

УДК 544.6

СУЛЬФОКАТИОНИТНЫЕ МЕМБРАНЫ ИНИОН, ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТОМ

© 2024 г. Р. Р. Каюмов^a, А. А. Лочина^{a,b}, А. Н. Лапшин^a, А. В. Бакиров^{c,d}, Л. В. Шмыглева^{a,*}

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии,
Российская академия наук, 142432, Черноголовка, Россия

^bМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский
университет), 141701, Долгопрудный, Россия

^cИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Российская
академия наук, 117393, Москва, Россия

^dНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182, Россия, Москва

*e-mail: shmygleval@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.24

После доработки 25.04.24

Принята к публикации 18.06.24

Быстроразвивающаяся сфера применения портативных источников энергии требует поиска и разработки эффективных материалов для таких устройств. Для повышения безопасности самых распространенных металл-ионных аккумуляторов (литий- и натрий-ионных) вместо жидкого электролита предлагается использовать гель-полимерный электролит с униполярной проводимостью на основе Нафион-подобного электролита (Инион), пластифицированного апротонными растворителями. В работе представлены результаты исследования термической стабильности, молекулярной и надмолекулярной упаковки, а также ионной проводимости мембраны Инион в литиевой и натриевой формах, пластифицированных пропиленкарбонатом, с применением методов синхронного термического анализа, ИК-спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния и импедансной спектроскопии.

Ключевые слова: Инион, гель-полимерные электролиты, циклические карбонаты, металл-ионные аккумуляторы, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S2218117224040037, **EDN:** MQBQAN

С быстрым развитием различных портативных электронных устройств (ноутбуков, телефонов, фонариков, фитнес-браслетов, игрушек и т.д.) растет и необходимость в разработке стабильных и долговечных источников питания. На сегодняшний день из-за своей высокой плотности энергии и относительно длительного срока эксплуатации самыми распространенными системами хранения энергии являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) [1] – вторичный (перезаряжаемый) тип электрохимических источников энергии, состоящий из двух электродов, разделенных электролитом. Основная доля коммерчески доступных аккумуляторов приходится на устройства с жидкими биполярными электролитами (представляющими собой раствор литиевой соли в смеси апротонных растворителей) [2, 3]. Несмотря на широкое распространение, проблемы безопасности ЛИА с жидким электролитом остаются нерешенными. Использование гель-полимерных систем с униполярной

проводимостью по ионам металла позволит решить проблемы термической стабильности, пожаро- и взрывобезопасности, утечки жидкости, а также исключит необходимость использования сепаратора (дополнительного компонента ЛИА), при этом создавая возможность производства гибких устройств [4]. Помимо этого, ограниченность ресурсов для ЛИА способствует развитию альтернативных направлений, в частности использования натрия и других металлов [1, 5].

К электролитам в металл-ионных аккумуляторах (МИА) предъявляется ряд требований: широкое окно электрохимической стабильности, высокая термическая и химическая стабильности, высокая униполярная ионная проводимость (не менее 10^{-4} См/см) в широком диапазоне температур [4–7]. Перспективным полимерным материалом для использования в МИА в качестве электролита являются перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Нафион™ (Chemours,

США). Структура полимеров состоит из основной фторуглеродной цепи, обеспечивающей термическую и химическую стабильность, и сульфогрупп на концах боковых цепей разной длины, отвечающих за ионную проводимость. Данная структура позволяет применять такие материалы в различных электрохимических устройствах, в том числе МИА [8,9,18–25,10–17]. На сегодняшний день в мире коммерчески выпускаются Нафион-подобные мембраны с разной длиной боковой цепи, например Aquivion® (Syensqo SA, Бельгия), Nepem (Thinkre Membrane Materials, КНР), GP-LEM (Liaoning Grepalofu New Energy Co. Ltd., КНР), GORE-SELECT® (W.L. Gore & Associates, Inc., США) и др. В данной работе исследуется Нафион-подобная мембрана (далее Инион), которая может иметь как короткую, так и длинную боковую цепь. Ранее было показано, что протонная проводимость образцов с короткой боковой цепью в кислой форме не уступает мембране Нафион [26, 27].

Помимо основных преимуществ кислая форма Нафион-подобных мембран, независимо от длины боковой цепи, легко переводится в любую катионную форму [28–30, 31]. Однако для достижения достаточных величин ионной проводимости любую катионную форму такого полимера необходимо насыщать растворителем (для использования в водородно-воздушных топливных элементах кислую форму – водой, а для МИА пластифицировать апротонными растворителями). Подбор оптимального апротонного растворителя среди карбонатов, амидных растворителей, диметилсульфоксида, сульфолана, эфиров и др., или состава их смеси позволяет добиться расширения рабочего интервала температур [20, 22, 25, 29, 30, 32–34] и окна электрохимической стабильности [20, 23, 35], а также повышения удельной ионной проводимости. Кроме того, такой электролит способствует пожаро- и взрывобезопасности устройств благодаря подавлению роста дендритов [36–40], приводящих к короткому замыканию, и негорючести полимера, поскольку полимерные матрицы не поддерживают горение даже при пластификации смесью с горючим диметилкарбонатом [20, 41]. Пластификаторы из класса карбонатов, в частности циклические этиленкарбонат и пропиленкарбонат (ПК), являются наиболее часто используемыми для электролитных материалов МИА [42, 43], в том числе и полимерных Нафион-подобных [12, 15, 20, 23, 34, 36, 44–46].

Поэтому целью данной работы было исследование влияния пластификации пропиленкарбонатом литиевой и натриевой форм Нафион-подобной мембраны Инион на термическую стабильность, молекулярную и надмолекулярную упаковки, а также ионную проводимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовалась мембрана Инион с длинной боковой цепью в кислой форме толщиной ~15 мкм и ЭВ = 1100 г/моль (полученная не экструзионным методом), предоставленная компанией ООО "ИнЭнерджи" (Россия). Перед переводом в литиевую и натриевую формы мембрана подвергалась очистке, аналогично мембране Нафион [21, 22, 29, 35]. Для этого мембрана обрабатывалась 5%-ным раствором пероксида водорода в течение 1 ч при температуре 100°C и промывалась дистиллированной водой, затем выдерживалась в 1М H₂SO₄ при 80°–100 °С в течение 2 ч и повторно промывалась дистиллированной водой. Перевод мембраны в Li⁺- и Na⁺-формы проводился по стандартной для подобных систем методике [20, 24, 29, 32]: образцы выдерживались в растворах 10 масс. % LiOH или NaOH при 100°C в течение 2 ч с последующим тщательным промыванием дистиллированной водой. Полученные образцы мембран Li-Инион и Na-Инион сушились при 60°C в течение 1 ч сушильном шкафу Binder (Germany), после чего в стеклянной вакуумной печи Buchi (Швейцария) при температуре 130°C и давлении 10 мбар в течение 2–3 ч.

