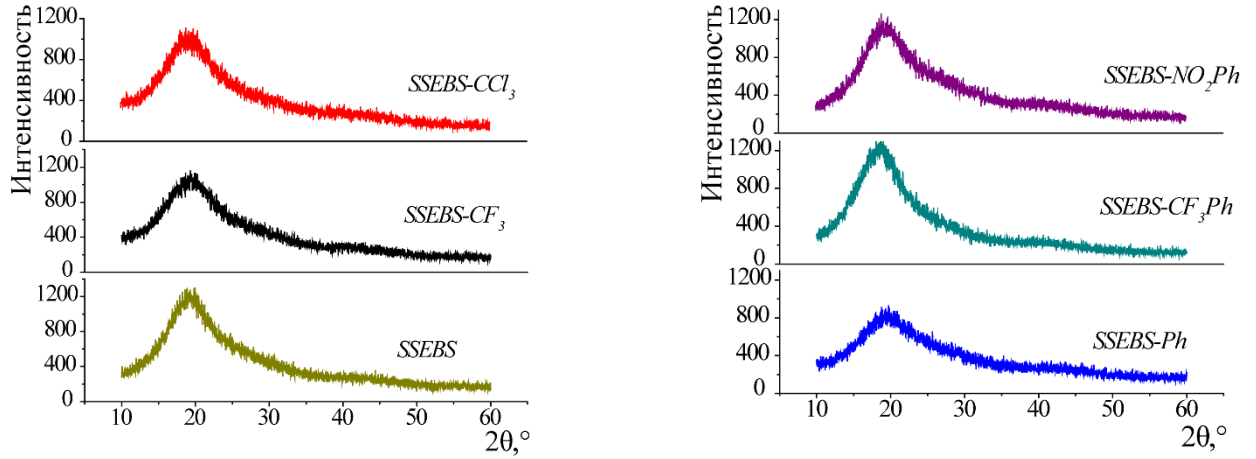


Рисунок 31. Рентгенограммы полученных мембран SSEBS-X, где  $X=CF_3$ ,  $CCl_3$ , Ph,  $CF_3Ph$ ,  $NO_2Ph$ , а также мембраны SSEBS (указаны на рисунке).

Результаты СЭМ анализа полученных образцов показаны на примере мембран SSEBS и SSEBS-Ph в  $Na^+$  форме (Рисунок 32). Согласно энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии поперечного сечения, распределение серы, натрия и углерода равномерно для обеих мембран (Рисунок 32в,г).

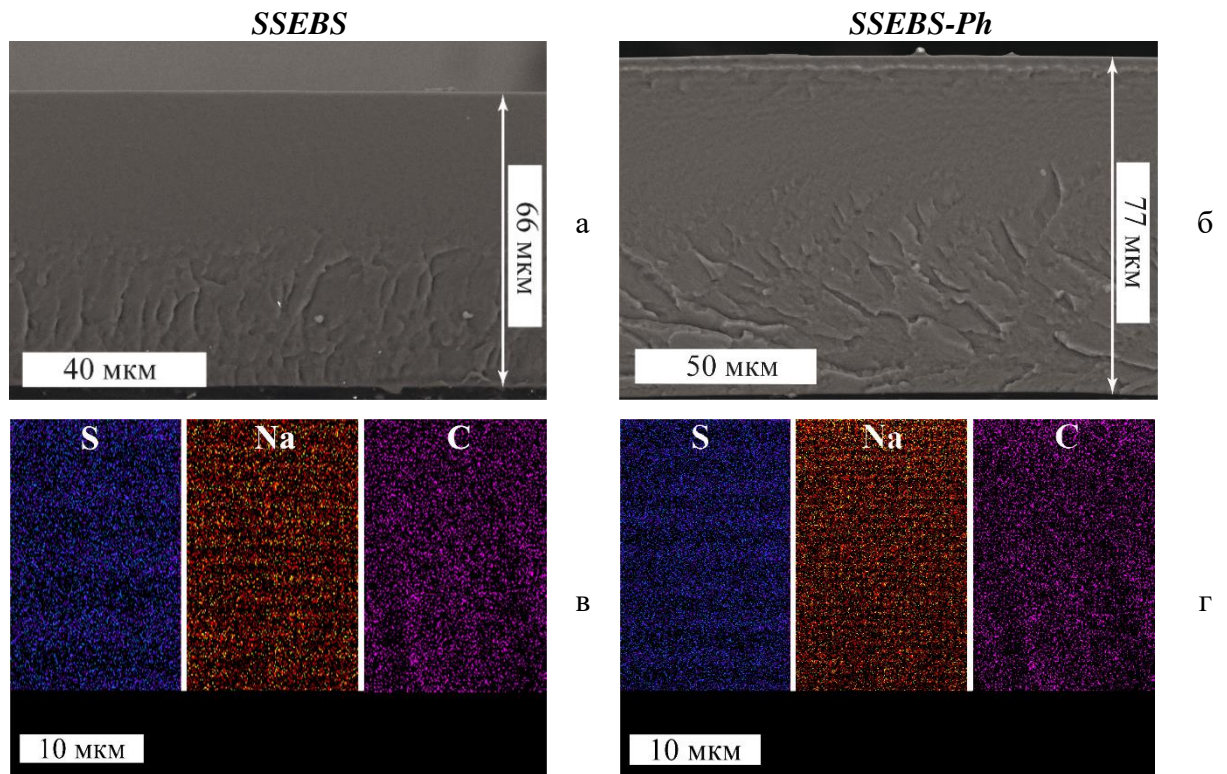


Рисунок 32. Микрофотографии поперечных сечений (а,б) и распределение серы, натрия, углерода на поперечном сечении (в,г) мембран SSEBS (а,в) и SSEBS-Ph (б,г).

На Рисунок 33 показаны типичные кривые напряжение-деформация при испытаниях на растяжение мембран SSEBS и SSEBS-Ph в сухом и пластифицированном виде. Линейный участок при малых деформациях соответствует области упругих обратимых деформаций, а наклон этой линии соответствует модулю Юнга [254]. Сухие пленки характеризуются высокими значениями модуля Юнга, которые составляют 145 и 171 МПа для мембран SSEBS и SSEBS-Ph, соответственно (Рисунок 33а). Средние значения напряжения на разрыве составляют 22 МПа для SSEBS и 34 МПа для SSEBS-Ph.

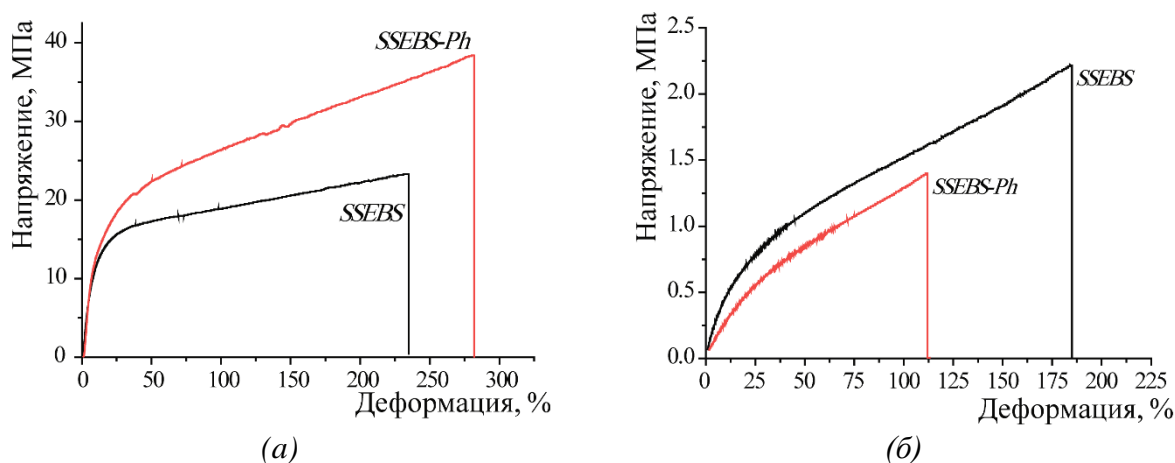


Рисунок 33. Кривые напряжение-деформация SSEBS и SSEBS-Ph в форме  $Li^+$  в сухом (а) и пластифицированном (б) виде.

Механические свойства ионообменных мембран сильно зависят от поглощения растворителя, температуры, а также от экспериментальных параметров, особенно скорости деформации [254–256]. Пластификация мембран приводит к снижению механической прочности. А именно, Добавление пластификаторов в полимерную матрицу значительно снижает модуль Юнга, напряжение и деформацию на разрыве: модуль Юнга составляет  $4.3 \pm 0.9$  и  $2.4 \pm 0.5$  МПа для пластифицированных смесью ЭК-ДМА SSEBS и SSEBS-Ph, соответственно. Полученные значения напряжения на разрыве составляют  $3.6 \pm 0.5$  и  $1.3 \pm 0.3$  МПа для пластифицированного SSEBS и SSEBS-Ph, соответственно. Показано, что предел вынужденной эластичности, соответствующий напряжению перехода упругой в пластическую деформацию, после пластификации мембран снижается. Так, он уменьшается с 16 МПа до 1 МПа для SSEBS и с 21 до 1 МПа для SSEBS-Ph. Следует отметить, что снижение механической прочности после пластификации мембран SSEBS-Ph происходит в большей степени. Это связано с более высокой степенью сольватации мембраны с сульфонилимидными группами, которая в 4 раза выше, чем для мембраны с сульфогруппами.

Вместо малых значений модуля Юнга и напряжения разрыва пластифицированных мембран, они имеют высокие значения удлинения при разрыве, что соответствует высокой

эластичности полимера, которая является полезным свойством при изготовлении аккумуляторов [257].

### 3.3.3. Сольватация и ионная проводимость

При помещении мембран в растворители происходит их сорбция мембраной. При этом на ИК наблюдаются пики, характерные для данных растворителей. Так, например, можно наблюдать колебания  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , соответствующие ЭК и ПК в диапазоне частот 1770 – 1790  $\text{cm}^{-1}$  или ДМА при 1630  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно (Рисунок 29).

Как было показано в предыдущих разделах, ионная проводимость полиэлектролитов напрямую зависит от содержания растворителя в порах. Сольватация мембран распространенной в ЛИА смесью органических растворителей ЭК-ПК не является эффективной ввиду низкой сольватирующей способности органических карбонатов, а также высокой вязкости смеси [173]. Так, степень сольватации мембран данной смесью не превышает 1.7 молекул растворителя на функциональную группу, а значения  $\text{Li}^+$  проводимости –  $2 \cdot 10^{-3}$  мСм/см при 25°C, что недостаточно для эффективного применения в качестве электролита в аккумуляторах. Использование амидсодержащих растворителей, приводит к резкому увеличению ионной проводимости мембран на основе сульфонилимидной группы благодаря специфическим взаимодействиям, обуславливающим их высокую сольватирующую способность. Так, при переходе к смеси ЭК-ДМА сольватация и  $\text{Li}^+$  проводимость при 25°C мембран SSEBS- $\text{CF}_3$  возрастает до 14.1 и 1.1 мСм/см, соответственно.

На Рисунок 34а представлена зависимость ионной проводимости от степени сольватации исследуемых мембран, содержащих смесь ЭК-ДМА. Так, минимальной степенью сольватации (1.9 молекул растворителя на сульфогруппу мембраны) и проводимостью (0.1 мСм/см при 25°C) характеризуется мембрана SSEBS, содержащая только сульфогруппу (Рисунок 34а), а максимальные значения получены для полимера SSEBS- $\text{CF}_3$ , содержащего трифторметансульфонилимидную функциональную группу (14.1 молекул растворителя на 1 функциональную группу и 1.1 мСм/см при температуре 25°C). Ионная проводимость и сольватация электролитов в  $\text{Na}^+$  форме ниже, чем в  $\text{Li}^+$ . Максимальные значения ионной проводимости для мембран в  $\text{Na}^+$  форме получены для мембраны на основе трифторсульфонилимидной группы, содержащей смесь ЭК-ДМА, и составили 0.3 мСм/см при степени сольватации 5.



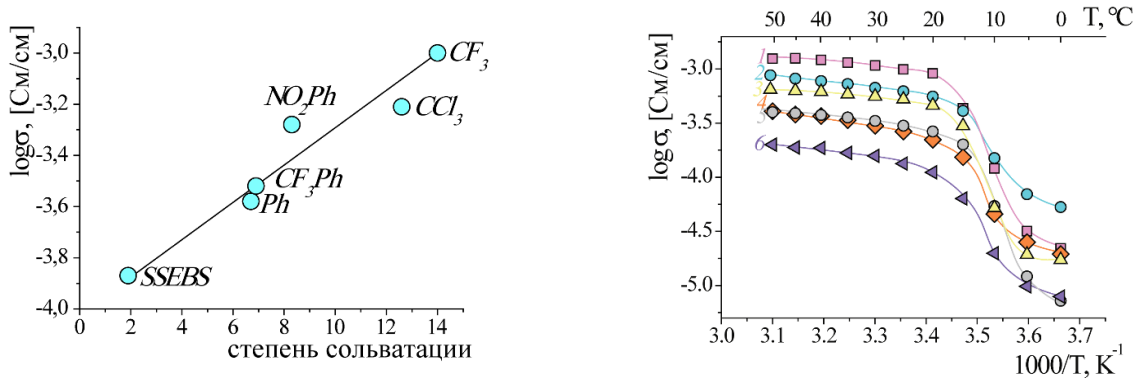


Рисунок 34. (а) степень сольватации и ионная проводимость при 25°C мембран SSEBS и SSEBS-X (X указан на рисунке), а также мембраны SSEBS в Li<sup>+</sup> форме, (б) температурные зависимости ионной проводимости мембран SSEBS-X, где X=CF<sub>3</sub> (1), CCl<sub>3</sub> (2), NO<sub>2</sub>Ph (3), CF<sub>3</sub>Ph (4), Ph (5) и мембраны SSEBS (6).

