

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

На правах рукописи



Воропаева Дарья Юрьевна

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

1.4.15 — Химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва 2022 г.

Работа выполнена в лаборатории Ионики функциональных материалов ИОНХ РАН.

Научный руководитель: Академик РАН, д.х.н.
Ярославцев Андрей Борисович

Официальные оппоненты: Кандидат химических наук
Махонина Елена Вячеславовна
Старший научный сотрудник Института
Общей и Неорганической Химии им. Н.С.
Курнакова РАН

Доктор химических наук
Сергеев Владимир Глебович
Заведующий кафедрой коллоидной химии
химического факультета Московского
Государственного Университета им. М.В.
Ломоносова

Ведущая организация: ФГБУН «Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии Наук» (ИФХЭ РАН)

Защита диссертации состоится «19» декабря 2022 г. в 14:00 на
заседании диссертационного совета ИОНХ 01.4.015.94 по адресу:
Ленинский пр-т., 31,1, Москва, 119071.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН
(Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>

Автореферат разослан «11» ноября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

Общая характеристика работы

Актуальность темы

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 (~ 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*). Неконтролируемый рост дендритов вызван параллельным транспортом анионов в процессе работы аккумулятора, неоднородностью прослойки фазы твердого электролита, 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 и 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 достижения этих целей 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 сульфонилимидные 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.

Теоретическая и 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 работоспособны 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.

Достоверность полученных результатов подтверждается комплексом современных инструментальных методов, включая ИК, импедансную спектроскопию, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, титриметрический анализ, циклическую и линейную вольтамперометрию, методы ЯМР. Полученные результаты опубликованы в рецензируемых изданиях и обсуждены на научных конференциях. Высокая оценка работы соискателя научным сообществом подтверждается рядом наград за лучшие доклады среди молодых учёных на конференциях, получением соискателем стипендий Президента и Правительства РФ.

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.

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 Совещании «Фундаментальные Проблемы Ионики Твёрдого 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).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект №17-79-30054) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект №19-18-50239).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 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.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15–химия твёрдого тела (отрасль наук – химические), в пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

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 дипломными работами; д.х.н. Стениной И.А. (ИОНХ РАН) за проведение РФА и ТГА исследований; к.х.н. Ильину А.Б. (ИОНХ РАН) за проведение ДСК исследований; к.х.н. Голубенко Д.В. (ИОНХ РАН) 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 полученных данных.

Содержание работы

Введение. Во введении кратко обосновываются актуальность работы и поставленная цель, научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы выносимые на защиту положения.

Обзор литературы. В обзоре литературы рассмотрены основные виды электролитов для литиевых и натриевых аккумуляторов, представлены методы подавления дендритообразования. Подробно рассмотрен ионный транспорт в полимерных электролитах на основе катионообменных мембран. Рассмотрено влияние строения полимерных мембран и сольватирующего растворителя на электрохимические характеристики. Описаны основные результаты применения катионообменных мембран в литиевых и натриевых аккумуляторах.

Экспериментальная часть. В экспериментальной части описаны используемые реагенты, схемы получения мембран и электролитов на их основе, методы исследования физико-химических свойств.

Мембраны Nafion-117 и Nepem-117 были предварительно кондиционированы по стандартной методике для гомогенных сульфокатионообменных мембран на перфторированной матрице [6]. Для увеличения размера пор и каналов сухая мембрана Nafion была выдержана в метаноле (Nafion-MeOH) или этанол (Nafion-EtOH) при комнатной температуре, а также в сольвотермальную ячейку, заполненную метанолом, и помещена в сушильный шкаф при температуре 60°C на 12 ч (Nafion-therm).

Полимер на основе привитого на полиметилпентен полистирола (PMP+PS) был получен по методике, описанной в [7]. Для получения пленки полимер SEBS был растворен в циклогексане при температуре +50°C из расчета 18 масс.%. Из полученного раствора была отлита пленка толщиной ~50 мкм. Первая общая стадия для получения мембран – сульфирование SEBS хлорсульфоновой кислотой с образованием R-SO₂Cl групп. Для получения полиэлектролита с обычной сульфогруппой (SSEBS) R-SO₂Cl группы подвергали гидролизу. Для получения полиэлектролитов с сульфонилимидной группой (SSEBS-X) R-SO₂Cl группы сначала были переведены в сульфонамидные R-SO₂NH₂ обработкой водным раствором аммиака, а затем R-SO₂NH₂ трансформировали в сульфонилимидные по реакции Гинзберга обработкой соответствующими сульфонилахлоридами. Таким образом был получен набор мембран SSEBS-X, где X=CF₃, CCl₃, Ph, *p*-CH₃Ph, *p*-CF₃Ph, *p*-NO₂Ph.

Полимеры Nafion, NEPEM и SSEBS были переведены в Li⁺ и Na⁺ формы ионным обменом в 2М растворах LiCl и NaCl или 0.1М растворах LiOH и NaOH, соответственно, в течение 48 ч с пятикратной заменой растворов на новые.

Полимеры на основе полиметилпентена PMP+sPS были получены только в Li⁺ форме. Для этого исходная пленка PMP+sPS была помещена в 1М раствор LiOH в метаноле и выдерживалась при температуре 60°C в течение 2 ч.