В качестве пластификатора для полученных мембран использовался безводный ПК (Sigma-Aldrich, >99%), физико-химические свойства которого приведены в работах [13, 20]. ПК использовался без предварительной очистки, перед использованием растворитель выдерживался над активированными молекулярными ситами с размером пор 3 Å. Все работы с мембраной и растворителем проводились в атмосфере аргона в сухом перчаточном боксе MBRAUN UNILAB glove box (MBraun Inertgas-Systeme, Германия), содержание O₂ и H₂O в атмосфере бокса составляло менее 1 ppm.

Для получения пластифицированных полиэлектролитов высушенные образцы мембран Li-Инион и Na-Инион выдерживались в ПК в течение 2 суток в присутствии активированных молекулярных сит при комнатной температуре. Для удаления капель жидкой фазы ПК с поверхности мембран использовалась фильтровальная бумага.

Методы

Термическая стабильность образцов и степень насыщения определялись методом синхронного термического анализа (СТА) на приборах фирмы Netzsch STA 409 PC Luxx® (Германия). Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были записаны в температурном интервале 35°–600°C в потоке аргона при скорости нагрева

Таблица 1. Толщина (d), степень насыщения (W), температура начала термического разложения полимерной матрицы ($T_{\text{разл}}$), векторы рассеяния (q) и межплоскостные расстояния (d), соответствующие кристаллическим и гидрофильным доменам в образцах мембраны Инион

Образец	Δd , %	W , %	$T_{\text{разл}}$, °C	МУРР			
				“Плечо матрицы”		Пик иономера	
				q_m , нм ⁻¹	d_m , нм	q_i , нм ⁻¹	d_i , нм
Н-Инион	–	–	–	0.77	8.16	2.56	2.45
Li-Инион	–	–	451	0.75	8.38	2.25	2.79
Li-Инион/ПК	125	317	461	0.59	10.65	2.89	2.17
Na-Инион	–	–	472	0.77	8.16	2.32	2.71
Na-Инион/ПК	120	73	492	0.83	7.57	2.13	2.95
Li-Нафион115,117/ПК	23 [30]	55 [43], 65 [30]	–	0.18 [43]	34.5 [43]	1.00 [43]	6.3 [43]
Na-Нафион115/ПК [20]	19	19	497	0.49	12.8	1.97	3.19

* В скобках приведены величины W для мембраны Нафион.

10°С/мин. Степень насыщения W (масс. %) катионных форм мембраны Инион в ПК определялась из величины первичной потери массы Δm при нагревании образца до 300–400°С по формуле $W = (\Delta m / (100 - \Delta m)) \times 100\%$.

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) приготовленных образцов регистрировались под вакуумом (< 1 гПа) на спектрометре Vertex 70V при комнатной температуре с применением алмазной приставки фирмы Bruker в диапазоне 50–4500 см⁻¹ (разрешение 4 см⁻¹, 50 сканов). Время нахождения образца геле-полимерного электролита на воздухе при переносе в приставку до запуска откачки кюветного отделения спектрометра не превышало 0.5 мин.

Дифрактограммы малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) образцов в малых углах были получены на станции БиоМУР Курчатовского синхротрона. Источником излучения служил поворотный магнит 1.7 Т с энергией 8 кэВ (1.433 Å) с разрешением $dE/E \cdot 10^{-3}$ и потоком фотонов 10^9 на образце; для формирования пучка использовали монохроматор – треугольный кристалл Si(111) с фокусировкой в горизонтальном направлении и зеркало – плоское с родиевым напылением. Размер пучка на образце составлял 0.4×0.3 мм, для регистрации картин дифракции использовали двумерный детектор DectrisPilatus 1M. Расстояние от образца до детектора составляло 700 мм. В качестве калибровочного стандарта использовали бегенат серебра (AgVh). Диапазон величин вектора обратного рассеяния q составил 0.005–9.4 нм⁻¹, экспозиция 300 с. Для обработки полученных картин

рассеяния были применены пакеты программного обеспечения Fit2D и ImageJ.

Ионная проводимость образцов исследовалась в поперечном направлении мембраны методом импедансной спектроскопии в температурной области от +60 до –50°С. Измерения проводились на приборе Р-5Х (ООО “Элинс”, Россия) в интервале частот 1 Гц – 2 МГц в симметричных двухэлектродных ячейках Ti/образец/Ti с активной площадью 0.2 см². Амплитуда внешнего переменного сигнала составляла 50 мВ. Для расчета ионной проводимости образцов использовалась аппроксимация полученных спектров экспериментальной ячейки согласно эквивалентной схеме, приведенной в работе [47]. Удельная проводимость мембран σ рассчитывалась по соотношению $\sigma = d / (R_e \times S)$, где d – толщина набухшей мембраны, R_e – сопротивление мембраны, S – площадь электрического контакта. Погрешность определения проводимости не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Изменение толщины образца d при пластификации ПК не зависит от природы катиона и составляет 120–125% (табл. 1). При этом степень насыщения полимерной матрицы W сильно различается: более чем в 4 раза для литиевой и натриевой форм Иниона (табл. 1), и составляет, соответственно, 317 и 73%. Для мембраны Na-Нафион также наблюдается более низкие величины W по сравнению с Li-Нафион (например, в случае насыщении ЭК $W = 24$ –77% [20,30] и 135–200% [32, 48] для