Согласно расчетам с использованием *Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V.11.02* кислотность PhSO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>X групп уменьшается в ряду X=CF<sub>3</sub>>CCl<sub>3</sub>>p-CF<sub>3</sub>Ph>Ph, а замыкает ряд сульфо-группа, характеризующаяся минимальной кислотностью. Такая согласованность ионной проводимости с расчетными значениями кислотности отмечается и в работе [149] и согласуется с полученными в настоящей работе данными. По всей видимости лучшая делокализация отрицательного заряда на анионе обеспечивает высокую степень диссоциации и как следствие сольватацию и ионную проводимость. На эту последовательность не влияет наличие значительного количества функциональных сульфогрупп во всех мембранах. Интересно также заметить, что несмотря на сравнимые значения кислотности PhSO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>Ph и PhSO<sub>3</sub>H (-1.1±0.4 и -0.6±0.5, соответственно), разница в ионной проводимости и сольватации мембран, содержащих эти функциональные группы, высока. Так, ионная проводимость SSEBS-Ph превосходит проводимость SSEBS в 3 раза и составляет 0.3 мСм/см при степени сольватации 6.7 молекул растворителя на функциональную группу мембраны. Такой резкий рост ионной проводимости связан со специфическими взаимодействиями ДМА-составляющей растворителя с сульфонилидидной функциональной группой, за счет чего увеличивается степень сольватации и, соответственно, ионная проводимость полимера с фенилсульфонилидидной группой.

Для всех исследуемых образцов наблюдается перегиб на температурной зависимости примерно при +20°C (Рисунок 34б). Это связано с плавлением части растворителей во внутриспоровом пространстве. Схожие данные были получены для мембраны Nafion, содержащей смесь ЭК-ДМА. По данным ДСК пластифицированных мембран наблюдался эндотермический пик с максимумом при 15°C, соответствующий плавлению растворителя, не связанного с катионами (Рисунок 21).

Для оценки сольватирующей способности мембраны SSEBS-Ph и SSEBS-CH<sub>3</sub>Ph были

насыщены различными индивидуальными растворителями, а также двухкомпонентными смесями растворителей. Поскольку составляющие смеси имеют различные физические свойства, такие как дипольный момент, плотность заряда, размер, диэлектрическая проницаемость, вязкость и др., их сольватирующая способность мембран также будет различна. Объемное отношение растворителей в мембране, а также оценка сольватирующей способности используемых растворителей была проведена с использованием ИК спектроскопии, а также данных по степени сольватации мембран индивидуальными растворителями.

Для этого предварительно были определены характерные для каждого растворителя полосы колебаний. Обязательным условием было отсутствие колебаний в этой области от другого компонента растворителя, а также от мембраны. Обзорные спектры индивидуальных растворителей представлены на Рисунок 35. Ввиду высокой температуры плавления ЭК, которая выше комнатной, для съемки ИК спектра ЭК он был предварительно нагрет до  $+40^{\circ}\text{C}$ . Анализ спектров смесей, содержащих ДМСО, не производился ввиду перекрытия характеристичных полос ДМСО с полосами колебаний сульфо и сульфонилимидных групп мембраны.

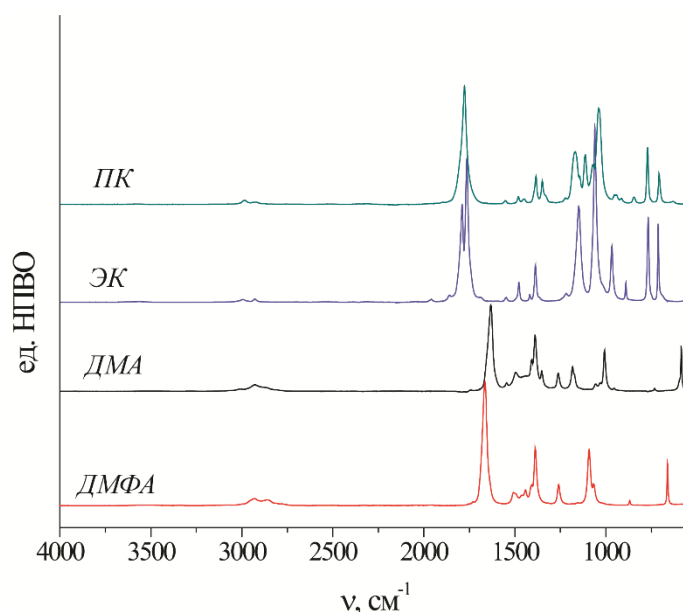


Рисунок 35. ИК спектры исследуемых растворителей.

Так, при анализе смеси ЭК-ПК в качестве пика, характерного для ЭК, была выбрана полоса при  $970\text{ см}^{-1}$ , для ПК - при  $1353\text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $\nu(\text{C-O-C})$ . Для других смесей, содержащих ЭК или ПК, в качестве характеристичных колебаний были выбраны полосы, соответствующие колебаниям  $\text{C=O}$  ( $1793, 1769\text{ см}^{-1}$  для ЭК и  $1781\text{ см}^{-1}$  для ПК). Для анализа смесей на основе ДМА и ДМФА были также выбраны наиболее интенсивные колебания  $\text{C=O}$  ( $1637\text{ см}^{-1}$  для ДМА и  $1670\text{ см}^{-1}$  для ДМФА). В случае смеси ДМА-ДМФА наблюдалось

незначительное перекрывание колебаний. Для анализа спектров полученный дублет был математически разделен на два пика, которые затем использовались для расчета.

Например, на Рисунок 36 приведены спектры индивидуальных растворителей ПК и ДМА, а также смеси на их основе, содержащей равные объемы компонентов. Видно, что спектр смеси содержит колебания, характерные для обоих растворителей.

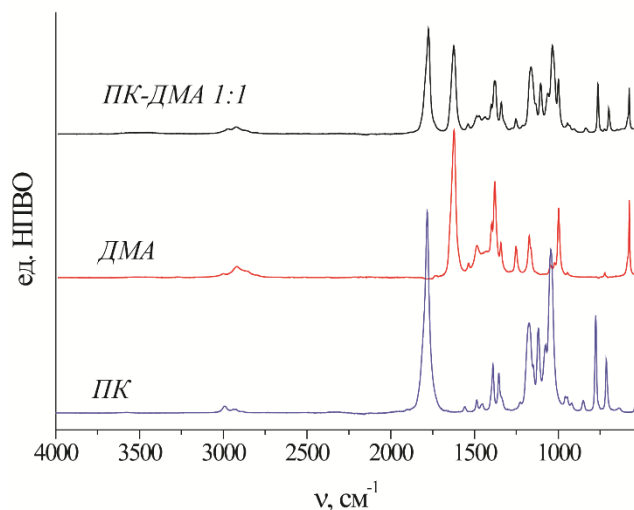


Рисунок 36. ИК спектр ПК, ДМА, а также смеси ПК-ДМА, содержащей равные объемы компонентов.

По данным, полученным из спектров смесей с различным содержанием компонентов, были построены зависимости отношения площадей пиков, соответствующих характеристичным колебаниям растворителей, от их объемного содержания (Рисунок 37).

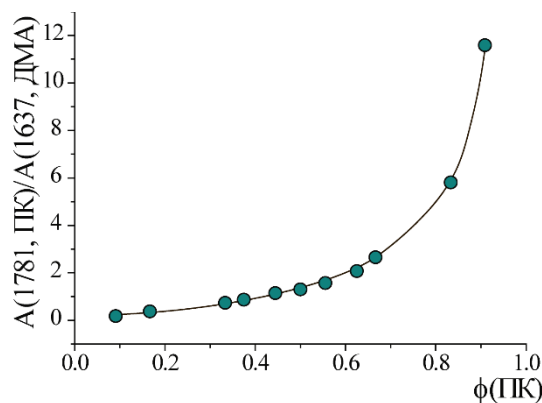
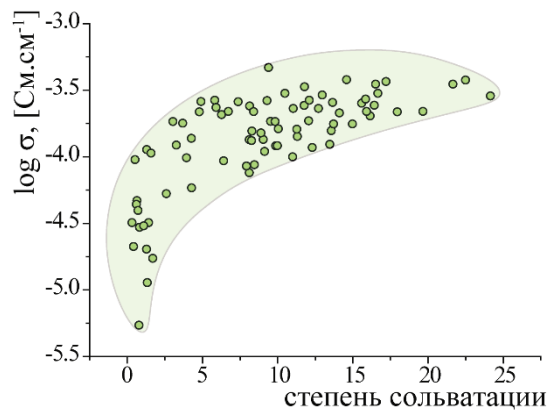


Рисунок 37. Зависимость отношения площади пика, соответствующего колебанию C=O в ПК к площади такого пика для ДМА от объемного содержания ПК в смеси.

Согласно полученным данным в случае двойной смеси карбонатов ПК-ДМА содержание индивидуальных компонентов в мембране не отличается от исходного состава растворителя для всех исследуемых мембран. В случае сольватации смесями, содержащими карбонаты (ПК или ДМА) и растворители ДМА или ДМФА, органические карбонаты сольватируют мембрану менее эффективно, и среднее объемное отношение карбонат/ДМА или ДМФА составляет 4:6 для всех исследуемых мембран, независимо от типа

функциональных групп и противоина. При сольватации смесью ДМА-ДМФА объемное отношение первого компонента ко второму в мембране также составляет 4:6. Данные по степени сольватации мембран индивидуальными растворителями соотносятся с их сольватирующей способностью, определенной методом ИК спектроскопии. Таким образом, на основании полученных данных, сольватирующая способность исследуемых растворителей в мембранах на основе полистирола уменьшается в следующем ряду: ДМСО > ДМФА > ДМА > ЭЖ ~ ПК. При этом для растворителей ДМСО, ДМФА и ДМА данный ряд соотносится с увеличением размера молекул. Более низкая сольватирующая способность карбонатов, наиболее вероятно, обусловлена более низкими зарядами (по модулю), сосредоточенными на электроотрицательных атомах.

Показано, что, в общем, ионная проводимость полученных электролитов повышается с увеличением степени сольватации (Рисунок 38).



*Рисунок 38. Зависимость логарифма ионной проводимости (25°C) от степени сольватации для всех исследуемых мембран и растворителей.*

### 3.4. Электрохимическое тестирование

#### 3.4.1. Натриевые аккумуляторы с полимерным электролитом на основе мембраны Nafion

В данном разделе рассмотрена принципиальная возможность использования полученных электролитов на основе мембраны Nafion-therm- $\text{Na}^+$  в аккумуляторах с натриевым металлическим электродом.

На Рисунок 39 приведены циклические вольтамперограммы (ЦВА), полученные для жидких электролитов на основе 1М раствора перхлората натрия в различных растворителях в диапазоне потенциалов от 0.001 до 4.5 В относительно натриевого электрода сравнения при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с. Так, было установлено, что наибольшей электрохимической стабильностью в исследуемом диапазоне потенциалов из всех изученных электролитов обладает 1М раствор перхлората натрия в четырёхкомпонентном растворителе ЭК-ПК-ДМА-ТГФ и раствор бинарной смеси ЭК-ПК (Рисунок 39а).

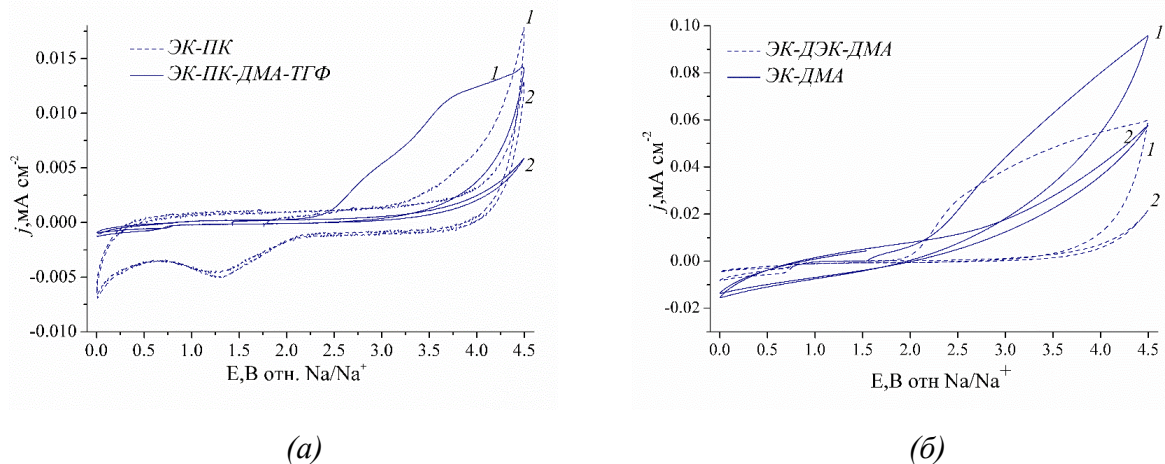


Рисунок 39. Циклические вольтамперограммы для жидких электролитов на основе 1М раствора перхлората натрия в различных растворителях при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с. Смесей растворителей и номер цикла указаны на рисунке.

Наименьшая электрохимическая стабильность отмечена для 1М раствора перхлората натрия в трёхкомпонентной смеси ЭК-ДМА и ЭК-ДЭК-ДМА (Рисунок 39б). В этом случае на первом цикле протекает анодный процесс при потенциалах  $\sim 2$  В. Несомненно, что определённая часть тока расходуется на анодное растворение алюминия с возможным образованием каких-либо комплексных соединений, так как после регистрации ЦВА на алюминиевом электроде были заметны следы локальной коррозии, неравномерно распределённой по поверхности электрода. В то же время заметная часть анодного количества электричества расходуется на окисление компонентов электролита, скорее всего, ДМА [258].