Для заполнения пор мембран апротонными пластификаторами дегидратированные мембраны были перенесены в сухой аргоновый бокс и помещены в следующие смеси растворителей, содержащих равные объемы компонентов: этиленкарбонат – диметоксиэтан (ЭК-ДМЭ), ЭК-пропиленкарбонат (ЭК-ПК), ЭК-диметилацетамид (ЭК-ДМА), ЭК-ПК-ДМА-тетрагидрофуран (ЭК-ПК-ДМА-ТГФ), ПК-ДМА-ТГФ, ЭК-ДМА-диэтилкарбонат (ЭК-ДЭК-ДМА), диметилформамид-ДМЭ (ДМФА-ДМЭ), диметилсульфоксид-ДМЭ (ДМСО-ДМЭ), ДМА-ДМЭ, а также индивидуальных растворителях ДМФА, ДМСО, ДМЭ, ПК, ДМА, ДЭК, ТГФ, ДМК. Мембраны выдерживались в данных растворах над активированными молекулярными ситами (3 Å) в течение 2 суток. Работы с полимерным электролитом проводили в сухом аргоновом боксе.

Для всех исследуемых мембран была определена ионообменная емкость (ИОЕ) методом прямого кислотно-основного титрования, степень сольватации. ИК спектры были получены с использованием ИК спектрометра Nicolet iS5 фирмы Thermo с приставкой Specac Quest в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Элементный состав мембран SSEBS-X был определен с использованием EuroVector EA3000. Термогравиметрический анализ образцов проводили с использованием термовесов Netzsch-TG 209 F1 в алюминиевых тиглях в диапазоне температур 25–200°C (скорость нагрева 10°C/мин). Кривые ДСК были получены на NETZSCH STA 449F1 в алюминиевых тиглях в атмосфере гелия со скоростью нагрева 10°C/мин.

Ионная проводимость полимерных электролитов, содержащих органические растворители, была определена в атмосфере аргона в температурном диапазоне -20...+50°C или 0...+50°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 нержавеющей сталь/мембрана/нержавеющая сталь. Значения динамических вязкостей смесей растворителей были получены с использованием вибрационного вискозиметра SV-10.

Мембраны Nafion-therm в Li⁺ и Na⁺ формах, а также SSEBS-Ph в Li⁺ форме были протестированы в качестве электролитов для литиевых и натриевых аккумуляторов. В качестве положительного электрода в натриевой ячейке был использован композит Na₃V_{1.9}Fe_{0.1}(PO₄)₃/C, в литиевой – LiFePO₄/C. Тестирование аккумуляторов проводили в гальваностатическом режиме, задаваемый ток рассчитывали исходя из массы активного катодного вещества

для каждой электрохимической ячейки. Окно электрохимической стабильности было определено циклической или линейной вольтамперометрией с использованием комплекса АЗРИВК 50 А–10 В или многоканального потенциостата-гальваностата Elins P-20X8.

Обсуждение результатов

Мембраны типа Nafion

Зависимость ионной проводимости от содержания растворителя была показана на примере мембраны Nерет-Li⁺, сольватированной ДМА. Показано, что увеличение содержания растворителя приводит к росту ионной 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 улучшения их связанности. После этого рост ионной проводимости замедляется (Рис. 1).

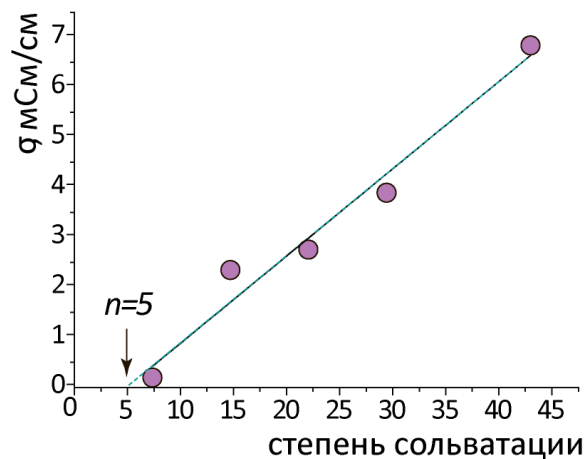


Рисунок 1. Зависимость ионной проводимости при 25°C мембраны Nерет-Li⁺ от содержания ДМА.

Существенное влияние на количество абсорбируемого мембраной растворителя оказывает предварительная обработка низкомолекулярными растворителями для увеличения размера пор и каналов. Показано, что количество растворителя в порах мембраны увеличивается в следующем ряду: Nafion, Nafion-EtOH, Nafion-MeOH, Nafion-therm (Рис. 2). Так, при переходе от мембраны без дополнительной обработки Nafion-Li⁺ к мембране Nafion-therm-Li⁺ степень сольватации в смесях ЭК-ПК и ЭК-ДМЭ возрастает от 4.4 до 20.1 и от 7.6 до 26.0, соответственно (Рис. 2а).