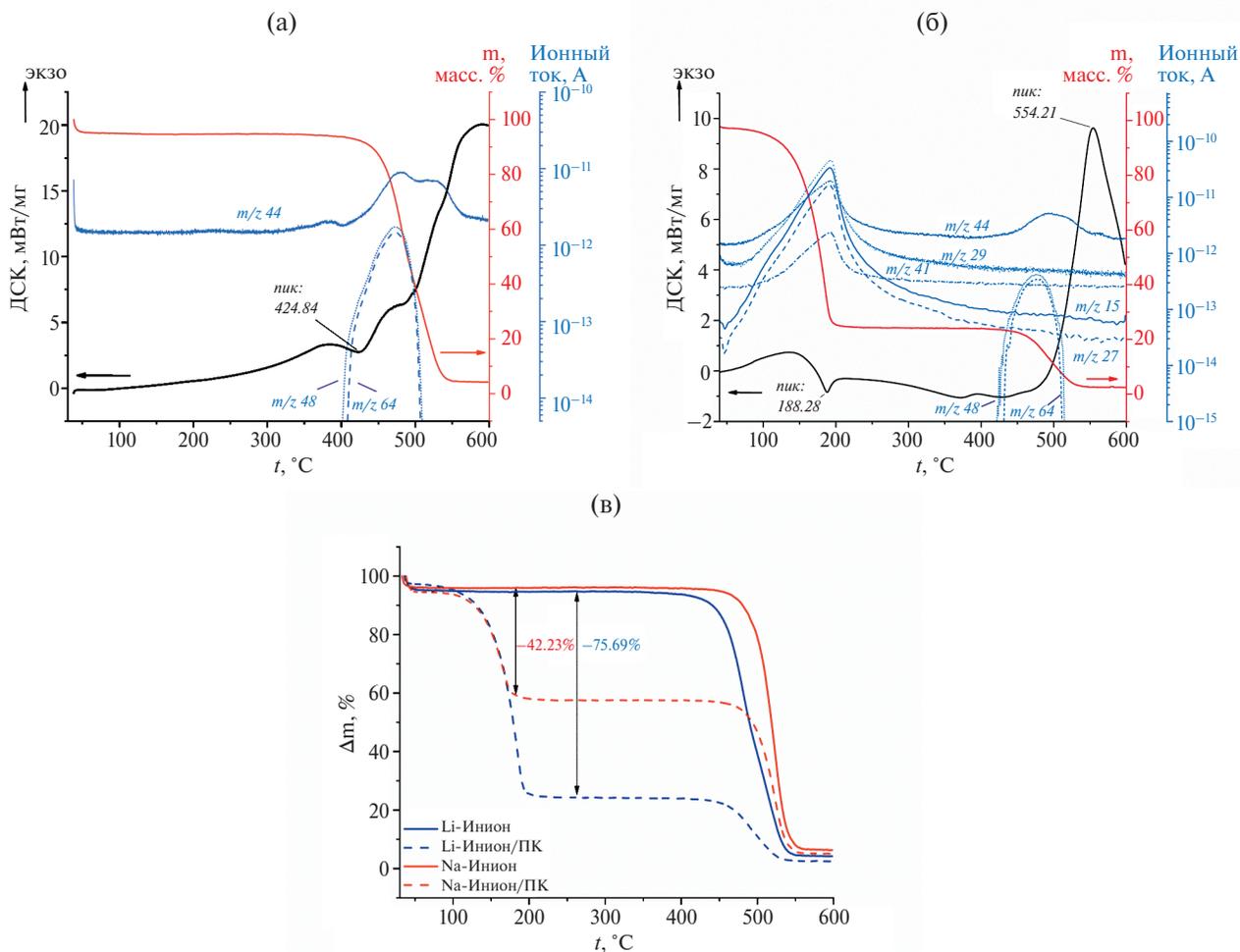


Рис. 1. Кривые СТА и ионных токов образцов Li-Инион (а) и Li-Инион/ПК (б); кривые ТГА мембраны Инион в литиевой и натриевой формах (в).

мембран Нафион115,117 в Na⁺- и Li⁺-формах, соответственно). Разница в поведении этих полимерных матриц заключается в том, что величина *W* для исследуемых мембран Инион значительно больше (в 4–5 раз), чем для Нафиона. Такое различие может свидетельствовать о наличии структурных особенностей Иниона.

По термической стабильности Инион не уступает Нафиону, при этом также наблюдается увеличение температуры начала термического разложения в ряду катионных форм Li⁺–Cs⁺ [22, 49, 50]. Для непластифицированных образцов наблюдается только стадия термического разложения полимерной матрицы при нагревании до 450–550 °С, что подтверждается увеличением ионного тока фрагментов SO и SO₂ боковых цепей (*m/z* = 48 и 64) (рис. 1а). Признаки протекания других процессов ниже температуры разложения на кривых СТА отсутствуют. В случае литиевой формы Иниона процесс разложения проходит двухстадийно, что подтверждается наличием пиков 2 эндотермических

процессов на кривой ДСК и 2 пиков на кривой ионного тока с *m/z* = 44 (рис. 1а).

Для пластифицированных образцов на кривых ТГА наблюдается двухступенчатая потеря массы: удаление растворителя при температурах 115–200 °С и термическое разложение полимерной матрицы при 460–550 °С. Двухстадийность разложения образца Li-Инион/ПК менее выражена по сравнению с сухой мембраной (рис. 1б). Кривые ионного тока для разложения аналогичны кривым для сухих образцов, а кривые удаления ПК показывают пики для остатков с соотношением массы к заряду 15, 27, 29, 41 и 44, что соответствует фрагментам молекулы ПК: (CH₃), (CCH₃), (CHO), (COCH) и (OCO), соответственно.

Молекулярная структура образцов была исследована методом ИК-спектроскопии. Спектры ИК НПВО мембран Инион идентичны спектрам Нафиона (рис. 2а). Отнесение колебаний проводили по известным спектрам ИК НПВО пластификатора ПК [51], и мембраны Нафион [22, 52–56]. В случае