Ионная проводимость полимерного электролита является важным, но не определяющим параметром при решении вопроса о применимости электролита в аккумуляторах. Также важным является функционирование положительного электрода в контакте с конкретным полимерным электролитом. Так, были протестированы дисковые аккумуляторы с полимерными электролитами на основе мембран Nafion-therm- $\text{Na}^+$ , сольватированных смесями растворителей ЭК-ПК и ЭК-ПК-ТГФ-ДМА.

Мембрана, содержащая четырёхкомпонентную смесь ЭК-ПК-ТГФ-ДМА имеет почти на порядок более высокую ионную проводимость (3.8 мСм/см при 25°C), по сравнению с мембраной, содержащей ЭК-ПК (~0.5 мСм/см при 25°C), при близкой электрохимической стабильности. Кроме того, выбранные мембраны характеризуются минимальным снижением проводимости при понижении температуры (Рисунок 20).

На Рисунок 40 приведены зарядно-разрядные кривые для дисковых аккумуляторов с полимерными электролитами на основе мембраны Nafion-therm- $\text{Na}^+$ , содержащей смесь ЭК-ПК (а) и ЭК-ПК-ДМА-ТГФ (б). Плотность тока составляла тока 0.1 мА/см<sup>2</sup>, что соответствовало 10 мА/г активного материала катода ( $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ). Для сравнения был также протестирован натриевый аккумулятор с жидким электролитом состава 1М  $\text{NaClO}_4$  в смеси ЭК-ПК. Положительный электрод в таком аккумуляторе был изготовлен из  $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  со связующим из ПВДФ.

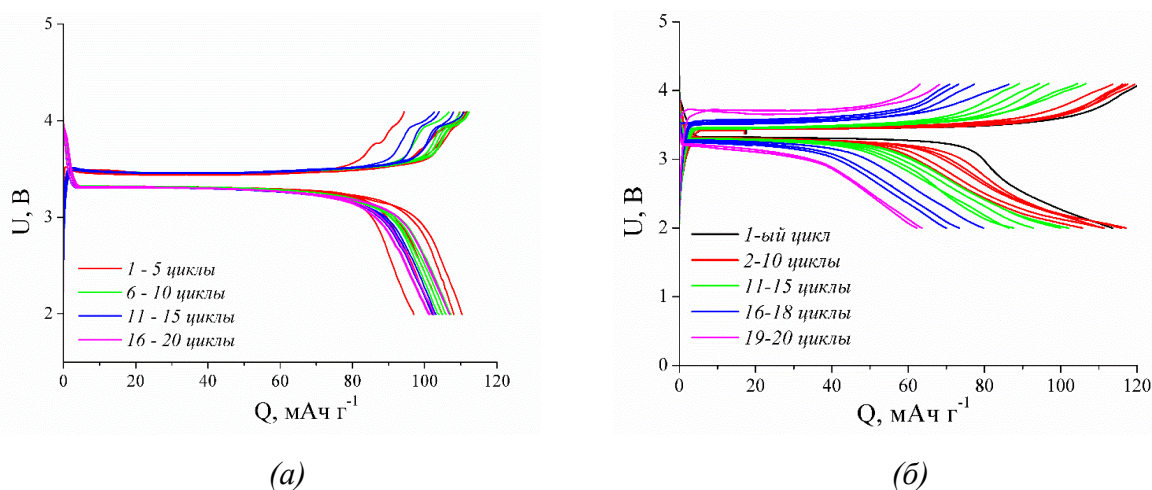


Рисунок 40. Зарядно-разрядные кривые аккумуляторов с полимерным электролитом на основе мембраны Nafion-therm- $\text{Na}^+$ , содержащей смесь ЭК-ПК (а) и ЭК-ПК-ДМА-ТГФ (б). Плотность тока 0.1 мА/см<sup>2</sup> (10 мА/г).

Зарядно-разрядные кривые ячейки с полимерным электролитом в общем аналогичны зарядно-разрядным кривым ячейки с жидким электролитом, а именно, заряд протекает при потенциале около 3.5 В, разряд - при потенциале около 3.3 В. Небольшое различие заключается в форме зарядной кривой, на которой для аккумулятора с полимерным электролитом на основе смеси ЭК-ПК регистрируется вторая площадка при потенциале

>3.9 В. Природа этой площадки не ясна, но вряд ли связана с окислением растворителей. Кроме того, для аккумулятора с полимерным электролитом на основе смеси ЭК-ПК-ДМА-ТГФ спад напряжения при окончании разряда происходит не так резко.

Сравнение зарядно-разрядных кривых трех аккумуляторов (Рисунок 41) показывает, что при 0.1С различие в напряжении аккумуляторов не превышает экспериментального разброса. Омическое падение напряжения в электролите, толщина которого составляет 0.4 мм, при использованной плотности тока  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  оценивается в 8 мВ для макета с полимерным электролитом на основе смеси ЭК-ПК и около 1 мВ для макета с полимерным электролитом, содержащим смесь ЭК-ПК-ДМА-ТГФ.

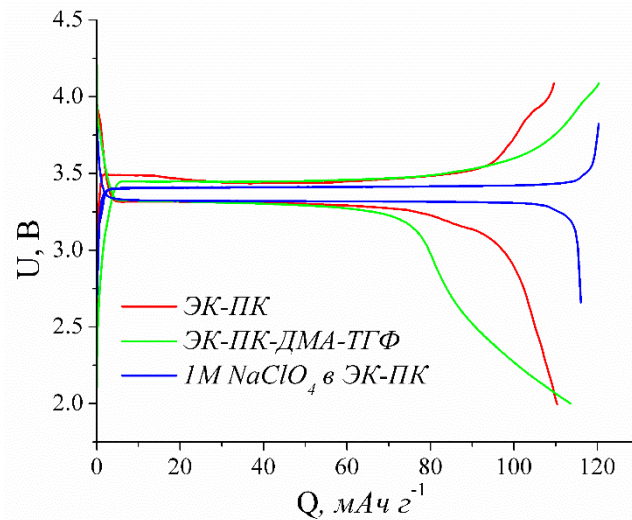


Рисунок 41. Зарядно-разрядные кривые аккумуляторов с жидким и полимерным электролитом на основе мембраны *Nafion-therm-Na<sup>+</sup>*. Ёмкость нормирована на массу активного материала положительного электрода.

Начальная ёмкость аккумулятора с полимерным электролитом на основе мембраны *Nafion-therm-Na<sup>+</sup>*, сольватированной смесью ЭК-ПК, была несколько ниже, чем соответствующее значение для аккумулятора с жидким электролитом. Однако при дальнейшем циклировании регистрировали практически одинаковые значения разрядной ёмкости. Удельная ёмкость электрода из композита ванадоферрофосфата натрия с углеродом, зарегистрированная в настоящей работе при циклировании аккумулятора с полимерным электролитом на основе смеси ЭК-ПК при комнатной температуре и 0.1С составила около 100 мАч/г. С учетом содержания в композите  $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  10 масс.% углерода, который в данном диапазоне потенциалов не проявляет электрохимической активности, разрядная ёмкость близка к теоретической величине.

На Рисунок 42 приведены данные циклирования аккумуляторов с жидким и полимерным электролитами.

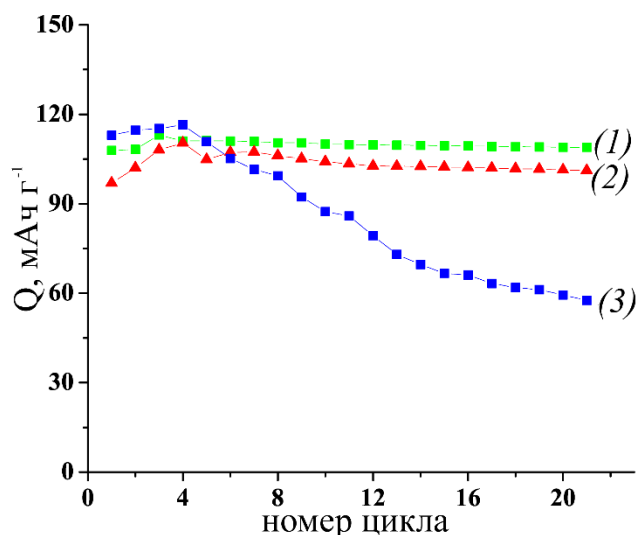


Рисунок 42. Изменение разрядной емкости дисковых аккумуляторов в режиме  $0.1C$  с жидким электролитом  $1M NaClO_4$  в ЭК – ПК (1), а также полимерным электролитом *Nafion-therm- $Na^+$* , сольватированным ЭК-ПК (2) и ЭК-ПК-ДМА-ТГФ (3).

Разрядная емкость аккумулятора с полимерным электролитом на основе мембраны *Nafion-therm- $Na^+$* , содержащей смесь ЭК-ПК-ДМА-ТГФ, на первых циклах оказалась несколько выше, чем соответствующие значения аккумуляторов с жидким и полимерным электролитом на основе мембраны *Nafion-therm- $Na^+$* , пропитанной смесью ЭК-ПК. Однако при дальнейшем циклировании для аккумуляторов с электролитом *Nafion-therm- $Na^+$* -ЭК-ПК-ДМА-ТГФ наблюдалось достаточно сильное падение емкости, что связано с химическим взаимодействием ДМА и металлического натрия. Устойчивая работа аккумулятора с полимерным электролитом на основе мембраны *Nafion-therm- $Na^+$* -ЭК-ПК в течение 20 циклов свидетельствует о принципиальной возможности изготовления натриевого аккумулятора с таким полимерным электролитом и положительным электродом на основе  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/C$ , способного длительно циклироваться без пассивации и избыточной деградации.

Теоретическая удельная энергия (в расчёте на массу активных веществ) натриевых аккумуляторов с полимерным электролитом и положительным электродом на основе композита  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/C$  составляет около 360 Вт·ч/кг. С учётом массы конструкционных материалов и полимерного электролита меньшей толщины (менее 0.1 мм) можно рассчитывать на достижение практической удельной энергии 180–200 Вт·ч/кг, что представляется вполне оптимистичным.

### 3.4.2. Литиевые аккумуляторы с полимерным электролитом на основе мембраны *Nafion*

В данном разделе рассмотрена принципиальная возможность использования полученных электролитов на основе мембраны *Nafion-therm- $Li^+$*  в аккумуляторах с



литиевым металлическим электродом. На Рисунок 43 представлены вольтамперограммы исследуемых мембран. Согласно полученным данным, наибольшей электрохимической стабильностью обладают мембраны, выдержанные в смеси ЭК-ПК: для них не наблюдается анодных пиков, а начало катодного пика, соответствующего восстановлению электролита, наблюдается только при 5.5 В. Мембрана, сольватированная смесью ЭК-ПК-ДМА-ТГФ, нестабильна во всем диапазоне потенциалов, несмотря на то, что в случае натриевых аккумуляторов эта смесь являлась одной из наиболее стабильных (Рисунок 39). Вольтамперограммы ячеек с мембранами, сольватированными смесями на основе ДМА (ЭК-ДМА и ЭК-ДМК-ДМА), демонстрируют катодный пик при 4.1 В, соответствующий восстановлению электролита [259]. В случае смеси ЭК-ДМА наблюдается также катодный пик при 1.0 – 1.2 В. Полученные результаты указывают на широкое окно стабильности полученных электролитов на основе мембраны Nafion-therm, сольватированной смесями ЭК-ПК, ЭК-ДМА и ЭК-ДМК-ДМА, что обеспечивает возможность их работы с большинством распространенных катодных материалов, таких как  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и др. [260–262].

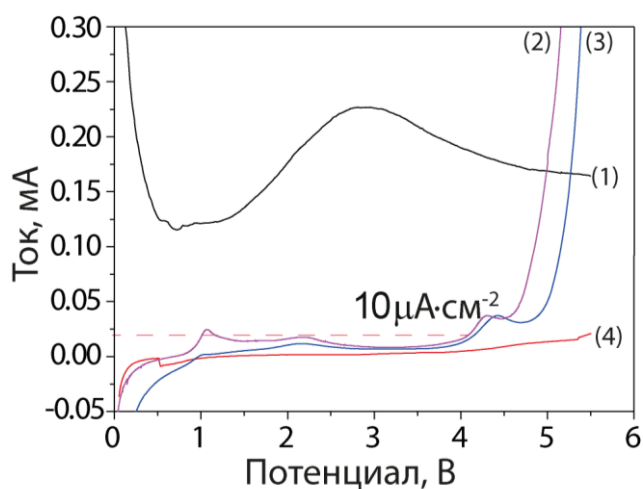


Рисунок 43. Вольтамперограммы SS/Li ячеек с электролитами на основе Nafion-therm, содержащими (1) ЭК-ПК-ДМА-ТГФ, (2) ЭК-ДМА, (3) ЭК-ДМК-ДМА и (4) ЭК-ПК.