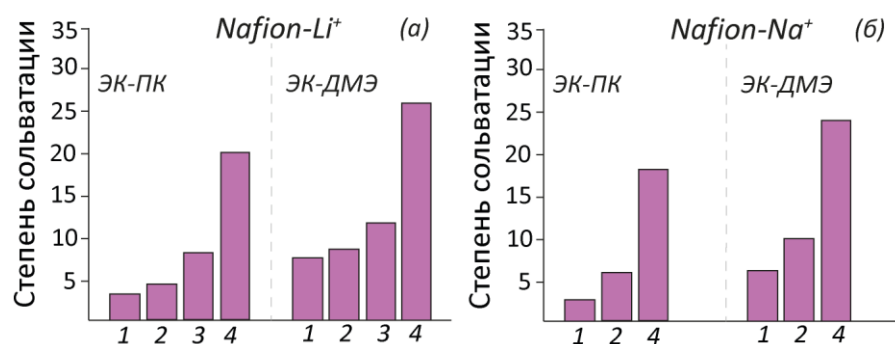


Рисунок 2. Зависимость степени сольватации от состава растворителей и условий подготовки мембраны Nafion в Li⁺ (а) и Na⁺ (б) формах: Nafion- (1), Nafion-EtOH (2), Nafion-MeOH (3), Nafion-therm (4).

На примере мембраны Nafion-therm-Li⁺ была изучена степень сольватации материалов индивидуальными растворителями. Ее значения для мембран, выдержанных в индивидуальных растворителях, уменьшаются в следующем ряду: ДМА > ДМФА > ПК ≫ ДМЭ ≈ ДМК > ТГФ > ДЭК. Использование смесей органических растворителей приводит к внедрению большего количества растворителей. В общем случае 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.

Среди мембран с интеркалированными смесями растворителей наименьшей ионной проводимостью отличаются образцы без дополнительной обработки, выдержанные в смеси ЭК-ПК (Рис. 3). С помощью предварительной дополнительной обработки мембраны в метиловом спирте при нагревании можно повысить ее сольватацию. Например, при термической обработке мембраны Nafion-Na⁺ метанолом сольватация увеличивается от 2.5 до 18.3, при этом ионная проводимость возрастает от 0.1 до 0.5 мСм/см (Рис. 3б). Полученные значения ионной проводимости после термической обработки позволяют использовать эти мембраны в качестве полимерного электролита для литиевых и натриевых аккумуляторов. Наибольшей степенью сольватации и ионной проводимостью при 25°C отличаются сольвотермально обработанные мембраны Nafion-therm, выдержанные в смесях, содержащих ДМА (Рис.3б).

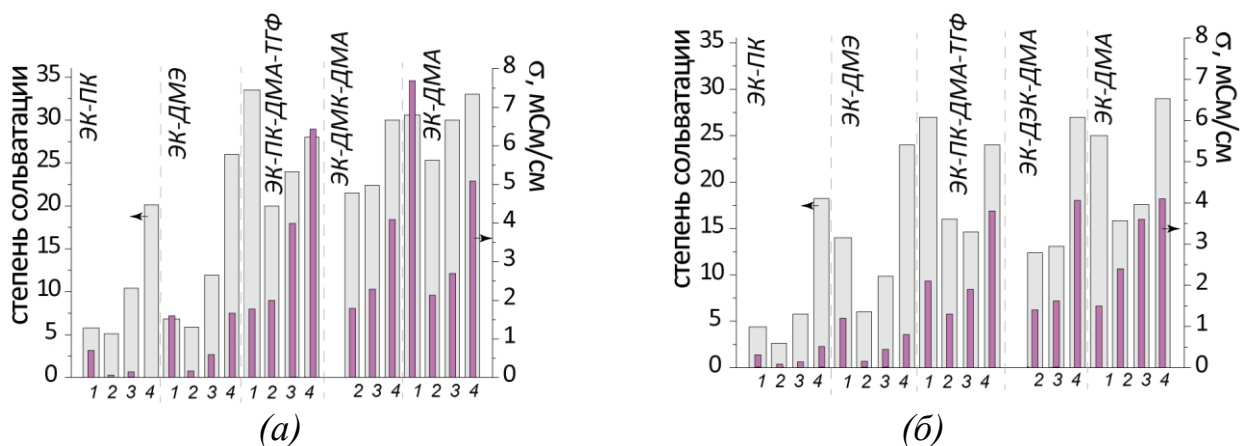


Рисунок 3. Степень сольватации (серые столбцы) и ионная проводимость при 25°C (розовые столбцы) полимеров *Neret* (1) и *Nafion* (2), *Nafion-MeOH* (3), *Nafion-therm* (4) в Li^+ (а) и Na^+ (б) форме в различных растворителях.

Важными характеристиками растворителя, влияющими на проводимость, являются динамическая вязкость и диэлектрическая проницаемость. На примере мембраны *Neret-Li⁺* было проанализировано влияние физических характеристик сольватирующего растворителя на ионную проводимость получаемых полимерных электролитов. Все исследуемые растворители обладают большей диэлектрической проницаемостью по сравнению с ДМА, за исключением смеси ЭК-ДМЭ. В большинстве случаев при сравнимых степенях сольватации полимеры, содержащие растворитель с большей диэлектрической проницаемостью, характеризуются большими значениями ионной проводимости (Рис. 4).

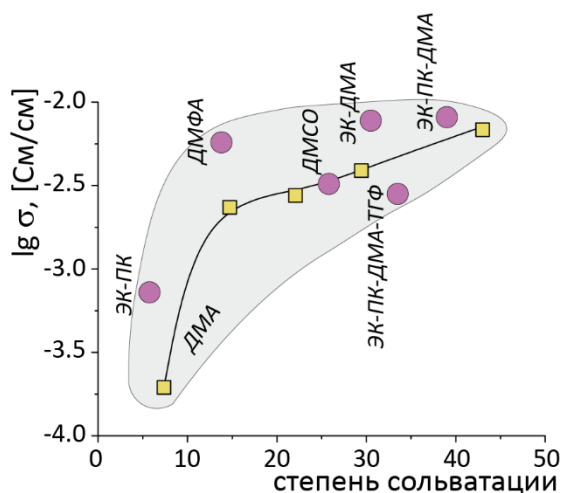


Рисунок 4. Значения логарифма ионной проводимости при 25°C мембран *Neret*, сольватированных различным количеством ДМА и другими растворителями.