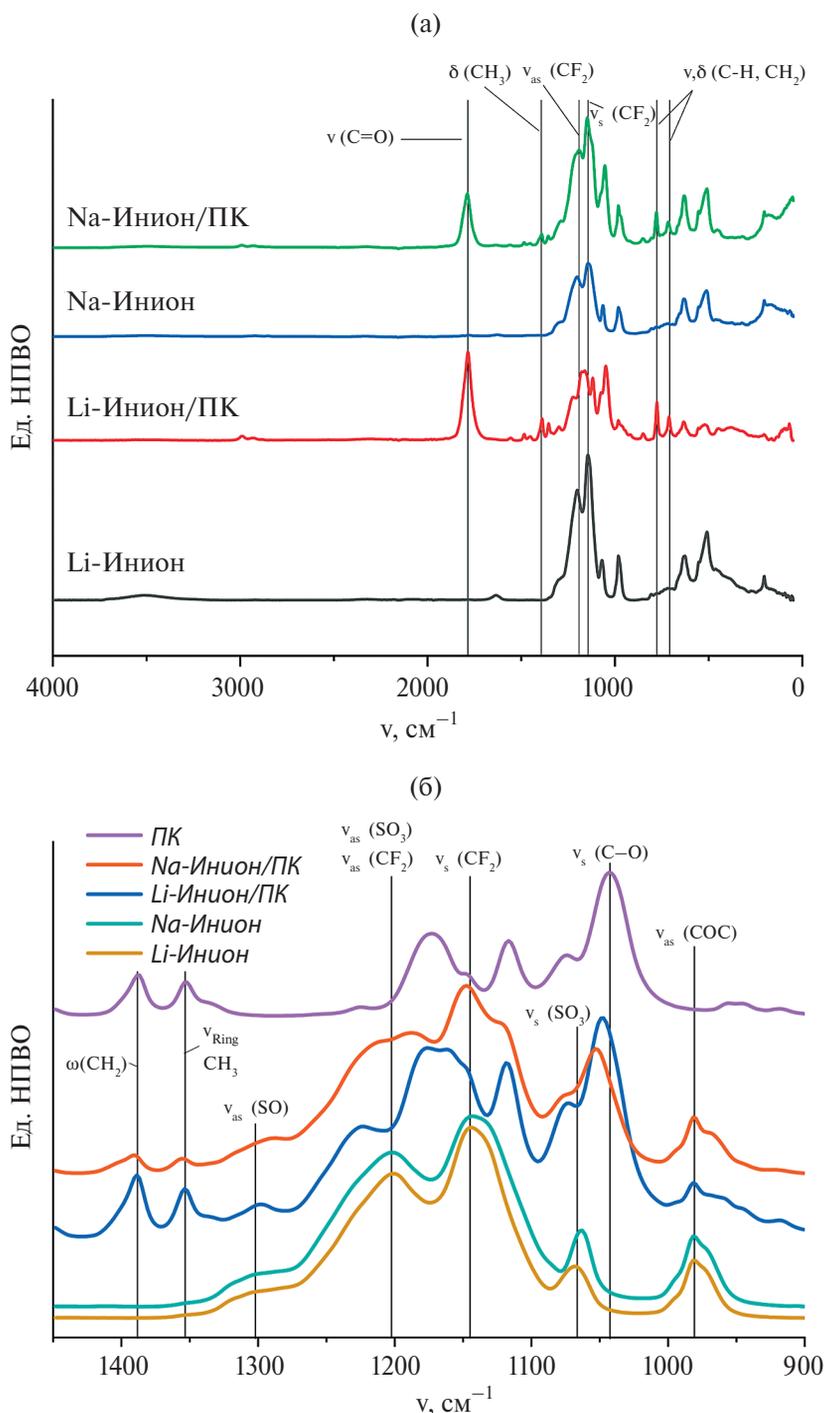


Рис. 2. Обзорные спектры ИК НПВО мембран Инион и Нафион (а) и контуры полос колебания $\nu(\text{SO})$ и $\nu(\text{CF}_2)$ (б).

непластифицированных мембран наблюдается наличие следовых количеств воды. На спектрах пластифицированных образцов как в литиевой, так и в натриевой формах видны пики колебаний групп, характерных для ПК: при 1785 см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$, при 1393 см^{-1} $\delta(\text{CH}_3)$, при 777 и 708 см^{-1} валентные и деформационные колебания ($\text{C}-\text{H}$, CH_2). Стоит отметить, что интенсивность пиков, относящихся

к колебаниям молекулы растворителя, для образца Li-Инион/ПК почти в 3 раза больше, чем для Na-Инион/ПК, что подтверждают данные гравиметрии и ТГА о большем содержании пластификатора.

Большое содержание пластификатора для литиевой формы мембраны Инион подтверждается появлением на фоне интенсивных полос валентных колебаний CF_2 -группы (~ 1200 (ас.) и

~ 1140 (с.) см^{-1}) визуальной полосы асимметричных колебаний CO_2 -группы ПК, а также большей величиной сдвига полос колебаний по сравнению с натриевой формой. Введение пластификатора в структуру исследуемых мембран ожидаемо приводит к образованию сольватной оболочки ПК вокруг ионов Na^+ и Li^+ . Более существенные смещения полос поглощения для образца Li-Инион/ПК по сравнению с Na-Инион/ПК указывают на более прочное взаимодействие пластификатора с ионом Li^+ . Формирование более прочной сольватной оболочки вокруг иона Li^+ из молекул пластификатора создает термодинамическое препятствие наиболее выгодному стерическому расположению гидрофобных функциональных групп, что, в свою очередь, приводит к их плотной упаковке. Это выражается в смещении полосы поглощения валентных асимметричных колебаний $\nu_{\text{ас}}(\text{CF}_2)$ Иниона с пиком при 1202 см^{-1} в коротковолновую область до 1214 и 1223 см^{-1} для Na^+ - и Li^+ -форм, соответственно. Заметный сдвиг частоты симметричных колебаний CF_2 -группы (1143 см^{-1}) полимерной матрицы наблюдается только в образце Li-Инион/ПК (1161 см^{-1}). Также наблюдается смещение полосы поглощения ПК $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ с максимумом при 1043 см^{-1} в более высокочастотную область, при этом для образцов Li-Инион/ПК смещение более сильное (10 см^{-1}) по сравнению с мембраной Na-Инион/ПК (5 см^{-1}). Анализ изменения положения полос колебаний функциональной группы SO_3^- Иниона представляется затруднительным, ввиду перекрытия колебаний данной группы более интенсивными полосами поглощения $\nu_s(\text{COC})$ карбоната.

Надмолекулярная упаковка полимерной матрицы Инион исследовалась с помощью метода МУРР. Для этого образцы мембран запаковывались в сухой атмосфере в конверты из каптона (толщина каптона 6 мкм) для предотвращения контакта с водой из окружающей среды. Наибольший интерес представляет диапазон вектора рассеяния $q = 0.3\text{--}3.3 \text{ нм}^{-1}$, поскольку там не накладывается сигнал каптона (3.9 нм^{-1}) и проявляются 2 характерных для таких систем пика (рис. 3а). По аналогии со спектрами мембраны Нафион было сделано предположение, что интенсивный пик с меньшими величинами $q_m \sim 0.6\text{--}0.8 \text{ нм}^{-1}$ (называемый “плечо матрицы”, в англоязычных источниках “matrix knee”) соответствует межплоскостному расстоянию между кристаллическими доменами фторуглеродной цепи в аморфной полимерной матрице, а малоинтенсивный пик при $q_i \sim 2\text{--}3 \text{ нм}^{-1}$ (пик иономера) — между гидрофильными доменами, сформированными ионообменными группами [57–63], который может отсутствовать для сухих мембран Нафион в разных катионных формах [20, 49, 64, 65].

В соответствии с данным предположением были определены положения пиков и соответствующие

межплоскостные расстояния d ($d = 2\pi/q$) для всех образцов мембран, приведенные в табл. 1. Надмолекулярная упаковка исследуемых мембран при пластификации зависит от природы катиона. При переводе кислой формы исследуемого Иниона в солевую форму наблюдается увеличение d_i на 11–14%, при этом Li-Инион проявляет наибольшее изменение расстояния между гидрофильными доменами, что свидетельствует о большей разупорядоченности ионных кластеров полимерной матрицы. Полученные данные хорошо коррелирует с данными для мембраны Нафион, полученной методом полива из раствора [66]. Такое увеличение разупорядоченности гидрофильной части полимера, по-видимому, может влиять на степень насыщения полимерной матрицы в апротонном растворителе.

Известно, что при пластификации перфторированных сульфокатионитных мембран со структурной Нафиона, апротонные растворители способны проникать не только в гидрофильные каналы мембраны, образованные сульфогруппами, но и в гидрофобную часть полимерной матрицы [20, 47, 49, 67, 68]. Это приводит к сдвигу d_m , соответствующего “плечу матрицы”, в сторону больших величин. Так, в силу аномально высокой степени насыщения образца Li-Инион/ПК интенсивность пика q_m и его полуширина по сравнению с остальными образцами визуальнo значительно увеличивается, что свидетельствует о резком уменьшении корреляционной длины кристаллических доменов фторуглеродной цепи полимерной матрицы. При этом положение пика q_m сдвигается в сторону меньших значений (рис. 3б), соответствуя увеличению расстояния между кристаллическими доменами полимерной матрицы d_m более чем на 2 нм (для Li-Нафиона117 при пластификации d_m увеличивается более чем в 2 раза, достигая 34.5 нм [49]). Пик иономера Li-Инион/ПК на фоне столь интенсивного “плеча матрицы” едва различим, поэтому определение его положения как сдвинутое в область больших значений по сравнению с непластифицированной мембраной может быть некорректным.