Для оценки стабильности полученных электролитов по отношению к литиевым электродам, были собраны симметричные ячейки Li|Li с электролитами на основе Nafion-therm, сольватированными смесями ЭК-ПК и ЭК-ДМК-ДМА, и протестированы путем проведения гальваностатического циклирования при плотности тока  $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Рисунок 44). В случае ячейки, содержащей электролит на основе ЭК-ПК, напряжение даже на первых циклах оказалось велико и составило  $\sim \pm 4 \text{ В}$  (Рисунок 44а), что наиболее вероятно обусловлено низкой ионной проводимостью мембраны в совокупности с ее большой толщиной. При циклировании ячейки на основе мембраны, сольватированной ЭК-ДМК-

ДМА, на первых циклах происходит повышение напряжения с максимумом  $\sim \pm 1.5$  В (Рисунок 44б), которое соответствует восстановлению электролита с формированием на границе раздела с электродом слоя SEI (*Solid electrolyte interphase*), после чего напряжение равномерно снижается и на 38 цикле выходит на стабильные значения  $\sim \pm 140$  мВ, которые сохраняются в течение  $>300$  ч. Похожие закономерности повышения напряжения на начальных циклах наблюдаются и в случае жидкого электролита, что связывают с изменением морфологии и состава поверхности электродов [263]. По данным [264] сопротивление поверхности электродов, измеренное с помощью импедансной спектроскопии, постепенно снижается с ростом количества циклов. Так, на первых циклах происходит разрушение пленки на литиевых электродах, сформированной при начальном контакте электролита с литием, и формирование нового более гибкого и стабильного SEI.

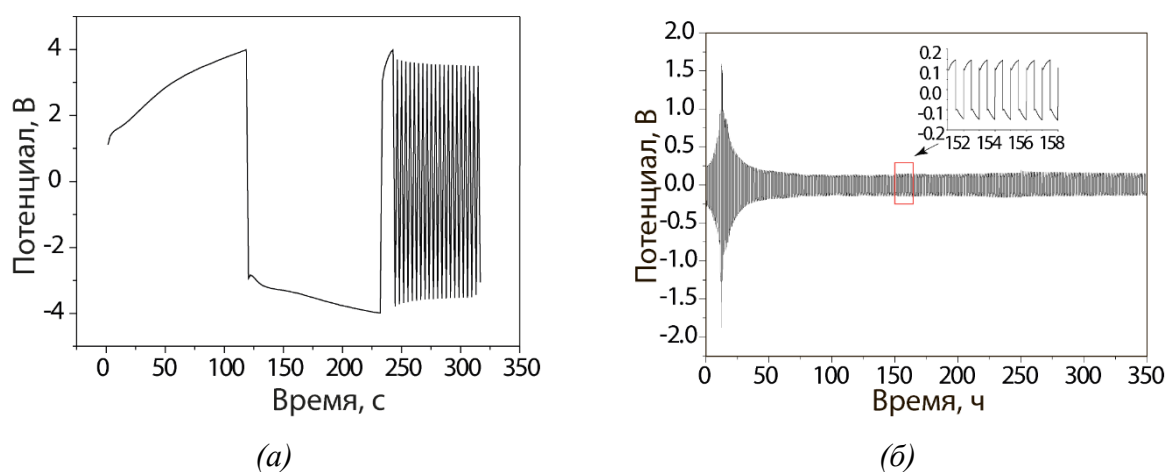


Рисунок 44. Гальваностатическое циклирование симметричных ячеек  $Li|Li$  при плотности тока  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  с электролитом на основе *Nafion-therm*, сольватированных (а) ЭК-ПК и (б) ЭК-ДМК-ДМА.

Увеличение перенапряжения на начальных циклах ячейки, содержащей электролит на основе ЭК-ДМК-ДМА, может быть также связано с частичным взаимодействием растворителя или непосредственно мембраны с металлическим литием. По данным ИК спектроскопии основные изменения в спектре электролита до и после гальваностатического циклирования наблюдаются в диапазоне частот  $1200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  (Рисунок 45). Так, наблюдается перераспределение интенсивности линий и появление двух новых слабозапрещенных пиков при  $1132 \text{ cm}^{-1}$  и  $1097 \text{ cm}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям связи C-N-C и могут свидетельствовать о присутствии комплексов  $Li(N(CH_3)_2)_n$ , образовавшихся в результате взаимодействия ДМА с металлическим литием [258]. При долгосрочных испытаниях не наблюдалось короткого замыкания или других значительных изменений (Рисунок 44б), что означает возможность стабильной работы электролита в контакте с металлическим литием без прораствания дендритов.

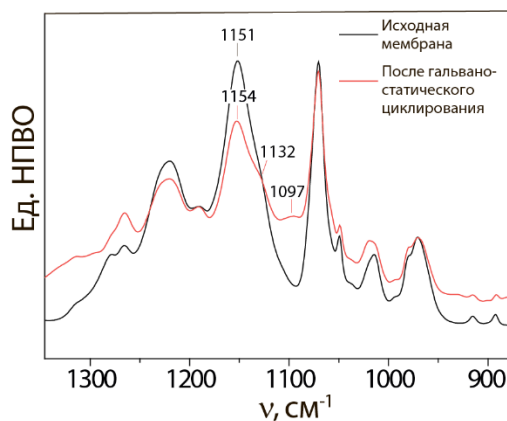


Рисунок 45. ИК спектры мембраны Nafion-therm-ЭК-ДМК-ДМА до и после гальваностатического циклирования.

Для оценки электрохимической активности полученных электролитов на основе мембраны Nafion были протестированы литиевые ячейки с катодом LFP. Было показано, что ячейка с электролитом на основе Nafion, сольватированной смесью ЭК-ПК, показывает крайне низкие значения емкости ( $<1$  мАч/г) при комнатной температуре даже при низких скоростях циклирования  $0.1\text{C}$ . Ячейка с мембраной, сольватированной тройной смесью ЭК-ДМК-ДМА, показывает начальную емкость  $57$  мАч/г при  $0.1\text{C}$ , однако наблюдается значительное падение емкости на  $\sim 60\%$  уже на первых  $6$  циклах (Рисунок 46), что может быть связано с взаимодействием фторированных боковых групп полимера с металлическим литием и формированием слоя SEI на поверхности электродов. Последующее повышение скорости до  $0.2\text{C}$  приводит к падению емкости ячейки практически до  $0$ . Обратное снижение скорости циклирования до  $0.1\text{C}$  приводит к возрастанию емкости ячейки до  $70$  мАч/г, однако кулоновская эффективность оказывается низкой  $62\%$  (Рисунок 46). Такое поведение ячейки возможно также связано с постепенным формированием SEI, которое подтверждается данными гальваностатического циклирования симметричной ячейки Li|Li (Рисунок 44б). Дальнейшее циклирование приводит к повышению кулоновской эффективности до  $100\%$  и снижению емкости до  $55$  мАч/г, которая сохраняется в течение  $>80$  циклов.

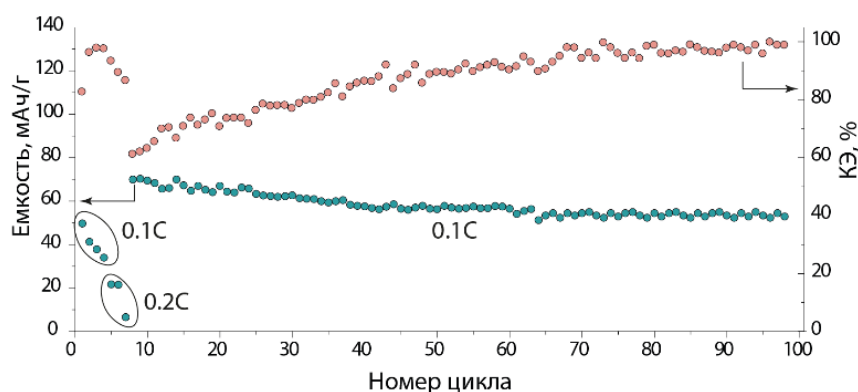


Рисунок 46. Циклические характеристики ячейки  $\text{LiFePO}_4@C/\text{Nafion-ЭК-ДМА-ДМА}|\text{Li}$  при различных скоростях циклирования.

### 3.4.3. Литиевые аккумуляторы с полимерным электролитом на основе мембраны SSEBS-Ph

Для оценки электрохимических характеристик мембран на основе полистирола, содержащего сульфонилимидные функциональные группы, была выбрана мембрана SSEBS-Ph, сольватированная смесью ЭК-ДМА. По данным вольтамперометрии с линейной разверткой (Рисунок 47а) для электролита не наблюдается анодных пиков, а резкий рост плотности тока, соответствующий восстановлению электролита, обнаруживается лишь выше 4.1 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , аналогично мембране Nafion-therm-ЭК-ДМА (Рисунок 43).

По данным гальваностатического циклирования симметричной ячейки  $\text{Li}|\text{Li}$  при плотности тока  $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  электролит стабилен в течение  $>700$  ч с увеличением перенапряжения с  $\pm 100$  мВ до  $\pm 230$  мВ после первых 100 циклов (Рисунок 47б). Стоит отметить, что профили напряжения отличаются от таковых для мембраны Nafion (Рисунок 44). Дугообразные кривые в случае мембраны Nafion свидетельствуют о поляризационном эффекте, который можно наблюдать для классических двухионных проводников в результате градиента концентрации анионов вдоль ячейки [265]. В случае электролита на основе SSEBS-Ph не наблюдается поляризационных кривых, и профили напряжения соответствуют поведению одноионного проводника (Рисунок 47б) [266].

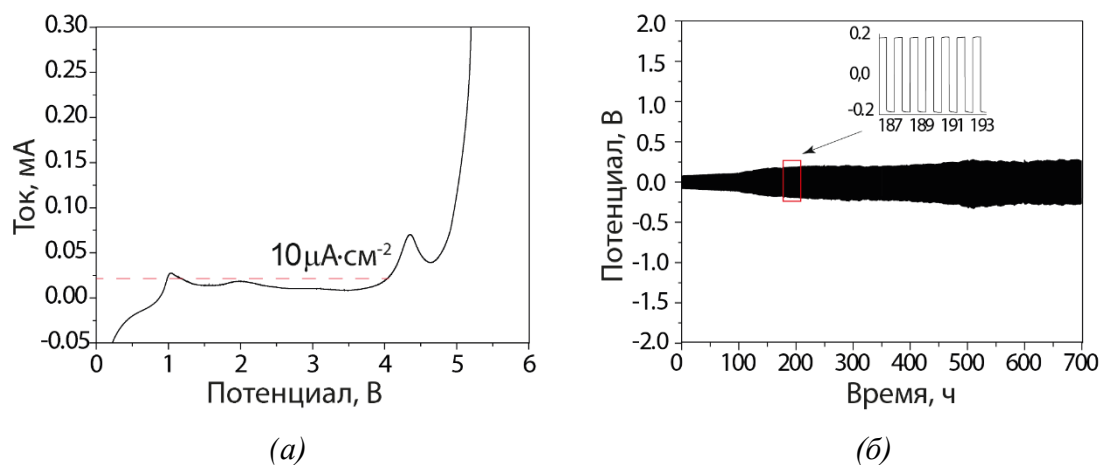
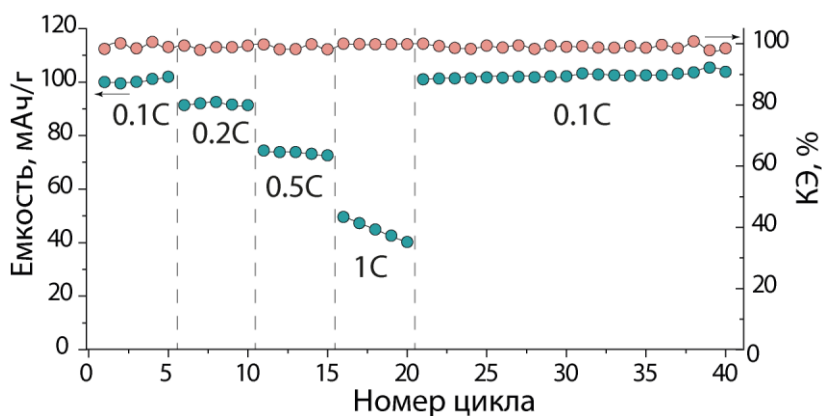
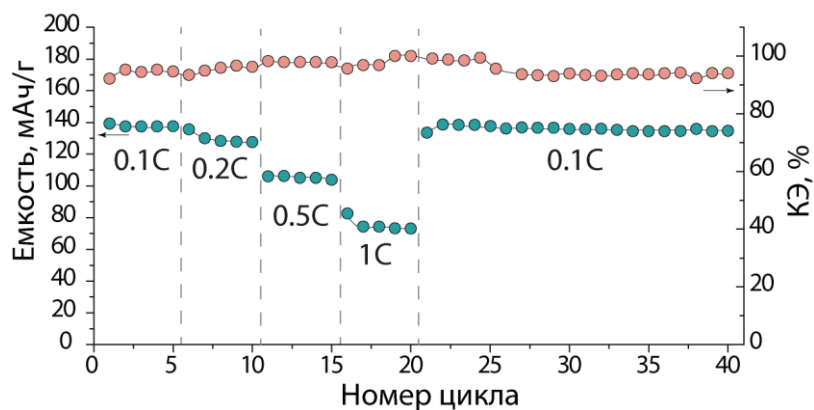


Рисунок 47. (а) Вольтамперограмма SS/Li ячейки и (б) гальваностатическое циклирование симметричной ячейки Li|Li с электролитом на основе SSEBS-Ph-ЭК-ДМА.