При низких температурах наибольшими значениями проводимости характеризуются полимеры, содержащие смесь ЭК-ПК-ДМА-ТГФ (Рис. 5-(б)) (~0.7 и ~1.1 мСм/см при -20°C для мембран *Nafion-therm-Na⁺* и *Nafion-therm-Li⁺*, соответственно). Для этой смеси, как и для смеси ПК-ДМА-ТГФ, наблюдается линейная зависимость проводимости в интервале температур

-20...+50°C в Аррениусовских координатах (Рис.5-(5,6)), что означает постоянство состава и фаз раствора во внутрипоровом пространстве в условиях эксперимента. Для других мембран на температурных зависимостях проводимости наблюдаются перегибы (Рис.5-(1-4)), что предполагает возможность фазовых переходов в исследованном интервале температур, подтверждающуюся результатами ДСК.

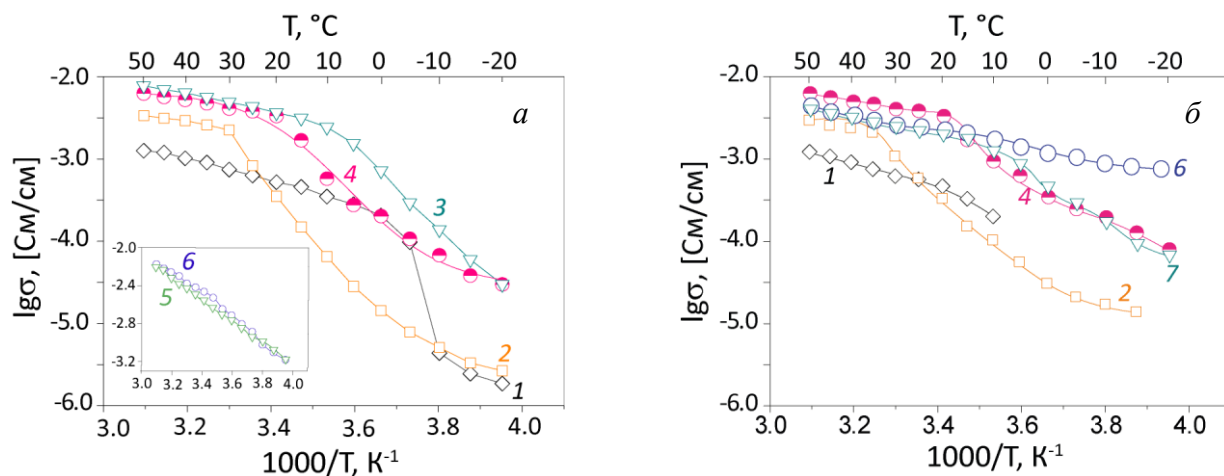


Рисунок 5. Температурные зависимости ионной проводимости мембран *Nafion-therm-Na⁺* (а), а также *Nafion-therm-Li⁺* (б) в смесях ЭК-ПК (1), ЭК-ДМЭ (2); ЭК-ДМА (3); ЭК-ДЭК-ДМА (4); ПК-ДМА-ТГФ (5), ЭК-ПК-ДМА-ТГФ (6) и ЭК-ДМК-ДМА (7).

Мембраны на основе PS+PMP

Для мембран на основе привитого сульфированного полистирола на полиметилпентен (PS+PMP) с увеличением степени прививки (СП) с 41% до 78% ИОЕ возрастает от 1.8 до 2.4 мг-экв/г. Степень сольватации и Li^+ проводимость мембран увеличиваются в следующем ряду: ДМФА-ДМЭ < ДМСО-ДМЭ < ДМФА < ДМСО. С ростом сольватации от 2.0 (для мембраны со СП=41%, сольватированной ДМФА-ДМЭ) до 8.8 (для мембраны со СП=78%, сольватированной ДМСО) ионная проводимость мембран возрастает от $3 \cdot 10^{-6}$ См/см до $1.31 \cdot 10^{-4}$ См/см (при 30°C). Более высокая степень сольватации достигается для мембран с более высокой СП.

Мембраны на основе SSEBS

Образование $\text{R-SO}_2\text{NH}_2$ и сульфоиламидных групп по реакции Гинзберга было подтверждено с помощью элементного анализа. Найденные мольные отношения $n(\text{S})/n(\text{N})$ исходя из элементного анализа близки к рассчитанным исходя из титриметрически определённых значений количества остаточных R-SO_3^- и $\text{R-SO}_2\text{NH}_2$ групп после реакции аминирования (Табл. 1).

Таблица 1. Мольные соотношения $n(S)/n(N)$ в мембранах SSEBS-X, определенные исходя из титриметрических измерений и элементного анализа.