Степень набухания Иниона в натриевой форме в ПК значительно ниже, что отражается на слабом по сравнению с литиевой формой увеличении интенсивности пиков на кривых МУРР. При ожидаемом увеличении d_i для этой системы наблюдается аномальное, хоть и незначительное, уменьшение d_m на 0.6 нм. В целом, при общей схожести микроструктуры пластифицированного изучаемого полимера с Нафионом115,117, положения пиков на кривых МУРР Иниона сдвинуты в область больших значений (табл. 1). Это свидетельствует о меньших по сравнению с Нафионом расстояниях как между кристаллическими, так и между гидрофильными доменами.

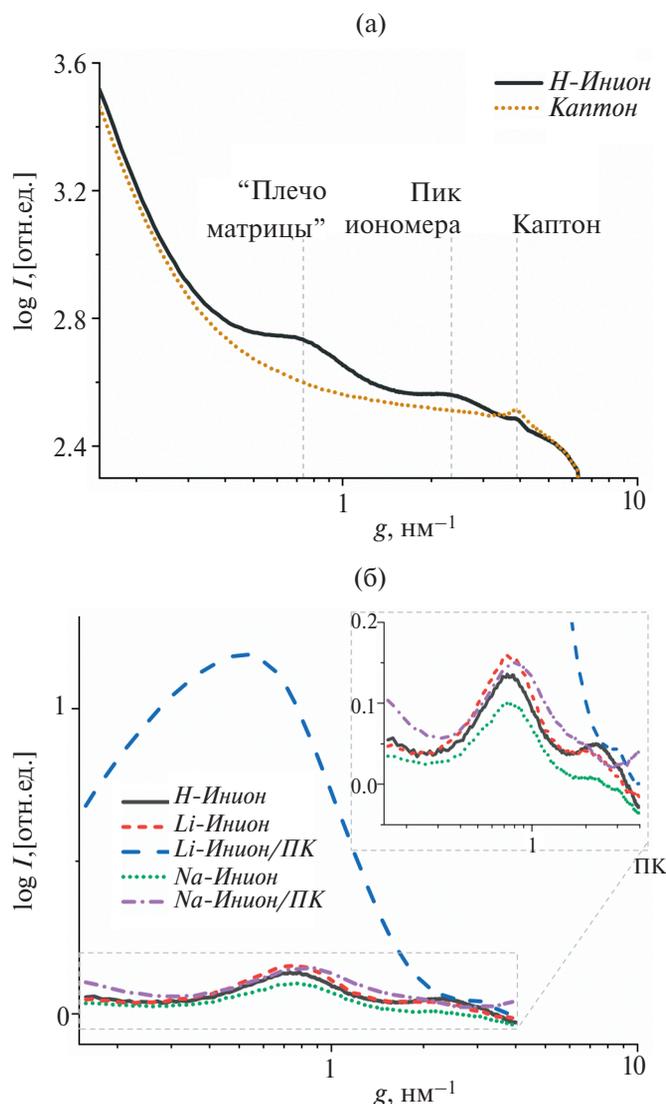


Рис. 3. Кривые МУРР: (а) исходные кривые H-Иниона и каптона; (б) кривые образцов Инион в разных катионных формах с учетом каптона.

Ионная проводимость образца Na-Инион/ПК была измерена методом импедансной спектроскопии путем аппроксимации спектров импеданса эквивалентной схемой, представленной на рис. 4а. Из-за высокой степени насыщения (материал электролита близок к гелеобразному) не удалось собрать измерительную ячейку с Li-Инион/ПК. Годографы импеданса представляют собой полуокружность, переходящую в «шпору» (рис. 4б). При уменьшении температуры до -40°C и ниже «шпора» исчезает и остается только высокочастотная часть полуокружности (рис. 4в). Годографы хорошо описываются эквивалентной схемой (линии на рис. 4б, в). Рассчитанные величины удельной ионной проводимости σ приведены на рис. 4г. В диапазоне от -50°C до $+60^{\circ}\text{C}$ температурная зависимость $\sigma(T)$ образца Na-Инион/ПК линейна в координатах Аррениуса с перегибом в области 0°C .

В целом, удельная ионная проводимость исследуемого образца на порядок меньше проводимости Na-Нафион/ПК и составляет 1.5×10^{-6} См/см при 20°C (для Na-Нафион/ПК $\sigma = 2.57 \times 10^{-5}$ См/см [20]). Энергия активации проводимости E_{σ} , рассчитанная из наклона прямых, при температурах выше 0°C сравнима с Na-Нафион/ПК и составляет 0.28 эВ, при температурах ниже 0°C в два раза больше, чем для Na-Нафион/ПК – 0.91 эВ.

Наличие перегиба на температурной зависимости ионной проводимости Na-Нафион/ПК необычно для таких систем в силу того, что в этой области температур ни полимерная матрица, ни ПК не имеют каких-либо фазовых переходов (замораживание или стеклование). Для объяснения наблюдаемого явления был проведен анализ геометрической емкости ячейки C_g , определенной из аппроксимации спектров импеданса по