Для оценки электрохимических характеристик литиевого аккумулятора с электролитом на основе SSEBS-Ph, сольватированным ЭК-ДМА, ячейки LFP|Li были протестированы при различных скоростях заряда-разряда (Рисунок 48а). Начальная емкость ячейки составила 100 мАч/г, что на ~28% ниже емкости ячейки со стандартным жидким электролитом на основе 1М LiClO<sub>4</sub> в смеси ЭК-ДМК (Рисунок 48б), что можно объяснить более низкой ионной проводимостью мембранного электролита по сравнению с жидким. При повышении скорости циклирования емкость ячейки падает до 91, 74 и 50 мАч/г для скоростей 0.2С, 0.5С и 1С, соответственно. Однако при возвращении к скорости 0.1С емкость восстанавливается и даже несколько повышается с увеличением количества циклов (Рисунок 48а). Известно, что при высоких скоростях процессы заряда-разряда регулируются диффузией ионов через электролит и границу раздела электрод/электролит [267]. Восстановление первоначальной емкости ячеек, свидетельствует о том, что при повышении скорости циклирования не произошло деградации материала, а падение емкости при высоких скоростях связано с кинетическими ограничениями. Стоит также отметить, что кулоновская эффективность ячейки с мембраной составляет ~100% для всех скоростей, по сравнению с 95.4% для ячейки с жидким электролитом.



(a)



(б)

Рисунок 48. Циклические характеристики ячейки  $\text{LiFePO}_4\text{@C/Li}$  с электролитом (а)  $\text{SSEBS-Ph-ЭК-ДМА}$  и (б)  $1\text{M LiClO}_4$  в смеси  $\text{ЭК-ДМК}$  при различных скоростях циклирования.

Циклирование ячейки при скорости  $0.2\text{C}$  приводит к постепенному падению емкости: в течение 18 циклов емкость падает с  $77$  до  $51$   $\text{мАч/г}$ , что соответствует скорости падения емкости  $1.8\%$ /цикл (Рисунок 49). При этом кулоновская эффективность остается высокой и в среднем составляет  $96.4\%$ .

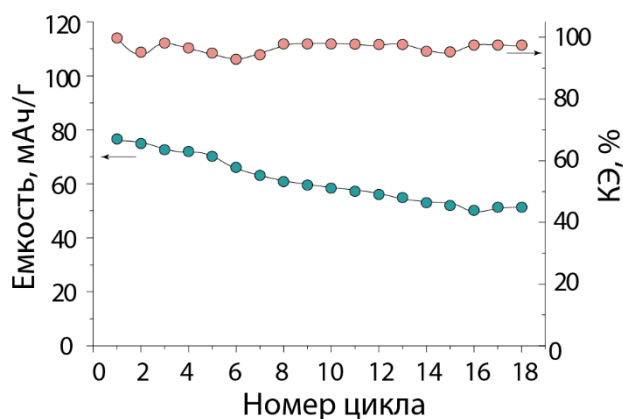


Рисунок 49. Циклические характеристики ячейки  $\text{LiFePO}_4\text{@C/SSEBS-Ph-ЭК-ДМА/Li}$  при скорости циклирования  $0.2\text{C}$ .

#### 4. Выводы

1. Разработаны новые подходы к синтезу полимерных мембранных материалов (типа Nafion и мембран на основе сульфированного полистирола, а также на основе полистирола, содержащего функциональные сульфонилидные группы ( $[R-SO_2N^+SO_2-X]M^+$ , где  $X=CCl_3, CF_3, Ph, p-NO_2Ph, p-CF_3Ph$ ), интеркалированные различными апротонными растворителями, и исследована их проводимость в  $Li^+$  и  $Na^+$  формах. Высокая ионная проводимость некоторых электролитов сохраняется и при отрицательных температурах.
2. Показано, что ионная проводимость мембранных материалов повышается с ростом степени его сольватации и увеличением диэлектрической проницаемости пластификатора. Предварительная обработка мембран типа Nafion низкомолекулярными спиртами, в том числе при повышенных температурах, приводит к увеличению степени сольватации и повышению ионной проводимости.
3. Разработан метод функционализации пленок блок-сополимера поли(стирол-этилен-бутилена) и получены мембранные материалы, содержащие функциональные сульфо и сульфонилидные группы; показано, что ионная проводимость и степень сольватации увеличиваются с увеличением степени делокализации отрицательного заряда в ряду  $R-SO_2N-SO_2CF_3 > R-SO_2N-SO_2CCl_3 \gg R-SO_2N-SO_2PhNO_2 > R-SO_2N-SO_2PhCF_3 > R-SO_2N-SO_2Ph > R-SO_3$ .
4. Наиболее широкое окно электрохимической стабильности ( $\sim 5.5$  В) получено для мембранных материалов, сольватированных органическими карбонатами (смесью этиленкарбоната и пропиленкарбоната), добавление диметилацетамида снижает окно электрохимической стабильности до 4.1 В.
5. Показана принципиальная возможность работы макетов литиевых и натриевых аккумуляторов, содержащих полученные полимерные электролиты на основе катионообменных мембран.

**Список используемых источников**

1. Tian J. et al. Global low-carbon energy transition in the post-COVID-19 era // *Appl. Energy*. 2021. P. 118205.
2. Alent'ev A.Y. et al. Membrane Technologies for Decarbonization // *Membr. Membr. Technol.* 2021. Vol. 3, № 5. P. 255–273.
3. Koohi-Fayegh S., Rosen M.A. A review of energy storage types, applications and recent developments // *J. Energy Storage*. 2020. Vol. 27. P. 101047.
4. Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. Hydrogen energy: development prospects and materials // *Russ. Chem. Rev.* 2021. Vol. 90, № 6. P. 627–643.
5. Patrike A. et al. Research Progress and Perspective on Lithium/Sodium Metal Anode for Next-Generation Rechargeable Batteries: a Review // *ChemSusChem*. 2022.
6. Кулова Т.Л., Скундин А.М. От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам // *Электрохимическая энергетика*. 2016. Vol. 16, № 3. P. 122–151.
7. Kim S.-W. et al. Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2012. Vol. 2, № 7. P. 710–721.
8. Yabuuchi N. et al. Research development on sodium-ion batteries // *Chem Rev.* 2014. Vol. 114, № 23. P. 11636–11682.
9. de la Llave E. et al. Comparison between Na-Ion and Li-Ion Cells: Understanding the Critical Role of the Cathodes Stability and the Anodes Pretreatment on the Cells Behavior // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. American Chemical Society, 2016. Vol. 8, № 3. P. 1867–1875.
10. Slater M.D. et al. Sodium-Ion Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23, № 8. P. 947–958.
11. Hwang J.Y., Myung S.T., Sun Y.K. Sodium-ion batteries: present and future // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46, № 12. P. 3529–3614.
12. Adelhelm P. et al. From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries // *Beilstein J. Nanotechnol.* Beilstein-Institut, 2015. Vol. 6. P. 1016–1055.
13. Dunn J. et al. Circularity of Lithium-Ion Battery Materials in Electric Vehicles // *Environ. Sci. Technol.* 2021. Vol. 55, № 8. P. 5189–5198.
14. Liu Q. et al. The Cathode Choice for Commercialization of Sodium-Ion Batteries: Layered Transition Metal Oxides versus Prussian Blue Analogs // *Adv. Funct. Mater.* 2020. Vol. 30, № 14. P. 1909530.
15. Han M.H. et al. A comprehensive review of sodium layered oxides: powerful cathodes for



- Na-ion batteries // *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 8, № 1. P. 81–102.
16. Yoon C.S. et al. High-Energy Ni-Rich  $\text{Li}[\text{Ni}_x \text{Co}_y \text{Mn}_{1-x-y}] \text{O}_2$  Cathodes via Compositional Partitioning for Next-Generation Electric Vehicles // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, № 24. P. 10436–10445.
  17. Voropaeva D.Y. et al. Recent progress in lithium-ion and lithium metal batteries // *Mendeleev Commun.* 2022. Vol. 32, № 3. P. 287–297.
  18. Masquelier C., Croguennec L. Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries // *Chem Rev.* 2013. Vol. 113, № 8. P. 6552–6591.
  19. Zhu Y. et al. Comparison of electrochemical performances of olivine  $\text{NaFePO}_4$  in sodium-ion batteries and olivine  $\text{LiFePO}_4$  in lithium-ion batteries // *Nanoscale. The Royal Society of Chemistry*, 2013. Vol. 5, № 2. P. 780–787.
  20. Bianchini F., Fjellvåg H., Vajeeston P. A first-principle study of  $\text{NaMPO}_4$  (M = Mn, Fe, Co, Ni) possible novel structures as cathode materials for sodium-ion batteries: Structural and electrochemical characterisation // *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 219. P. 212–221.
  21. Kosova N. V., Belotserkovsky V.A. Sodium and mixed sodium/lithium iron orthopyrophosphates: Synthesis, structure and electrochemical properties // *Electrochim. Acta.* 2018. Vol. 278. P. 182–195.
  22. Honma T. et al. Fabrication of  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  glass-ceramics for sodium ion battery // *J. Ceram. Soc. Japan.* 2012. Vol. 120, № 1404. P. 344–346.
  23. Sanz F. et al. Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Properties, and Ionic Conductivity of  $\text{Na}_4\text{MII}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  (MII = Mn, Co, Ni) // *Chem. Mater. American Chemical Society*, 2001. Vol. 13, № 4. P. 1334–1340.
  24. Fedotov S.S. et al. Crystal Structure and Li-Ion Transport in  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  High-Voltage Cathode Material for Li-Ion Batteries // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2017. Vol. 121, № 6. P. 3194–3202.
  25. Tripathi R. et al. Scalable Synthesis of Tavorite  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  and  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  Cathode Materials // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2010. Vol. 49, № 46. P. 8738–8742.
  26. Tripathi R. et al. Alkali-ion Conduction Paths in  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  and  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  Tavorite-Type Cathode Materials // *Chem. Mater. American Chemical Society*, 2011. Vol. 23, № 8. P. 2278–2284.
  27. Zhang Y., Wang C.-Y., Tang X. Cycling degradation of an automotive  $\text{LiFePO}_4$  lithium-ion battery // *J. Power Sources.* 2011. Vol. 196, № 3. P. 1513–1520.
  28. Moreau P. et al. Structure and Stability of Sodium Intercalated Phases in Olivine  $\text{FePO}_4$  //

- Chem. Mater. American Chemical Society, 2010. Vol. 22, № 14. P. 4126–4128.
29. Kapaev R. et al. Mechanochemical treatment of maricite-type NaFePO<sub>4</sub> for achieving high electrochemical performance // J. Solid State Electrochem. 2017. Vol. 21, № 8. P. 2373–2380.
  30. Hwang J. et al. Crystalline maricite NaFePO<sub>4</sub> as a positive electrode material for sodium secondary batteries operating at intermediate temperature // J. Power Sources. 2018. Vol. 377. P. 80–86.
  31. Liu B., Zhang J.-G., Xu W. Advancing Lithium Metal Batteries // Joule. 2018. Vol. 2, № 5. P. 833–845.
  32. Rao X. et al. Strategies for Dendrite-Free lithium metal Anodes: A Mini-review // J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 897. P. 115499.
  33. Yamaki J. et al. A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte // J. Power Sources. 1998. Vol. 74, № 2. P. 219–227.
  34. Chen X. et al. Review on Li Deposition in Working Batteries: From Nucleation to Early Growth // Adv. Mater. 2021. Vol. 33, № 8. P. 2004128.
  35. Brener E.A. Effects of surface energy and kinetics on the growth of needle-like dendrites // J. Cryst. Growth. 1990. Vol. 99, № 1–4. P. 165–170.
  36. Yang C. et al. An Electron/Ion Dual-Conductive Alloy Framework for High-Rate and High-Capacity Solid-State Lithium-Metal Batteries // Adv. Mater. 2019. Vol. 31, № 3. P. 1804815.
  37. Walter M. et al. Efficient and Inexpensive Sodium–Magnesium Hybrid Battery // Chem. Mater. 2015. Vol. 27, № 21. P. 7452–7458.
  38. Wang K. et al. Highly lithiophilic ZnO nanosheets decorated Ni foam as a stable host for high-performance lithium metal anodes // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 889. P. 161597.
  39. Dai Q. et al. Ultrastable Anode/Electrolyte Interface in Solid-State Lithium-Metal Batteries Using LiCu<sub>x</sub> Nanowire Network Host // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. Vol. 13, № 36. P. 42822–42831.
  40. Zhai P. et al. Self-Healing Nucleation Seeds Induced Long-Term Dendrite-Free Lithium Metal Anode // Nano Lett. 2021. Vol. 21, № 18. P. 7715–7723.
  41. Jung W.-B. et al. Effect of Highly Periodic Au Nanopatterns on Dendrite Suppression in Lithium Metal Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. Vol. 13, № 51. P. 60978–60986.
  42. Zhang J. et al. In situ constructing lithiophilic and Ion/Electron Dual-Regulated current collector for highly stable lithium metal batteries // Chem. Eng. J. 2022. Vol. 428. P. 132510.