X	NH ₂	CF ₃	CCl ₃	Ph	CF ₃ Ph	NO ₂ Ph
$n(S)/n(N)_{\text{титр}}$	1.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1	1.2:1
$n(S)/n(N)_{\text{CHNS}}$	1.5:1	2.7:1	2.3:1	2.2:1	2.6:1	1.2:1

Химический состав полученных мембран был подтвержден ИК спектроскопией. При сульфировании наблюдается появление интенсивных пиков в интервале частот 1250–800 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям сульфо-групп R-SO₃⁻ и сульфоновых мостиков -SO₂- (Рис. 6а). При переходе от мембраны SSEBS к SSEBS-NH₂ происходит значительное изменение формы пиков в диапазоне 3750–3000 см⁻¹ за счет появления колебаний $\nu(N-H)$. Кроме того, наблюдается появление колебания $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ для PhSO₂NH₂ и $\nu(N-S)$, характеризующиеся неинтенсивными пиками при 1324 и 907 см⁻¹, соответственно. При функционализации мембраны SSEBS-NH₂ сульфонилимидами наблюдается смещение частот колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ и $\nu(N-S)$ в область более низких частот. Кроме того для некоторых мембран наблюдается появление пиков, соответствующих колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$ при 1176 или 1163 см⁻¹ для полимеров SSEBS-CF₃ и SSEBS-CF₃Ph, соответственно (Рис. 6б,в); $\nu(C-Cl)$ при 798 см⁻¹ для SSEBS-CCl₃ (Рис. 6б) или $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ при 1350 и 1526 см⁻¹, соответственно, для SSEBS-NO₂Ph (Рис. 6в).

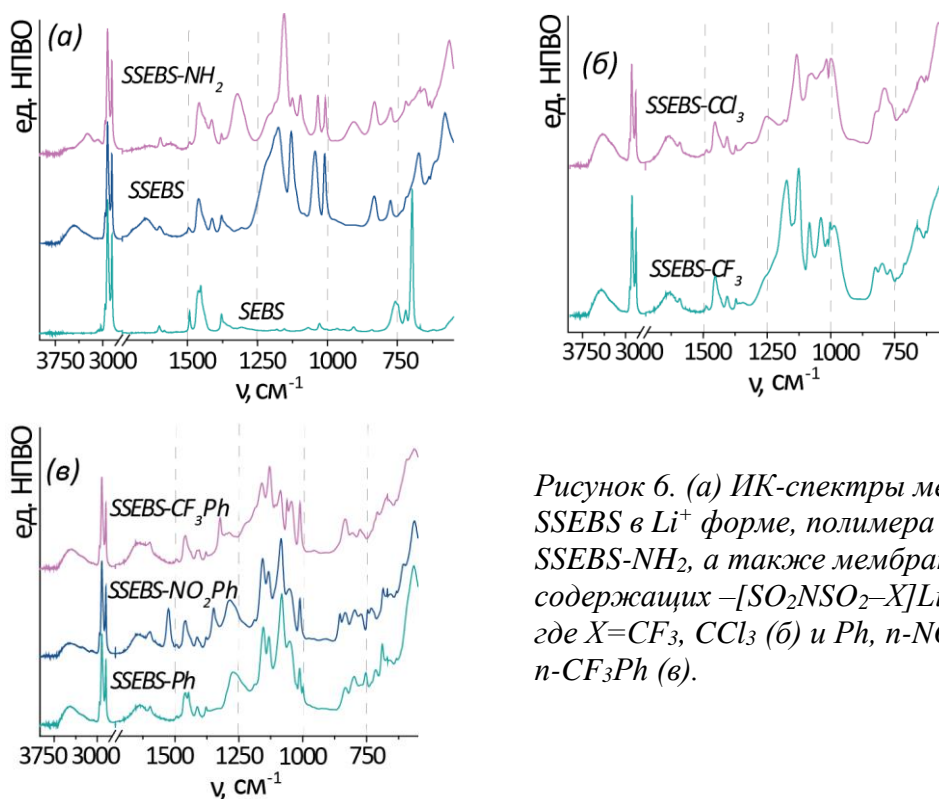


Рисунок 6. (а) ИК-спектры мембраны SSEBS в Li⁺ форме, полимера SEBS и SSEBS-NH₂, а также мембран, содержащих $-\text{[SO}_2\text{NSO}_2\text{-X]Li}$ группу, где X=CF₃, CCl₃ (б) и Ph, n-NO₂Ph, n-CF₃Ph (в).

По данным ДСК все исследуемые мембраны имеют температуру стеклования $-58.7\dots-61.4^\circ\text{C}$ и плавления $+28.6\dots+29.3^\circ\text{C}$. На рентгенограммах всех полученных полимеров присутствует лишь гало при $2\theta=10-25^\circ$, что свидетельствует о сравнительно низкой степени кристалличности исследуемых полимеров. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии распределение серы, натрия и углерода на сколе мембран является равномерным.

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 (Рис. 7а), а максимальные значения получены для полимера SSEBS- 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 Na^+ форме ниже, чем в Li^+ . Максимальные значения ионной проводимости для мембран в Na^+ форме получены для мембраны на основе трифторсульфонилимидной группы, содержащей смесь ЭК-ДМА, и составили 0.3 мСм/см при степени сольватации 5. Увеличение ионной проводимости полученных мембран согласуется с повышением кислотности функциональных групп. Для всех исследуемых образцов наблюдается перегиб на температурной зависимости при $\sim 20^\circ\text{C}$ (Рис. 7б), что связано с плавлением части растворителей во внутривязовом пространстве.