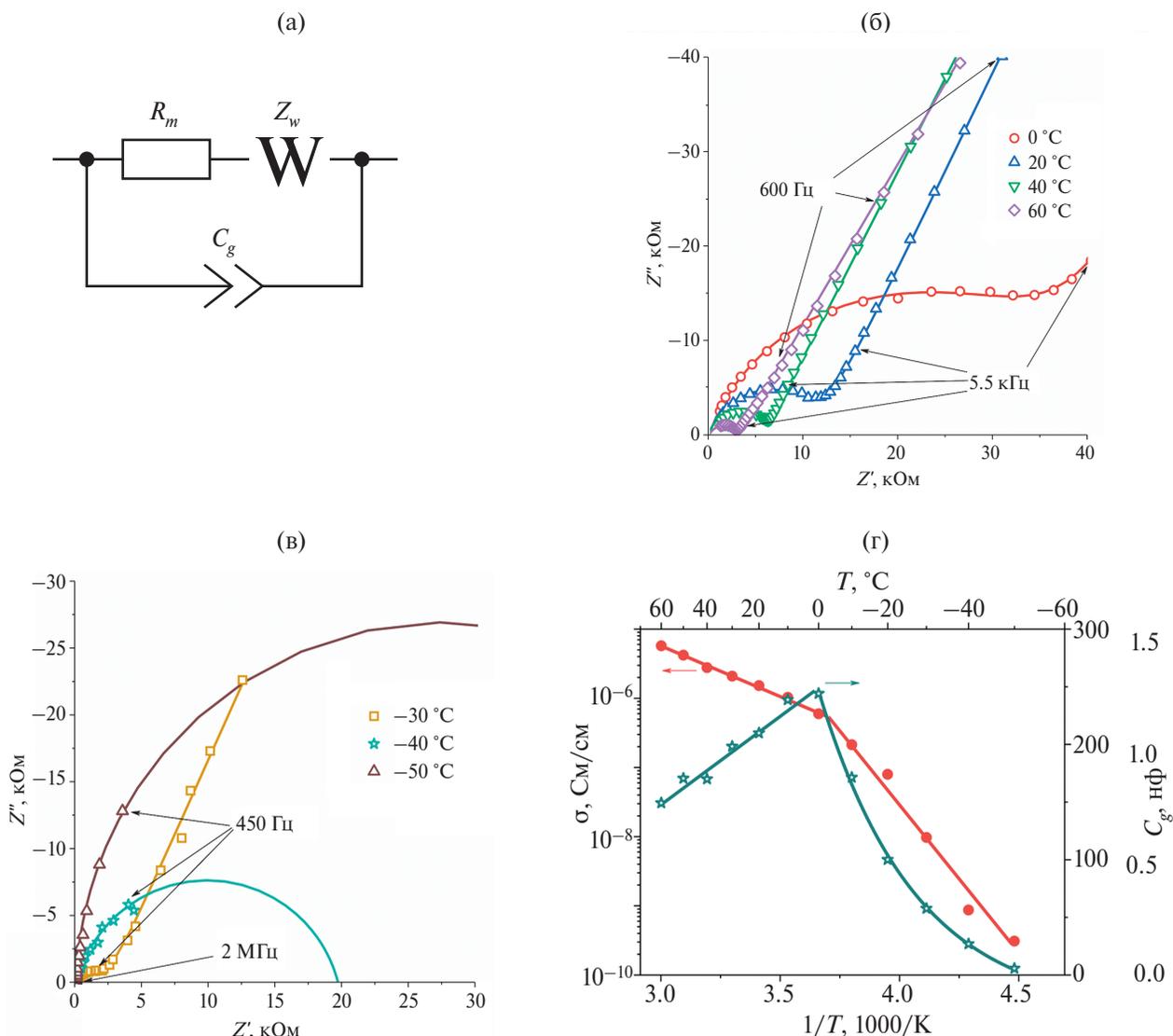


Рис. 4. (а) Эквивалентная схема спектров импеданса: R_m – сопротивление образца, C_g – геометрическая емкость измерительной ячейки, Z_w – элемент Варбурга; (б) и (в) Годографы импеданса при разной температуре (точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация спектров импеданса по эквивалентной схеме); (г) температурные зависимости удельной ионной проводимости, геометрической емкости и диэлектрической проницаемости Na-Инион/ПК.

эквивалентной схеме. Анализ показал экстремальную зависимость от температуры с максимумом при 0°C. Учитывая, что измерительная ячейка, по сути, представляет собой плоский конденсатор, при прочих равных условиях, геометрическая емкость определяется диэлектрической проницаемостью исследуемого электролита ϵ . Экстремальная температурная зависимость ϵ характерна для полярных диэлектриков. Литературные данные по определению диэлектрической проницаемости Нафиона есть только для кислой его формы и разной степени влагосодержания и свидетельствуют о сильном разбросе величины ϵ : от нескольких единиц до 10^6 [69–74]. Вероятно, при отрицательной температуре затрудненная поляризация молекул

дипольного растворителя (пропиленкарбоната) оказывает значительное влияние на ионную проводимость. Поэтому наблюдается ухудшение ионной проводимости Na-Инион/ПК при охлаждении ниже 0°C. При нагревании исследуемого гелевого полимерного электролита в области положительных температур увеличение подвижности носителей заряда, по-видимому, превалирует над снижением ϵ .

Уменьшение величины σ по сравнению с проводимостью Нафиона может быть связана с различающейся надмолекулярной упаковкой, которая получается в результате неоптимизированного метода получения полимерной пленки. Повышению ионной проводимости в этом случае может способствовать изменение метода получения

гель-полимерного электролита: в работе [66] был получен литий-проводящий электролит путем полива литиевой формы Нафиона из раствора в апротонном растворителе. Кроме того, увеличению ионной проводимости способствует использование смесей апротонных растворителей различного состава. Так, проводимость мембраны Нафион в натриевой форме при комнатной температуре может достигать проводимости свыше 10^{-4} См/см при пластификации циклическими карбонатами, их смесью, в том числе и с тетрагидрофураном, амидами и эфирами [9, 12, 15, 20, 34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, было показано, что молекулярная структура и термические свойства мембраны Инион схожи с коммерческим Нафионом. В то время как различия наблюдаются в надмолекулярной упаковке: меньшие межплоскостные расстояния для гидрофильных и гидрофобных доменов полимерной матрицы Инион, особенно выраженные для ее литиевой формы. Такое различие, по-видимому, приводит к аномально высокой степени набухания литиевой формы Иниона и аномальному набуханию натриевой формы в циклических карбонатах. Несмотря на то, что ионная проводимость исследуемого в данной работе образца Na-Инион/ПК уступает по проводимости Нафиону, исследуемая мембрана может быть перспективна для применения в МИА после доработки методики получения самой полимерной пленки, а также подбора оптимального пластификатора на основе двойных или тройных смесей апротонных растворителей, в том числе с применением циклических карбонатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с государственными заданиями Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (№№ государственной регистрации 124013000692-4 и 122112100037-4). Структурные исследования выполнены в рамках государственного задания № FFSM-2021-0005, в том числе с использованием оборудования Курчатовского источника синхротронного излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elbinger L., Enke M., Ziegenbalg N., Brendel J.C., Schubert U.S.* // *Energy Storage Mater.* 2024. V. 65. P. 103063. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.103063.
2. *Gao X., Yang J., Xu Z., Nuli Y., Wang J.* // *Energy Storage Mater.* 2023. V. 54. P. 382. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.10.046.
3. *Liu Y., Zhao C., Du J., Zhang X., Chen A., Zhang Q.* // *Small.* 2023. V. 19. DOI: 10.1002/smll.202205315.
4. *Sun B., Sun Z., Yang Y., Huang X.L., Jun S.C., Zhao C., Xue J., Liu S., Liu H.K., Dou S.X.* // *ACS Nano.* 2024. V. 18. P. 28. DOI: 10.1021/acsnano.3c08240.
5. *Aslfattahi N., Samyilingam L., Kiai M.S., Kadirgama K., Kulish V., Schmirler M., Said Z.* // *J. Energy Storage.* 2023. V. 72. P. 108781. DOI: 10.1016/j.est.2023.108781.
6. *Doyle M., Fuller T.F., Newman J.* // *Electrochim. Acta.* 1994. V. 39. P. 2073. DOI: 10.1016/0013-4686(94)85091-7.
7. *Zhang H., Li C., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L.M., Armand M., Zhou Z.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 797. DOI: 10.1039/c6cs00491a.
8. *Gao J., Sun C., Xu L., Chen J., Wang C., Guo D., Chen H.* // *J. Power Sources.* 2018. V. 382. P. 179. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.01.063.
9. *Cao C., Wang H., Liu W., Liao X., Li L.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. P. 16110. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.119.
10. *Liang H.Y., Qiu X.P., Zhang S.C., Zhu W.T., Chen L.Q.* // *J. Appl. Electrochem.* 2004. V. 34. P. 1211. DOI: 10.1007/s10800-004-1767-0.
11. *Nicotera I., Simari C., Agostini M., Enotiadis A., Brutti S.* // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 27406. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08826.
12. *Simari C., Tuccillo M., Brutti S., Nicotera I.* // *Electrochim. Acta.* 2022. V. 410. P. 139936. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.139936.
13. *Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б.* // *Успехи химии.* 2020. Т. 89. С. 1132. (англоязычная версия: Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. P. 1132. DOI: 10.1070/rcr4956)
14. *Kulova T., Skundin A., Chekannikov A., Novikova S., Stenina I., Kudryashova Y., Sinenko G.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2019. V. 14. P. 1451. DOI: 10.20964/2019.02.10.
15. *Kulova T., Skundin A., Chekannikov A., Novikova S., Voropaeva D., Yaroslavtsev A.* // *Batteries.* 2018. V. 4. P. 61. DOI: 10.3390/batteries4040061.
16. *Воропаева Д.Ю., Ярославцев А.Б.* // *Мембраны и мембранные технологии.* 2022. Т. 12. С. 315. (англоязычная версия: Voropaeva D.Y., Yaroslavtsev A.B. // *Membr. Membr. Technol.* 2022. V. 4. P. 276. DOI: 10.1134/S2517751622040102)
17. *Novikova S.A., Voropaeva D.Y., Yaroslavtsev A.B.* // *Inorg. Mater.* 2022. V. 58. P. 333. DOI: 10.1134/S0020168522040124.
18. *Yan T., Li F., Xu C., Fang H.-T.* // *Electrochim. Acta.* 2022. V. 410. P. 140004. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140004.
19. *Voropaeva D.Y., Safronova E.Y., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 287. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.05.001.