43. Chazalviel J.-N. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits // *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 1990. Vol. 42, № 12. P. 7355–7367.
44. Brissot C. et al. In situ study of dendritic growth in lithium/PEO-salt/lithium cells // *Electrochim. Acta*. 1998. Vol. 43, № 10–11. P. 1569–1574.
45. Qian J. et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6, № 1. P. 6362.
46. Zhang R. et al. Conductive Nanostructured Scaffolds Render Low Local Current Density to Inhibit Lithium Dendrite Growth // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28, № 11. P. 2155–2162.
47. Jian J. et al. Free-Standing N, P Codoped Hollow Carbon Fibers as Efficient Hosts for Stable Lithium Metal Anodes // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. Vol. 4, № 12. P. 14191–14197.
48. Zhang J. et al. Controllable lithium nucleation within longitudinally bent carbon nanoribbons for stable lithium metal anodes // *Carbon N. Y.* 2021. Vol. 184. P. 357–363.
49. Ye H. et al. Realizing a highly stable sodium battery with dendrite-free sodium metal composite anodes and O<sub>3</sub>-type cathodes // *Nano Energy*. 2018. Vol. 48. P. 369–376.
50. Zheng J. et al. Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries // *Nat. Energy*. 2017. Vol. 2, № 3. P. 17012.
51. Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond // *Chem Rev.* 2014. Vol. 114, № 23. P. 11503–11618.
52. Che H. et al. Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2017. Vol. 10, № 5. P. 1075–1101.
53. Ma Y. et al. Insulative Ion-Conducting Lithium Selenide as the Artificial Solid–Electrolyte Interface Enabling Heavy-Duty Lithium Metal Operations // *Nano Lett.* 2021. Vol. 21, № 17. P. 7354–7362.
54. Jiang M. et al. Formation of a Stable Solid-Electrolyte Interphase at Metallic Lithium Anodes Induced by LiNbO<sub>3</sub> Protective Layers // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. Vol. 4, № 9. P. 10333–10343.
55. Zhao B. et al. Stabilizing Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>/lithium metal anode interface by in-situ bifunctional composite layer // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 429. P. 132411.
56. Samarasingha P.B., Lee M.-T., Valvo M. Reactive surface coating of metallic lithium and its role in rechargeable lithium metal batteries // *Electrochim. Acta*. 2021. Vol. 397. P. 139270.
57. He X. et al. Tuning Interface Lithiophobicity for Lithium Metal Solid-State Batteries // *ACS Energy Lett.* 2021. P. 131–139.
58. Xu A. et al. LiCoO<sub>2</sub> Ultrathin Layer for Uniform Lithium Deposition toward a Highly

- Stable Lithium Metal Anode // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9, № 44. P. 14663–14669.
59. Wang S. et al. Artificial Alloy/Li<sub>3</sub>N Double-Layer Enabling Stable High-Capacity Lithium Metal Anodes // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. Vol. 4, № 11. P. 13132–13139.
  60. Kim S. et al. Solid Electrolyte Interphase Layers by Using Lithiophilic and Electrochemically Active Ionic Additives for Lithium Metal Anodes // *ACS Energy Lett.* 2021. P. 67–69.
  61. Cui C. et al. Stable lithium anode enabled by biphasic hybrid SEI layer toward high-performance lithium metal batteries // *Chem. Eng. J.* 2021. P. 133570.
  62. Li B. et al. Multifunctional Protection Layers via a Self-Driven Chemical Reaction To Stabilize Lithium Metal Anodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. Vol. 13, № 47. P. 56682–56691.
  63. Ai L. et al. Stabilizing Li Plating by a Fluorinated Hybrid Protective Layer // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. Vol. 4, № 12. P. 14407–14414.
  64. Tian H. et al. Ultra-stable sodium metal-iodine batteries enabled by an in-situ solid electrolyte interphase // *Nano Energy.* 2019. Vol. 57. P. 692–702.
  65. Choudhury S. et al. Designing solid-liquid interphases for sodium batteries // *Nat. Commun.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 898.
  66. Zhao Y. et al. In situ formation of highly controllable and stable Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> as a protective layer for Na metal anode // *J. Mater. Chem. A.* 2019. Vol. 7, № 8. P. 4119–4125.
  67. Zha W., Ruan Y., Wen Z. A Janus Li<sub>1.5</sub>Al<sub>1.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> with high critical current density for high-voltage lithium batteries // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 429. P. 132506.
  68. Yang D. et al. A Rigid-Flexible Protecting Film with Surface Pits Structure for Dendrite-Free and High-Performance Lithium Metal Anode // *Nano Lett.* 2021. Vol. 21, № 16. P. 7063–7069.
  69. Liu H. et al. Lithiated halloysite nanotube/cross-linked network polymer composite artificial solid electrolyte interface layer for high-performance lithium metal batteries // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 429. P. 132239.
  70. Jin T. et al. Polymer Zwitterion-Based Artificial Interphase Layers for Stable Lithium Metal Anodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. Vol. 13, № 48. P. 57489–57496.
  71. Chang S. et al. In Situ Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as an Artificial Hybrid Layer for Lithium Metal Anodes // *Nano Lett.* 2021. P. [acs.nanolett.1c03624](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c03624).
  72. Niu S. et al. Sandwiched Li plating between Lithiophilic-Lithiophobic gradient Silver@Fullerene interphase layer for ultrastable lithium metal anodes // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 429. P. 132156.

73. Wei S. et al. Highly Stable Sodium Batteries Enabled by Functional Ionic Polymer Membranes // *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29, № 12. P. 1605512.
74. Hou Z. et al. Hybrid Protective Layer for Stable Sodium Metal Anodes at High Utilization // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. Vol. 11, № 41. P. 37693–37700.
75. Lu Y., Tu Z., Archer L.A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes // *Nat. Mater.* 2014. Vol. 13, № 10. P. 961–969.
76. Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Полимерные электролиты для металл-ионных аккумуляторов // *Успехи химии. IOP Publishing*, 2020. Vol. 89, № 10. P. 1132–1155.
77. Long L. et al. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 4, № 26. P. 10038–10069.
78. Zheng F. et al. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2018. Vol. 389. P. 198–213.
79. Ярославцев А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85, № 11. P. 1255–1276.
80. Zhang Q. et al. Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries // *Nano Res.* 2017. Vol. 10, № 12. P. 4139–4174.
81. Scrosati B. et al. Lithium batteries: Status, prospects and future // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195, № 9. P. 2419–2430.
82. Noda A., Watanabe M. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts // *Electrochim. Acta.* 2000. Vol. 45, № 8. P. 1265–1270.
83. Ding Y. et al. The ionic conductivity and mechanical property of electrospun P(VdF-HFP)/PMMA membranes for lithium ion batteries // *J. Memb. Sci.* 2009. Vol. 329, № 1. P. 56–59.
84. Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. Polymer electrolytes for metal-ion batteries // *Russ. Chem. Rev.* 2020. Vol. 89, № 10. P. 1132–1155.
85. Quartarone E., Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40, № 5. P. 2525–2540.
86. Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview // *Solid State Ionics.* 2009. Vol. 180, № 14. P. 911–916.
87. Sagane F. et al. Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> transfer through interfaces between inorganic solid electrolytes and polymer or liquid electrolytes // *J. Power Sources.* 2005. Vol. 146, № 1. P. 749–752.
88. Cai Z. et al. High performance of lithium-ion polymer battery based on non-aqueous lithiated perfluorinated sulfonic ion-exchange membranes // *Energy Environ. Sci. The*

- Royal Society of Chemistry, 2012. Vol. 5, № 2. P. 5690–5693.
89. Han P., Zhu Y., Liu J. An all-solid-state lithium ion battery electrolyte membrane fabricated by hot-pressing method // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 284. P. 459–465.
  90. Deng K. et al. Single-ion conducting gel polymer electrolytes: design, preparation and application // *J. Mater. Chem. A*. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 8, № 4. P. 1557–1577.
  91. Aziz S.B. et al. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models // *J. Sci. Adv. Mater. Devices*. 2018. Vol. 3, № 1. P. 1–17.
  92. Di Noto V. et al. Polymer electrolytes: Present, past and future // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 57. P. 4–13.
  93. Armand M. Polymer electrolytes - an overview // *Solid State Ionics*. 1983. Vol. 9 & 10. P. 10.
  94. Moumouzias G. et al. Comparative study of LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub>, and LiClO<sub>4</sub> as electrolytes in propylene carbonate–diethyl carbonate solutions for Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 122, № 1. P. 57–66.
  95. Laheäär A., Jänes A., Lust E. NaClO<sub>4</sub> and NaPF<sub>6</sub> as potential non-aqueous electrolyte salts for electrical double layer capacitor application // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 82. P. 309–313.
  96. Hatchard T.D., Obrovac M.N. Evaluation of Electrolyte Salts and Solvents for Na-Ion Batteries in Symmetric Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161, № 10. P. A1748–A1752.
  97. Choi J.W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities // *Nat. Rev. Mater.* Macmillan Publishers Limited, 2016. Vol. 1. P. 16013.
  98. Young W.-S., Kuan W.-F., Epps I.I.T.H. Block copolymer electrolytes for rechargeable lithium batteries // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* John Wiley & Sons, Ltd, 2014. Vol. 52, № 1. P. 1–16.
  99. Hooper R. et al. A Highly Conductive Solid-State Polymer Electrolyte Based on a Double-Comb Polysiloxane Polymer with Oligo(ethylene oxide) Side Chains // *Organometallics*. American Chemical Society, 1999. Vol. 18, № 17. P. 3249–3251.
  100. Mindemark J. et al. Polycarbonates as alternative electrolyte host materials for solid-state sodium batteries // *Electrochem. commun.* 2017. Vol. 77. P. 58–61.
  101. Hovington P. et al. New Lithium Metal Polymer Solid State Battery for an Ultrahigh Energy: Nano C-LiFePO<sub>4</sub> versus Nano Li<sub>1.2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2015. Vol. 15, № 4. P. 2671–2678.
  102. Butzelaar A.J. et al. Styrene-Based Poly(ethylene oxide) Side-Chain Block Copolymers as

- Solid Polymer Electrolytes for High-Voltage Lithium-Metal Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. Vol. 13, № 33. P. 39257–39270.
103. Zeng Q. et al. Application of a Modified Porphyrin in a Polymer Electrolyte with Superior Properties for All-Solid-State Lithium Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. Vol. 13, № 41. P. 48569–48581.
  104. Wang Y. et al. In-situ generation of fluorinated polycarbonate copolymer solid electrolytes for high-voltage Li-metal batteries // Energy Storage Mater. 2022. Vol. 45. P. 474–483.
  105. Boschini A., Johansson P. Characterization of NaX (X: TFSI, FSI) – PEO based solid polymer electrolytes for sodium batteries // Electrochim. Acta. 2015. Vol. 175. P. 124–133.
  106. Ma Q. et al. A new Na[(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]-based polymer electrolyte for solid-state sodium batteries // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5, № 17. P. 7738–7743.
  107. Qi X. et al. Sodium Bis(fluorosulfonyl)imide/Poly(ethylene oxide) Polymer Electrolytes for Sodium-Ion Batteries // ChemElectroChem. 2016. Vol. 3, № 11. P. 1741–1745.
  108. Shi K. et al. Solid-state polymer electrolytes with polypropylene separator-reinforced sandwich structure for room-temperature lithium ion batteries // J. Memb. Sci. 2021. Vol. 638. P. 119713.
  109. Zhou B. et al. Fabrication of Borate-Based Porous Polymer Electrolytes Containing Cyclic Carbonate for High-Performance Lithium Metal Batteries // ACS Appl. Energy Mater. 2021. Vol. 4, № 9. P. 9582–9593.
  110. Deng K. et al. Nonflammable highly-fluorinated polymer electrolytes with enhanced interfacial compatibility for dendrite-free lithium metal batteries // J. Power Sources. 2021. Vol. 510. P. 230411.
  111. Zuo C. et al. Fabrication of Elastic Cyclodextrin-Based Triblock Polymer Electrolytes for All-Solid-State Lithium Metal Batteries // ACS Appl. Energy Mater. 2021. Vol. 4, № 9. P. 9402–9411.
  112. Beshahwred S.L. et al. A modified trilayer membrane for suppressing Li dendrite growth in all-solid-state lithium-metal batteries // Chem. Eng. J. 2021. Vol. 426. P. 131850.
  113. Yin J. et al. High ionic conductivity PEO-based electrolyte with 3D framework for Dendrite-free solid-state lithium metal batteries at ambient temperature // Chem. Eng. J. 2021. P. 133352.
  114. Li Y. et al. A high strength asymmetric polymer–inorganic composite solid electrolyte for solid-state Li-ion batteries // Electrochim. Acta. 2022. Vol. 404. P. 139701.
  115. Mengesha T.H. et al. Freestanding Trilayer Hybrid Solid Electrolyte with Electrospun Interconnected Al-LLZO Nanofibers for Solid-State Lithium-Metal Batteries // ACS Appl. Energy Mater. 2021. Vol. 4, № 12. P. 14554–14574.