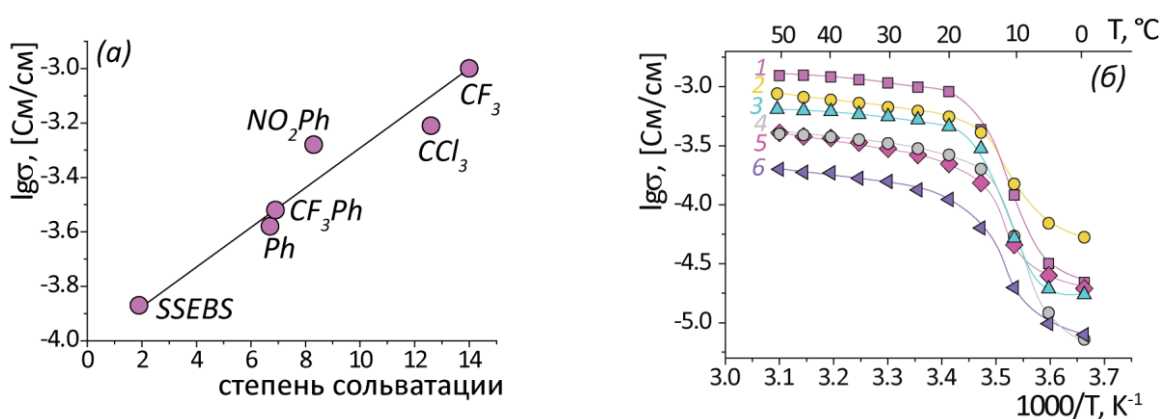


Рисунок 7. (а) степень сольватации и ионная проводимость при 25°C мембран SSEBS и SSEBS- X (X указан на рисунке) в Li^+ форме, (б) температурные зависимости Li^+ проводимости мембран SSEBS- X , где $X=\text{CF}_3$ (1), CCl_3 (2), $n\text{-NO}_2\text{Ph}$ (3), $n\text{-CF}_3\text{Ph}$ (4), Ph (5) и SSEBS (6).

Электрохимическое тестирование

Натриевый аккумулятор с мембраной Nafion-therm-Na⁺

Зарядно-разрядные кривые ячейки с полимерным электролитом в общем аналогичны ячейкам с жидким электролитом 1М NaClO₄ в ЭК-ПК (Рис. 8а). При скорости заряда/разряда 0.1С различие в напряжении аккумуляторов не превышает экспериментального разброса. Начальная емкость аккумулятора с полимерным электролитом на основе мембраны Nafion-therm-Na⁺, сольватированной смесью ЭК–ПК, была несколько ниже, чем соответствующее значение для аккумулятора с жидким электролитом. Однако при дальнейшем циклировании регистрировали практически одинаковые значения разрядной емкости (Рис. 8б). Удельная ёмкость электрода из композита Na₃V_{1.9}Fe_{0.1}(PO₄)₃/С, зарегистрированная при циклировании аккумулятора с полимерным электролитом на основе смеси ЭК–ПК при комнатной температуре и 0.1С составила около 100 мАч/г.

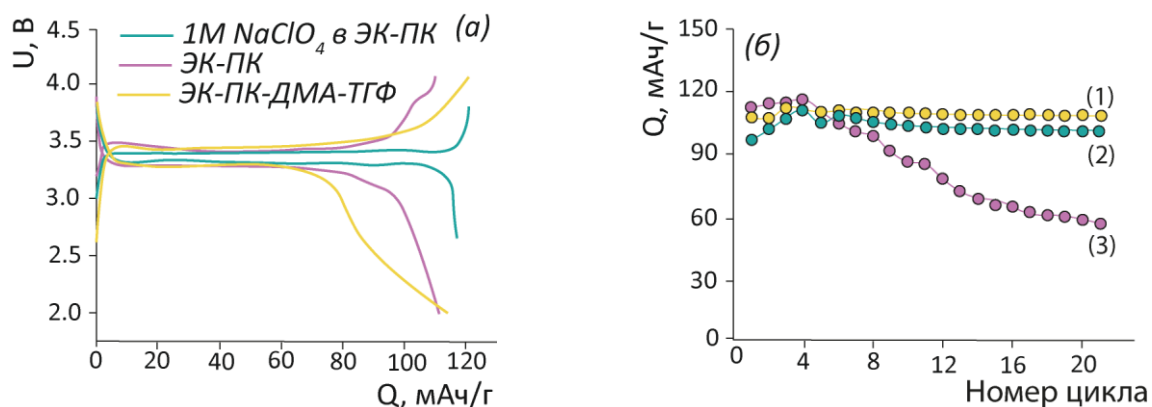


Рисунок 8. (а) зарядно-разрядные кривые аккумуляторов Na₃V_{1.9}Fe_{0.1}(PO₄)₃/С|Na с жидким и полимерным электролитом на основе мембраны Nafion-therm-Na⁺ и (б) изменение разрядной емкости аккумуляторов в режиме 0.1С с жидким электролитом 1М NaClO₄ в ЭК-ПК (1), а также полимерным электролитом Nafion-therm-Na⁺, сольватированным ЭК-ПК (2) и ЭК-ПК-ДМА-ТГФ (3).