20. *Kayumov R.R., Radaeva A.P., Nechaev G.V., Lo-china A.A., Lapshin A.N., Bakirov A.V., Glukhov A.A., Shmygleva L.V.* // *Solid State Ionics*. 2023. V. 399. P. 116294. DOI: 10.1016/j.ssi.2023.116294.
21. *Каюмов Р.Р., Радаева А.П., Крупина А.А., Тарусина А.А., Лапшин А.Н., Шмыглева Л.В.* // *Хим. Физика*. 2023. Т. 42. С. 23. (английская версия: *Kayumov R.R., Radaeva A.P., Krupina A.A., Tarusina K.A., Lapshin A.N., Shmygleva L.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2023. V. 17. P. 801. DOI: 10.1134/S1990793123040097).
22. *Krupina A.A., Kayumov R.R., Nechaev G.V., Lapshin A.N., Shmygleva L.V.* // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 840. DOI: 10.3390/membranes12090840.
23. *Voropaeva D., Novikova S., Stenina I., Yaroslavtsev A.* // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 4340. DOI: 10.3390/polym15224340.
24. *Bushkova O.V., Sanginov E.A., Chernyuk S.D., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Dobrovolsky Yu.A., Yaroslavtsev A.B.* // *Membr. Membr. Technol.* 2022. V. 4. P. 433. DOI: 10.1134/S2517751622070010.
25. *Voropaeva D., Novikova S., Xu T., Yaroslavtsev A.* // *J. Phys. Chem. B*. 2019. V. 123. P. 10217. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08555.
26. *Prikhno I.A., Ivanova K.A., Don G.M., Yaroslavtsev A.B.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 657. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.033.
27. *Mugtasimova K.R., Melnikov A.P., Galitskaya E.A., Ryzhkin I.A., Ivanov D.A., Sinitsyn V.V.* // *Key Eng. Mater.* 2020. V. 869. P. 367. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.869.367.
28. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 987. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00159.
29. *Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Lesnichaya V.A., Karelin A.I., Dobrovolsky Y.A.* // *Solid State Ionics*. 2017. V. 300. P. 26. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.11.017.
30. *Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G., Perusich S.A., Lowrey R.E.* // *J. Memb. Sci.* 2001. V. 184. P. 257. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00642-6.
31. *Voropaeva D., Safronova E., Novikova S., Yaroslavtsev A.* // *J. Phys. Chem. C*. 2024. V. 128. P. 4143. DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c07673
32. *Каюмов Р.Р., Шмыглева Л.В., Евщик Е.Ю., Сангинов Е.А., Попов Н.А., Бушкова О.В., Добровольский Ю.А.* // *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 507. (английская версия: *Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Evshchik E.Y., Sanginov E.A., Popov N.A., Bushkova O.V., Dobrovolsky Y.A.* // *Russ. J. Electrochem.* 2021. V. 57. P. 911. DOI: 10.1134/S1023193521060045)
33. *Сангинов Е.А., Евщик Е.Ю., Каюмов Р.Р., Добровольский Ю.А.* // *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1115. (английская версия: *Sanginov E.A., Evshchik E.Y., Kayumov R.R., Dobrovolskiy* Y.A. // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. P. 986. DOI: 10.1134/S1023193515100122).
34. *Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B.* // *Solid State Ionics*. 2018. V. 324. P. 28. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.06.002.
35. *Sanginov E.A., Borisevich S.S., Kayumov R.R., Istomina A.S., Evshchik E.Y., Reznitskikh O.G., Yaroslavtseva T.V., Melnikova T.I., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V.* // *Electrochim. Acta*. 2021. V. 373. P. 137914. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137914.
36. *Ponrouch A., Monti D., Boschini A., Steen B., Johansson P., Palacín M.R.* // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. P. 22. DOI: 10.1039/c4ta04428b.
37. *Eshetu G.G., Elia G.A., Armand M., Forsyth M., Komaba S., Rojo T., Passerini S.* // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. P. 2000093. DOI: 10.1002/aenm.202000093.
38. *Li Z.-Y., Li Z., Fu J.-L., Guo X.* // *Rare Met.* 2023. V. 42. P. 1. DOI: 10.1007/s12598-022-02132-9.
39. *Lai H., Lu Y., Zha W., Hu Y., Zhang Y., Wu X., Wen Z.* // *Energy Storage Mater.* 2023. V. 54. P. 478. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.10.032
40. *Gebert F., Knott J., Gorkin III R., Chou S.L., Dou S.X.* // *Energy Storage Mater.* 2021. V. 36. P. 10. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.11.030
41. *Swiderska-Mocek A., Jakobczyk P., Lewandowski A.* // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. P. 2825. DOI: 10.1007/s10008-017-3609-0.
42. *Qin M., Zeng Z., Cheng S., Xie J.* // *Interdiscip. Mater.* 2023. V. 2. P. 308. DOI: 10.1002/idm2.12077.
43. *Noerochim L., Prabowo R.S., Widyastuti W., Susanti D., Subhan A., Idris N.H.* // *Batteries*. 2023. V. 9. P. 38. DOI: 10.3390/batteries9010038.
44. *Ponrouch A., Dedryvère R., Monti D., Demet A.E., Ateba Mba J.M., Croguennec L., Masquelier C., Johansson P., Palacín M.R.* // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 2361. DOI: 10.1039/c3ee41379a.
45. *Ponrouch A., Marchante E., Courty M., Tarascon J.-M., Palacín M.R.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 8572. DOI: 10.1039/c2ee22258b.
46. *Shakourian-Fard M., Kamath G., Smith K., Xiong H., Sankaranarayanan S.K.R.S.* // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 22747. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04706.
47. *Kayumov R.R., Sanginov E.A., Shmygleva L.V., Radaeva A.P., Karelin A.I., Zyubin A.S., Zyubina T.S., Anokhin D.V., Ivanov D.A., Dobrovolsky Y.A.* // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166. P. F3216. DOI: 10.1149/2.0261907jes.
48. *Istomina A.S., Yaroslavtseva T.V., Reznitskikh O.G., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Sanginov E.A., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V.* // *Polymers*. 2021. V. 13. DOI: 10.3390/polym13071150.
49. *Su L., Darling R.M., Gallagher K.G., Xie W., J.L., Badel A.F., Barton J.L., Cheng K.J., Balsara N.P.,*