116. Huang X. et al. In Situ Synthesis of a  $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$  /Poly(vinylene carbonate) Hybrid Solid-State Electrolyte with Enhanced Ionic Conductivity and Stability // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. Vol. 4, № 9. P. 9368–9375.
117. Tong R.-A. et al. Solvent-Free Process for Blended PVDF-HFP/PEO and LLZTO Composite Solid Electrolytes with Enhanced Mechanical and Electrochemical Properties for Lithium Metal Batteries // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. Vol. 4, № 10. P. 11802–11812.
118. Siyal S.H. et al. Significant Reduction in Interface Resistance and Super-Enhanced Performance of Lithium-Metal Battery by In Situ Construction of Poly(vinylidene fluoride)-Based Solid-State Membrane with Dual Ceramic Fillers // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. Vol. 4, № 8. P. 8604–8614.
119. Yang S. et al. Gravity-driven Poly(ethylene glycol)@ $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  asymmetric solid polymer electrolytes for all-solid-state lithium batteries // *J. Power Sources.* 2022. Vol. 518. P. 230756.
120. Yu S. et al. Single-Ion-Conducting “Polymer-in-Ceramic” Hybrid Electrolyte with an Intertwined NASICON-Type Nanofiber Skeleton // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. Vol. 13, № 51. P. 61067–61077.
121. Park H. et al. Free-Standing, Robust, and Stable  $\text{Li}^+$  Conductive  $\text{Li}(\text{Sr},\text{Zr})_2(\text{PO}_4)_3$  /PEO Composite Electrolytes for Solid-State Batteries // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. Vol. 4, № 12. P. 13974–13982.
122. Azizi Samir M.A.S. et al. Plasticized nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose whiskers // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49, № 26. P. 4667–4677.
123. Xu K. Nonaqueous liquid electrolyte for lithium-based rechargeable batteries // *Chem Rev.* 2004. Vol. 104. P. 4303–4417.
124. Ding M.S. Liquid Phase Boundaries, Dielectric Constant, and Viscosity of PC-DEC and PC-EC Binary Carbonates // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society*, 2003. Vol. 150, № 4. P. A455.
125. L. Y.C. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. 2nd edit. Chapter 19. Amsterdam: Elsevier, 2014.
126. Chernyak Y. Dielectric Constant, Dipole Moment, and Solubility Parameters of Some Cyclic Acid Esters // *J. Chem. Eng. Data*. American Chemical Society, 2006. Vol. 51, № 2. P. 416–418.
127. Fornefeld-Schwarz U.M., Svejda P. *Refractive Indices and Relative Permittivities of Liquid Mixtures of  $\gamma$ -Butyrolactone,  $\gamma$ -Valerolactone,  $\delta$ -Valerolactone, or  $\epsilon$ -Caprolactone +*



- Benzene, + Toluene, or + Ethylbenzene at 293.15 K and 313.15 K and Atmospheric Pressure // *J. Chem. Eng. Data*. American Chemical Society, 1999. Vol. 44, № 3. P. 597–604.
128. Pal A., Singh Y.P. Viscosity in Water + Ethylene Glycol Dimethyl, +Diethylene Glycol Dimethyl, +Triethylene Glycol Dimethyl, and +Tetraethylene Glycol Dimethyl Ethers at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data*. American Chemical Society, 1996. Vol. 41, № 5. P. 1008–1011.
129. Iglesias T.P., Peón Fernández J. A new approach for prediction of the permittivity of mixtures // *J. Chem. Thermodyn.* 2001. Vol. 33, № 10. P. 1375–1381.
130. Kimura K., Fujishiro R. The Dipole Moments of the Oligether of Ethylene Glycol // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* The Chemical Society of Japan, 1966. Vol. 39, № 3. P. 608–610.
131. Bitner-Michalska A. et al. Liquid electrolytes containing new tailored salts for sodium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 222. P. 108–115.
132. Cao J., He R., Kyu T. Fire retardant, superionic solid state polymer electrolyte membranes for lithium ion batteries // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2017. Vol. 15. P. 68–75.
133. Жуковский В.М. et al. No Title // *Рос. Хим. Журн.* 2001. Vol. 44, № 4. P. 35.
134. Marcinek M. et al. Electrolytes for Li-ion transport – Review // *Solid State Ionics*. 2015. Vol. 276. P. 107–126.
135. Alloina F., Iojoiu C. 4 - Composite polymer electrolytes for electrochemical devices // *Polymer Electrolytes* / ed. Sequeira C., Santos D. Woodhead Publishing, 2010. P. 129–175.
136. Wang Y., Travas-Sejdic J., Steiner R. Polymer gel electrolyte supported with microporous polyolefin membranes for lithium ion polymer battery // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 148, № 3. P. 443–449.
137. Rao M. et al. Preparation and performance of gel polymer electrolyte based on electrospun polymer membrane and ionic liquid for lithium ion battery // *J. Memb. Sci.* 2012. Vol. 399–400. P. 37–42.
138. Sannier L. et al. Evaluation of GPE performances in lithium metal battery technology by means of simple polarization tests // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 158, № 1. P. 564–570.
139. Cheng X. et al. Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage // *Adv. Energy Mater.* 2018. Vol. 8, № 7. P. 1702184.
140. Liang S. et al. Gel polymer electrolytes for lithium ion batteries: Fabrication, characterization and performance // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 318. P. 2–18.
141. Rao M.M. et al. Preparation and performance analysis of PE-supported P(AN-co-MMA) gel polymer electrolyte for lithium ion battery application // *J. Memb. Sci.* 2008. Vol. 322, № 2. P. 314–319.

142. Yang Y.Q. et al. A sodium ion conducting gel polymer electrolyte // *Solid State Ionics*. 2015. Vol. 269. P. 1–7.
143. Eshetu G.G. et al. Polymeric ionic liquids for lithium-based rechargeable batteries // *Mol. Syst. Des. Eng. The Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 4, № 2. P. 294–309.
144. Pitawala H.M.J.C., Dissanayake M.A.K.L., Seneviratne V.A. Combined effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-fillers and EC plasticizer on ionic conductivity enhancement in the solid polymer electrolyte (PEO)<sub>9</sub>LiTf // *Solid State Ionics*. 2007. Vol. 178, № 13. P. 885–888.
145. Wang H. et al. A Composite Polymer Electrolyte Protect Layer between Lithium and Water Stable Ceramics for Aqueous Lithium-Air Batteries // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society*, 2013. Vol. 160, № 4. P. A728–A733.
146. Manuel Stephan A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries // *Eur. Polym. J.* 2006. Vol. 42, № 1. P. 21–42.
147. Баймуратова Г.Р. et al. Проводящие свойства нанокompозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля и наночастиц диоксида кремния на границе с литиевым электродом // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2018. P. 1648–1654.
148. Gadjourova Z. et al. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes // *Nature*. 2001. Vol. 412, № 6846. P. 520–523.
149. Zhang H. et al. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: Advances and perspectives // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 46, № 3. P. 797–815.
150. Zhang Z. et al. A ceramic/polymer composite solid electrolyte for sodium batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, № 41. P. 15823–15828.
151. Yu X. et al. A High-Performance All-Solid-State Sodium Battery with a Poly(ethylene oxide)–Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> Composite Electrolyte // *ACS Mater. Lett.* 2019. Vol. 1, № 1. P. 132–138.
152. Lyu Y.-Q. et al. Stabilizing Na-metal batteries with a manganese oxide cathode using a solid-state composite electrolyte // *J. Power Sources*. 2019. Vol. 416. P. 21–28.
153. Yaroslavtsev A.B.B. Ion transport in heterogeneous solid systems // *Rus J Inorg Chem*. 2000. Vol. 45, № 3. P. S249-267.
154. Yao M. et al. Solid polymer electrolyte with in-situ generated fast Li<sup>+</sup> conducting network enable high voltage and dendrite-free lithium metal battery // *Energy Storage Mater.* 2022. Vol. 44. P. 93–103.
155. Yu W. et al. Mg-based inorganic nanofibers constructing fast and multi-dimensional ion conductive pathways for all-solid-state lithium metal batteries // *J. Energy Chem.* 2022. Vol.

67. P. 684–696.
156. Blazejczyk A. et al. Novel Solid Polymer Electrolytes with Single Lithium-Ion Transport // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151, № 10. P. A1762–A1766.
157. Mehta M.A., Fujinami T., Inoue T. Boroxine ring containing polymer electrolytes // *J. Power Sources*. 1999. Vol. 81–82. P. 724–728.
158. Mathews K.L. et al. Solid polymer electrolytes which contain tricoordinate boron for enhanced conductivity and transference numbers // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2013. Vol. 1, № 4. P. 1108–1116.
159. Hekselman et al. Effect of calix[6]pyrrole anion receptor addition on properties of PEO-based solid polymer electrolytes doped with LiTf and LiTfSI salts // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55, № 4. P. 1298–1307.
160. Vaia R.A. et al. New polymer electrolyte nanocomposites: Melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates // *Adv. Mater. (Weinheim, Ger. John Wiley & Sons, Ltd)*, 1995. Vol. 7, № 2. P. 154–156.
161. Lee W.-J. et al. Preparation and ionic conductivity of sulfonated-SEBS/SiO<sub>2</sub>/plasticizer composite polymer electrolyte for polymer battery // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 164, № 1. P. 65–72.
162. Zhang H. et al. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46, № 3. P. 797–815.
163. Bouchet R. et al. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries // *Nat. Mater.* 2013. Vol. 12, № 5. P. 452–457.
164. Lin K.-J., Maranas J.K. Cation Coordination and Motion in a Poly(ethylene oxide)-Based Single Ion Conductor // *Macromolecules. American Chemical Society*, 2012. Vol. 45, № 15. P. 6230–6240.
165. Dou S. et al. Synthesis and Characterization of Poly(Ethylene Glycol)-Based Single-Ion Conductors // *Chem. Mater. American Chemical Society*, 2006. Vol. 18, № 18. P. 4288–4295.
166. Sun X.-G., Hou J., Kerr J.B. Comb-shaped single ion conductors based on polyacrylate ethers and lithium alkyl sulfonate // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50, № 5. P. 1139–1147.
167. Liang S. et al. Synthesis and Lithium Ion Conduction of Polysiloxane Single-Ion Conductors Containing Novel Weak-Binding Borates // *Chem. Mater. American Chemical Society*, 2012. Vol. 24, № 12. P. 2316–2323.
168. Benrabah D. et al. Cationic conductivity in poly(oxyethylene oxide) networks // *J. Power Sources*. 1995. Vol. 54, № 2. P. 456–460.
169. Yampolskii Y.P., Belov N.A., Alentiev A.Y. Fluorine in the structure of polymers:

- influence on the gas separation properties // *Russ. Chem. Rev.* 2019. Vol. 88, № 4. P. 387–405.
170. Liu Y. et al. Ion exchange membranes as electrolyte for high performance Li-ion batteries // *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry*, 2012. Vol. 5, № 10. P. 9007.
171. Cao C. et al. Nafion membranes as electrolyte and separator for sodium-ion battery // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, № 28. P. 16110–16115.
172. Voropaeva D. et al. Polymer Electrolytes for LIBs Based on Perfluorinated Sulfocationic Nepem-117 Membrane and Aprotic Solvents // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, 2019. Vol. 123, № 48. P. 10217–10223.
173. Voropaeva D.Y. et al. Solvation and sodium conductivity of nonaqueous polymer electrolytes based on Nafion-117 membranes and polar aprotic solvents // *Solid State Ionics. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 324. P. 28–32.
174. Polunin E. V. et al. High pressure synthesis and transport properties of a perfluorinated sulfocationic exchange membrane // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29, № 6. P. 661–662.
175. Tsuchida E. et al. Poly[(*t*-carboxy)oligo(oxyethylene) methacrylate] as a new type of polymeric solid electrolyte for alkali-metal ion transport // *Macromolecules. American Chemical Society*, 1989. Vol. 22, № 4. P. 1771–1775.
176. Meziane R. et al. Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 57. P. 14–19.
177. Huang X. et al. Electrical properties of a single lithium-ion conductor PMSEO-PLPMS // *Solid State Ionics*. 1992. Vol. 51, № 1. P. 69–73.
178. Bannister D.J. et al. 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 (Guildf)*. 1984. Vol. 25, № 9. P. 1291–1296.
179. Feng S. et al. Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on poly[(4-styrenesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide] anions // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 93. P. 254–263.
180. Ma Q. et al. Single Lithium-Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on a Super-Delocalized Polyanion // *Angew Chem Int Ed Engl*. 2016. Vol. 55, № 7. P. 2521–2525.
181. Ma Q. et al. Impact of the functional group in the polyanion of single lithium-ion conducting polymer electrolytes on the stability of lithium metal electrodes // *RSC Adv. The Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 6, № 39. P. 32454–32461.
182. Chen S. et al. Cross-linked Single-Ion Solid Polymer Electrolytes with Alternately Distributed Lithium Sources and Ion-Conducting Segments for Lithium Metal Batteries // *Macromolecules*. 2021. Vol. 54, № 19. P. 9135–9144.

183. Ishihara K., Hasegawa A., Yamamoto H. Polystyrene-Bound Tetrafluorophenylbis(triflyl)methane as an Organic-Solvent-Swellable and Strong Brønsted Acid Catalyst // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2001. Vol. 40, № 21. P. 4077–4079.
184. Zhang Z., Zhou S., Nie J. Polymer-supported sulfonimide as a novel water-tolerant Brønsted acid catalyst for esterification of equimolar carboxylic acids and alcohols // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2007. Vol. 265, № 1–2. P. 9–14.
185. Thomas B.H. et al. Synthesis of 3,6-dioxo- $\Delta^7$ -4-trifluoromethyl perfluorooctyl trifluoromethyl sulfonimide: bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl] superacid monomer and polymer // *J. Fluor. Chem.* 2004. Vol. 125, № 8. P. 1231–1240.
186. Xiao J., Zhang Z., Nie J. Preparation, characterization and catalytic activity of polystyrene with pendent perfluoroalkylsulfonylimide groups // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2005. Vol. 236, № 1–2. P. 119–124.
187. Liu K. et al. Design of High-Voltage Stable Hybrid Electrolyte with an Ultrahigh Li Transference Number // *ACS Energy Lett.* 2021. P. 1315–1323.
188. Porcarelli L. et al. Single-ion triblock copolymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and methacrylic sulfonamide blocks for lithium metal batteries // *J. Power Sources.* 2017. Vol. 364. P. 191–199.
189. Yaroslavtsev A.B. Perfluorinated ion-exchange membranes // *Polym. Sci. Ser. A.* 2013. Vol. 55, № 11. P. 674–698.
190. Ding Y. et al. Pre-irradiation grafted single lithium-ion conducting polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride) // *Solid State Ionics.* 2018. Vol. 323. P. 16–24.
191. Gao J. et al. Lithiated Nafion as polymer electrolyte for solid-state lithium sulfur batteries using carbon-sulfur composite cathode // *J. Power Sources.* 2018. Vol. 382. P. 179–189.
192. Voropaeva D.Y. et al. Conductivity of Nafion-117 membranes intercalated by polar aprotic solvents // *Ionics (Kiel)*. Institute for Ionics, 2018. Vol. 24, № 6. P. 1685–1692.
193. Sanginov E.A. et al. Study of the transport of alkali metal ions in a nonaqueous polymer electrolyte based on Nafion // *Solid State Ionics.* 2017. Vol. 300. P. 26–31.
194. Oh H. et al. Poly(arylene ether)-Based Single-Ion Conductors for Lithium-Ion Batteries // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 2016. Vol. 28, № 1. P. 188–196.
195. Rohan R. et al. Functionalized polystyrene based single ion conducting gel polymer electrolyte for lithium batteries // *Solid State Ionics.* 2014. Vol. 268. P. 294–299.
196. Cao C. et al. A sulfonimide-based alternating copolymer as a single-ion polymer electrolyte for high-performance lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 5, № 43. P. 22519–22526.
197. Li Z. et al. Creating ionic channels in single-ion conducting solid polymer electrolyte by