Литиевый аккумулятор с мембраной Nafion-therm-Li⁺

Согласно линейной вольтамперометрии ячейки SS (нержавеющая сталь)|Li, 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 (Рис. 9а). 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. 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. В случае смеси ЭК-ДМА наблюдается также пик при 1.0 – 1.2 В.

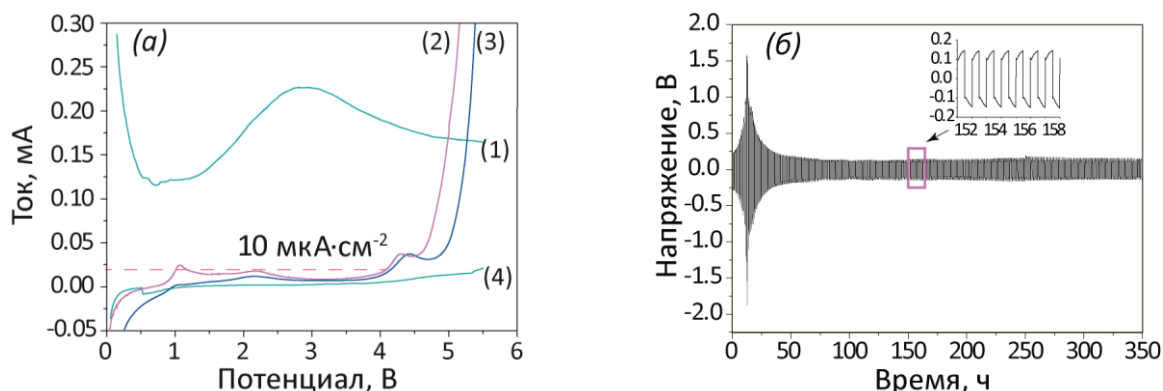


Рисунок 9. (а) Вольтамперограммы SS|Li ячеек с электролитами на основе Nafion-therm, содержащими (1) ЭК-ПК-ДМА-ТГФ, (2) ЭК-ДМА, (3) ЭК-ДМК-ДМА и (4) ЭК-ПК и (б) гальваностатическое циклирование симметричных ячеек Li|Li при плотности тока 0.1 мА/см² с электролитом на основе Nafion-therm-Li⁺, сольватированных ЭК-ДМК-ДМА.

По данным гальваностатического циклирования симметричных ячеек Li|Li с электролитом на основе Nafion-therm-Li⁺, сольватированной ЭК-ПК, напряжение даже на первых циклах оказалось велико и составило $\sim \pm 4$ В, что наиболее вероятно обусловлено низкой ионной проводимостью мембраны в совокупности с ее большой толщиной. Для мембраны, сольватированной ЭК-ДМК-ДМА, на первых циклах происходит повышение напряжения с максимумом $\sim \pm 1.5$ В, после чего напряжение равномерно снижается и на 38 цикле выходит на стабильные значения $\sim \pm 140$ мВ, которые сохраняются в течение > 300 ч (Рис. 9б).

Ячейка LiFePO₄@C|Li с мембраной, сольватированной тройной смесью ЭК-ДМК-ДМА, показывает начальную емкость 57 мАч/г при 0.1С, однако наблюдается значительное падение емкости на $\sim 60\%$ уже на первых 6 циклах (Рис. 10). Последующее повышение скорости до 0.2С приводит к падению емкости ячейки практически до 0. Обратное снижение скорости циклирования до 0.1С приводит к возрастанию емкости ячейки до 70 мАч/г. Дальнейшее циклирование приводит к снижению емкости до 55 мАч/г, которая сохраняется в течение > 80 циклов, и постепенному повышению кулоновской эффективности (КЭ) до 100%.

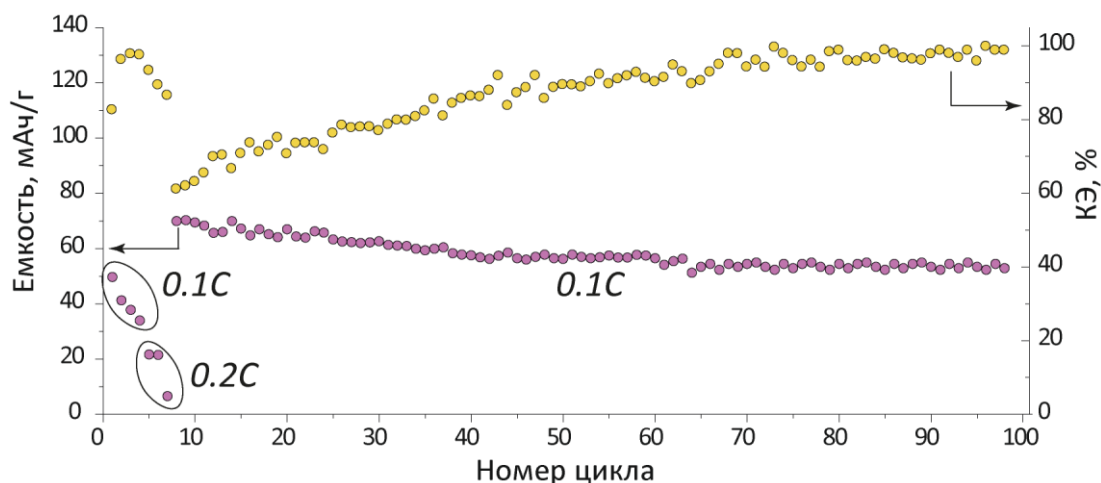


Рисунок 10. Циклические характеристики ячейки $\text{LiFePO}_4@C/\text{Nafion-therm-Li}^+-\text{ЭК-ДМК-ДМА}|\text{Li}$.