- Moore J.S., et al. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. A5253. DOI: 10.1149/2.03211601jes.
50. Feldheim D.L., Lawson D.R., Martin C.R. // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 1993. V. 31. P. 953. DOI: 10.1002/polb.1993.090310805.
51. Ikezawa Y., Ariga T. // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 2710. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.09.050.
52. Захарова Ю.А., Сергеев В.Г. // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. С. 194. (англоязычная версия: Zakharova Y.A., Sergeyev V.G. // Membr. Membr. Technol. 2023. V. 5. P. 168. DOI: 10.1134/S2517751623030095)
53. Karelin A.I., Kayumov R.R., Sanginov E.A., Dobrovolsky Y.A. // Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2017. V. 178. P. 94. DOI: 10.1016/j.saa.2017.01.062.
54. Gruger A., Régis A., Schmatko T., Colomban P. // Vib. Spectrosc. 2001. V. 26. P. 215. DOI: 10.1016/S0924-2031(01)00116-3.
55. Liang Z., Chen W., Liu J., Wang S., Zhou Z., Li W., Sun G., Xin Q. // J. Memb. Sci. 2004. V. 233. P. 39. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.12.008.
56. Карелин А.Е., Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. С. 366. (англоязычная версия: Karelin A.I., Kayumov R.R., Sanginov E.A., Dobrovolsky Y.A. // Pet. Chem. 2016. V. 56. P. 1020. DOI: 10.1134/S0965544116110074)
57. Mochizuki T., Kakinuma K., Uchida M., Deki S., Watanabe M., Miyatake K. // ChemSusChem. 2014. V. 7. P. 729. DOI: 10.1002/cssc.201301322.
58. Tsao C.-S., Chang H.-L., Jeng U.-S., Lin J.-M., Lin T.-L. // Polymer. 2005. V. 46. P. 8430. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.06.010.
59. Haubold H.-G., Vad T., Jungbluth H., Hiller P. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 1559. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00753-2.
60. Mensharapov R., Ivanova N., Spasov D., Grigoriev S., Fateev V. // Polymers. 2022. V. 14. P. 4395. DOI: 10.3390/polym14204395.
61. Lu F., Gao X., Yan X., Gao H., Shi L., Jia H., Zheng L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 7626. DOI: 10.1021/am401940y.
62. Mazzapioda L., Lo Vecchio C., Danyliv O., Baglio V., Martinelli A., Navarra M.A. // Polymers. 2020. V. 12. P. 2019. DOI: 10.3390/polym12092019.
63. da Silva J.S., Carvalho S.G.M., da Silva R.P., Tavares A.C., Schade U., Puskar L., Fonseca F.C., Matos B.R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 13764. DOI: 10.1039/D0CP01864C.
64. Roche E.J., Pineri M., Duplessix R., Levelut A.M. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1. DOI: 10.1002/pol.1981.180190101.
65. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 1309. DOI: 10.1021/ma50006a032.
66. Mazzapioda L., Piccolo F., Del Giudice A., Silvestri L., Navarra M.A. // Mater. Renew. Sustain. Energy. 2024. V. 13. P. 59. DOI: 10.1007/s40243-023-00249-0.
67. Yeo R.S. // Polymer (Guildf). 1980. V. 21. P. 432. DOI: 10.1016/0032-3861(80)90015-4.
68. Moore R.B., Martin C.R. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 1334. DOI: 10.1021/ma00183a025.
69. Matos B.R. // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 871. P. 114357. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114357.
70. Paddison S.J., Bender G., Kreuer K.D., Nicoloso N., Zawodzinski T.A. // J. New Mater. Electrochem. Syst. 2000. V. 3 P. 291.
71. Lu Z., Polizos G., Macdonald D.D., Manias E. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. P. B163. DOI: 10.1149/1.2815444
72. Lu Z., Lanagan M., Manias E., Macdonald D. // ECS Trans. 2010. V. 28. P. 95. DOI: 10.1149/1.3502448.
73. Thirmal C., Mohan P.N., Suresh G., Viveka T.L., Raju K.J., Vishwam T. // Mater. Today Proc. 2023. V. 92. P. 655. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.04.138
74. Paddison S.J., Reagor D.W., Zawodzinski Jr T.A. // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 459. P. 91. DOI: 10.1016/S0022-0728(98)00321-0.

Inion Sulfocation Membranes, Plasticized With Propylene Carbonate

R. R. Kayumov¹, A. A. Lochina^{1,2}, A. N. Lapshin¹, A. V. Bakirov^{3,4}, L. V. Shmygleva^{1,*}

¹ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, 142432, Chernogolovka, Russia

² Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 141701, Dolgoprudny, Russia

³ Enkolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, 117393, Moscow, Russia

⁴ National Research Centre "Kurchatov Institute", 123182, Moscow, Russia

*e-mail: shmygleval@mail.ru

The rapidly developing field of portable energy sources requires the search and development of effective materials for such devices. To improve the safety of the most common metal-ion batteries (lithium- and sodium-ion), instead of a liquid electrolyte, it is proposed to use a gel-polymer electrolyte with unipolar conductivity based on a Nafion-like electrolyte (Inion), plasticized with aprotic solvents. The work presents the results of a study of the thermal stability, molecular structure and supramolecular packing, as well as ionic conductivity of the Inion membrane in lithium and sodium forms, plasticized with propylene carbonate, using methods of simultaneous thermal analysis, IR spectroscopy, small-angle X-ray scattering and impedance spectroscopy.

Key words: Inion, gel-polymer electrolyte, cyclic carbonates, metal-ion batteries, ionic conductivity