- manipulating phase separation structure // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 6, № 48. P. 24848–24859.
198. Porcarelli L. et al. Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Lithium Metal Polymer Batteries that Operate at Ambient Temperature // *ACS Energy Lett. American Chemical Society*, 2016. Vol. 1, № 4. P. 678–682.
199. Zhong Y. et al. Ultrahigh Li-ion conductive single-ion polymer electrolyte containing fluorinated polysulfonamide for quasi-solid-state Li-ion batteries // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 7, № 42. P. 24251–24261.
200. Zhang Y. et al. A gel single ion polymer electrolyte membrane for lithium-ion batteries with wide-temperature range operability // *RSC Adv. The Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 4, № 40. P. 21163–21170.
201. Xu G. et al. Synthesis, Characterization and Battery Performance of A Lithium Poly (4-vinylphenol) Phenolate Borate Composite Membrane // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 139. P. 264–269.
202. Б. Я.А., В.В. Н. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // *Российские Нанотехнологии*. 2009. Vol. 4, № 3–4. P. 22.
203. Doyle M. et al. Ionic Conductivity of Nonaqueous Solvent-Swollen Ionomer Membranes Based on Fluorosulfonate, Fluorocarboxylate, and Sulfonate Fixed Ion Groups // *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105. P. 8.
204. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. The morphology in nafion<sup>†</sup> perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies // *J Polym Sci Polym Phys*. 1981. Vol. 19.
205. Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution // *Polymer (Guildf)*. 2000. Vol. 4. P. 10.
206. Weiss R.A. et al. Block copolymer ionomers: 2. Viscoelastic and mechanical properties of sulphonated poly(styrene-ethylene/butylene-styrene) // *Polymer (Guildf)*. 1991. Vol. 32, № 15. P. 8.
207. Lu X., Steckle W.P., Weiss R.A. Ionic aggregation in a block copolymer ionomer // *Macromolecules. American Chemical Society*, 1993. Vol. 26, № 22. P. 5876–5884.
208. Lu X. et al. Morphological Studies of a Triblock Copolymer Ionomer by Small Angle X-ray Scattering // *Macromolecules*. 1993. Vol. 26. P. 6.
209. Kim J. et al. Effect of Casting Solvent on Morphology and Physical Properties of Partially Sulfonated Polystyrene-blockpoly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene Copolymers // *Macromol. Rapid Commun*. 2002. Vol. 23. P. 4.
210. Elabd Y.A. et al. Transport Properties of Sulfonated Poly(styrene-b-isobutylene-b-styrene)

- Triblock Copolymers at High Ion-Exchange Capacities // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39. P. 9.
211. Carretta N., Tricoli V., Picchioni F. Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation // *J Membr Sci*. 2000. Vol. 166. P. 9.
212. ВИ З., ВВ Н. Перенос ионов в мембранах. Москва: Наука, 1996.
213. Berezina N.P. et al. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure // *Adv. Colloid Interface Sci*. 2008. Vol. 139, № 1–2. P. 3–28.
214. Сангинов Е.А. et al. Литий-ионная проводимость мембраны Нафион, набухшей в ряде органических растворителей // *Электрохимия*. 2015. Vol. 51, № 10. P. 1115–1120.
215. Ratner M.A., Johansson P., Shriver D.F. *Polymer Electrolytes: Ionic Transport Mechanisms and Relaxation Coupling* // *MRS Bull.* 01/31. Cambridge University Press, 2011. Vol. 25, № 3. P. 31–37.
216. Yao P. et al. Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries // *Frontiers in Chemistry*. 2019. Vol. 7. P. 5876-.
217. Liu Q. et al. Polymer chain diffusion and Li<sup>+</sup> hopping of poly(ethylene oxide)/LiAsF<sub>6</sub> crystalline polymer electrolytes as studied by solid state NMR and ac impedance // *Solid State Ionics*. 2014. Vol. 255. P. 74–79.
218. Bachman J.C. et al. *Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction* // *Chem. Rev.* (Washington, DC, United States). American Chemical Society, 2016. Vol. 116, № 1. P. 140–162.
219. Kumar A. et al. Ionic conduction in 70 MeV C<sup>5+</sup> ion-irradiated P(VDF–HFP)–(PC+DEC)–LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> gel polymer electrolyte system // *Solid State Ionics*. 2005. Vol. 176, № 17. P. 1585–1590.
220. Sanginov E.A. et al. Lithium-ion conductivity of the Nafion membrane swollen in organic solvents // *Russ. J. Electrochem.* (Translation *Elektrokhimiya*). 2015. Vol. 51, № 10. P. 986–990.
221. Diederichsen K.M., Buss H.G., McCloskey B.D. The Compensation Effect in the Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) Equation for Polymer-Based Electrolytes // *Macromolecules*. American Chemical Society, 2017. Vol. 50, № 10. P. 3831–3840.
222. Березина Н.П. et al. Физико-химические свойства ионообменных материалов. Практикум. Краснодар: министерство образования Российской Федерации, Кубанский государственный университет, 1999. 82 p.
223. Berezina N.P., Timofeev S. V, Kononenko N.A. Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport

- properties // *J. Memb. Sci.* 2002. Vol. 209, № 2. P. 10.
224. Golubenko D. V, Yaroslavtsev A.B. New approach to the preparation of grafted ion exchange membranes based on UV-oxidized polymer films and sulfonated polystyrene // *Mendelev Commun.* 2017. Vol. 27, № 6. P. 572–573.
225. Looyenga H. Dielectric constants of homogeneous mixture // *Mol. Phys.* 1965. Vol. 9, № 6. P. 501–511.
226. Wang M., Zhao F., Dong S. A Single Ionic Conductor Based on Nafion and Its Electrochemical Properties Used As Lithium Polymer Electrolyte // *J. Phys. Chem. B.* American Chemical Society, 2004. Vol. 108, № 4. P. 6.
227. Gruger A. et al. Nanostructure of Nafion membranes at different states of hydration An IR and Raman study // *Vib. Spectrosc.* 2001. Vol. 26. P. 215–225.
228. Biliskov N. Infrared optical constants, molar absorption coefficients, dielectric constants, molar polarisabilities, transition moments and dipole moment derivatives of liquid N,N-dimethylacetamide-carbon tetrachloride mixtures // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2011. Vol. 79, № 2. P. 295–301.
229. Voropaeva D.Y. et al. Conductivity of Nafion-117 membranes intercalated by polar aprotic solvents // *Ionics (Kiel)*. Institute for Ionics, 2018. Vol. 24, № 6. P. 1685–1692.
230. Eisenberg A., (Eds). *Perfluorinated Ionomer Membranes*. Washington: American Chemical Society, 1982. 500 p.
231. Kuwertz R. et al. Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion® membranes // *J. Memb. Sci.* 2016. Vol. 500. P. 225–235.
232. Chia C.-H. et al. Resolve the pore structure and dynamics of Nafion 117: application of high resolution <sup>7</sup>Li solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 42. P. 22440.
233. Volkov V.I. et al. Water self-diffusion and ionic conductivity in perfluorinated sulfocationic membranes MF-4SK // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55, № 3. P. 315–317.
234. Volkov V.I., Marinin A.A. NMR methods for studying ion and molecular transport in polymer electrolytes // *Russ. Chem. Rev.* 2013. Vol. 82, № 3. P. 248–272.
235. Ponrouch A. et al. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5, № 9. P. 8572.
236. Aminabhavi T.M., Gopalakrishna B. Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylacetamide, Acetonitrile, Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, 1,4-Dioxane, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, and 2-Ethox // *J. Chem. Eng. Data*. American Chemical Society, 1995. Vol. 40, № 4. P. 856–861.



237. Pineri M., Volino F., Escoubes M. Evidence for sorption-desorption phenomena during thermal cycling in highly hydrated perfluorinated membranes // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1985. Vol. 23. P. 12.
238. Pineri M. et al. Water sorption-desorption in Nafion® membranes at low temperature, probed by micro X-ray diffraction // *J. Power Sources.* 2007. Vol. 172, № 2. P. 587–596.
239. Golubenko D. V. et al. Influence of the water state on the ionic conductivity of ion-exchange membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene // *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 197. P. 192–199.
240. Sláma I., Malá J. Glass-forming ability and glass-transition temperatures of some salt - dimethylacetamide systems // *Chem. Pap.* . 1988. Vol. 42. P. 7.
241. Safronova E.Y. et al. New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems // *J. Memb. Sci.* 2016. Vol. 515. P. 196–203.
242. Hosoda T. et al. Effect of solvents and thermal annealing on the morphology development of a novel block copolymer ionomer: a case study of sulfonated polystyrene-block-fluorinated polyisoprene // *J. Polym. Eng.* 2013. Vol. 33, № 1.
243. 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 // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 50, № 2–3. P. 375–378.
244. Sulfonation and chlorosulfonation of aromatic compounds using chlorosulfonic acid // *Chlorosulfonic Acid: A Versatile Reagent* / ed. Cremlyn R.J. The Royal Society of Chemistry, 2002. P. 35–145.
245. Gutmann V. Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents // *Electrochim. Acta.* 1976. Vol. 21. P. 10.
246. Pasgreta E. et al. Ligand-exchange processes on solvated lithium cations: DMSO and water/DMSO mixtures // *ChemPhysChem.* 2007. Vol. 8, № 9. P. 1315–1320.
247. Волков В.И. et al. Самодиффузия воды и ионная проводимость в перфторированных сульфокатионообменных мембранах МФ-4СК // *Журнал неорганической химии.* 2010. Vol. 55, № 3. P. 255–257.
248. Feiring A.E. et al. Novel Aromatic Polymers with Pendant Lithium Perfluoroalkylsulfonate or Sulfonimide Groups // *Macromolecules.* 2000. Vol. 33. P. 9262.
249. Opitz G. Sulfines and Sulfenes – the S-Oxides and S,S-Dioxides of Thioaldehydes and Thioketones // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 1967. Vol. 6, № 2. P. 107–123.
250. Hwang H.Y. et al. Preparation of sulfonated SEBS block copolymer membranes and their permeation properties // *Desalination.* 2008. Vol. 233, № 1–3. P. 173–182.

251. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. 3d ed. . Baffins Lane, England: John Wiley & son, LTD, 2001.
252. Martinelli E. et al. Low Surface Energy Properties of Smectic Fluorinated Block Copolymer/SEBS Blends // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2009. Vol. 500, № 1. P. 51–62.
253. Mark J.E. *Polymer Data Handbook* . Oxford University Press, Inc., 1999.
254. Safronova E. et al. Mechanical properties and influence of straining on ion conductivity of perfluorosulfonic acid Nafion®-type membranes depending on water uptake // *J. Memb. Sci.* 2015. Vol. 473. P. 218–225.
255. Tang Y. et al. An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 425, № 1–2. P. 297–304.
256. Voropaeva D. et al. Polymer Electrolytes for LIBs Based on Perfluorinated Sulfocationic Nepem-117 Membrane and Aprotic Solvents // *J. Phys. Chem. B.* American Chemical Society, 2019. Vol. 123, № 48. P. 10217–10223.
257. Saikia D. et al. Highly conductive and electrochemically stable plasticized blend polymer electrolytes based on PVdF-HFP and triblock copolymer PPG-PEG-PPG diamine for Li-ion batteries // *J. Power Sources.* 2011. Vol. 196, № 5. P. 2826–2834.
258. Vedenyapina M.D. et al. Interaction between Sodium and Dimethylacetamide As the Cause of Instability in the Operation of a Sodium-Ion Battery // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. Vol. 94, № 6. P. 1276–1279.
259. Li H. et al. A novel single-ion conductor gel polymer electrolyte prepared by co-irradiation grafting and electrospinning process // *Solid State Ionics.* Elsevier, 2020. Vol. 347, № November 2019. P. 115246.
260. Tolganbek N. et al. Current state of high voltage olivine structured LiMPO<sub>4</sub> cathode materials for energy storage applications: A review // *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 882. P. 160774.
261. Ghosh S. et al. A Review on High-Capacity and High-Voltage Cathodes for Next-Generation Lithium-ion Batteries // *J. Energy Power Technol.* 2021. Vol. 4, № 1. P. 1–1.
262. Jiang L. et al. A self-cooling and flame-retardant electrolyte for safer lithium ion batteries // *Sustain. Energy Fuels.* 2018. Vol. 2, № 6. P. 1323–1331.
263. Becking J. et al. Lithium-Metal Foil Surface Modification: An Effective Method to Improve the Cycling Performance of Lithium-Metal Batteries // *Adv. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 4, № 16. P. 1700166.
264. Bieker G., Winter M., Bieker P. Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Royal Society of

- Chemistry, 2015. Vol. 17, № 14. P. 8670–8679.
265. Bai P. et al. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9, № 10. P. 3221–3229.
266. Borzutzki K. et al. Lithium deposition in single-ion conducting polymer electrolytes // *Cell Reports Phys. Sci.* 2021. Vol. 2, № 7. P. 100496.
267. Evshchik E. Yu., Sanginov E. A., Kayumov R. R., Zhuravlev V. D., Bushkova O. V., Dobrovolsky Yu. A.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$  Solid-State Lithium-Ion Full Cell with Lithiated Nafion membrane // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. P. 2216–2225.