Литиевый аккумулятор с мембраной SSEBS-Ph

По данным вольтамперометрии с линейной разверткой (Рис. 11а) для электролита на основе SSEBS-Ph-ЭК-ДМА не наблюдается анодных пиков, а резкий рост плотности тока, соответствующий восстановлению электролита, обнаруживается лишь выше 4.1 В относительно Li/Li^+ , аналогично мембране Nafion-therm-ЭК-ДМА. По данным гальваностатического циклирования симметричной ячейки $\text{Li}|\text{Li}$ при плотности тока $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ электролит стабилен в течение $>700 \text{ ч}$ с увеличением перенапряжения с $\pm 100 \text{ мВ}$ до $\pm 230 \text{ мВ}$ после первых 100 ч, при этом профили напряжения отличаются от таковых для мембраны Nafion (Рис. 11б). В случае электролита на основе SSEBS-Ph не наблюдается поляризационных кривых, и профили напряжения соответствуют поведению одноионного проводника.

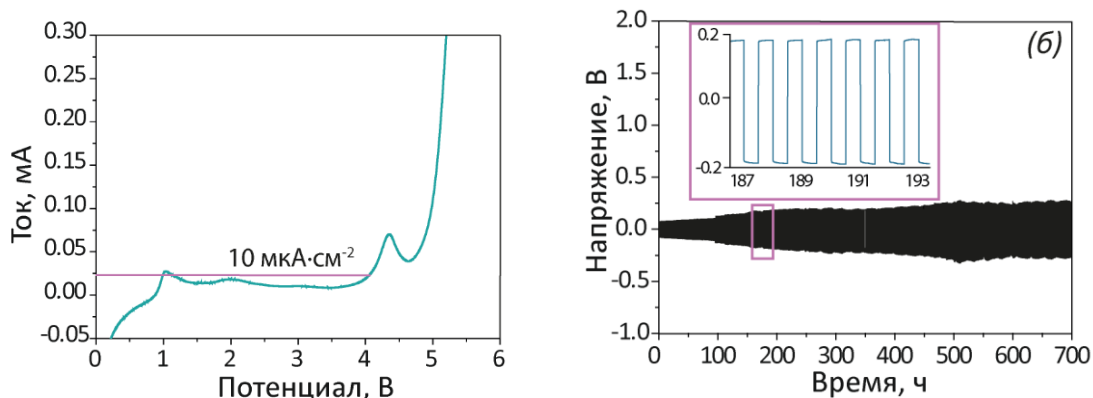


Рисунок 11. (а) Вольтамперограмма $\text{SS}|\text{Li}$ ячейки и (б) гальваностатическое циклирование симметричной ячейки $\text{Li}|\text{Li}$ с электролитом на основе SSEBS-Ph-ЭК-ДМА.

Начальная емкость ячейки $\text{LiFePO}_4@C|\text{Li}$ с электролитом SSEBS-Ph-ЭК-ДМА составила $100 \text{ mAh}/\text{g}$ (Рис. 12), что на $\sim 28\%$ ниже емкости ячейки со стандартным жидким электролитом на основе 1 M LiClO_4 в смеси ЭК-ДМК. 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. Кулоновская эффективность ячейки с мембраной составляет ~100% для всех скоростей, по сравнению с 95.4% для ячейки с жидким электролитом.

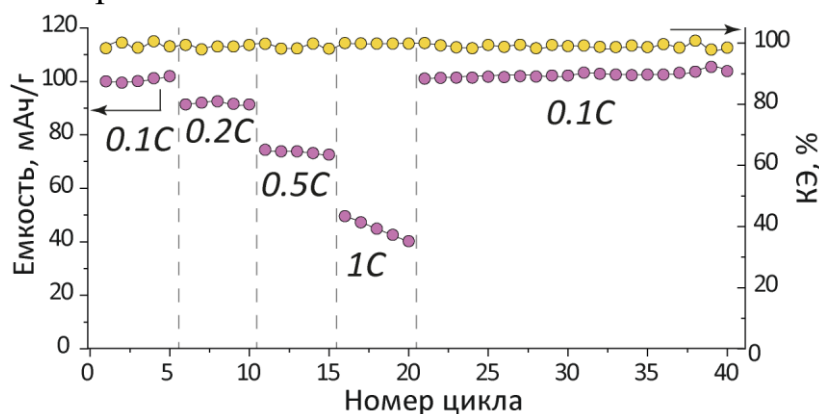
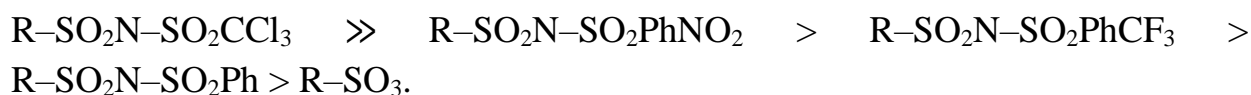


Рисунок 12. Циклические характеристики ячейки $\text{LiFePO}_4@\text{C}|\text{Li}$ с электролитом SSEBS-Ph-ЭК-ДМА.

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 сульфонимидные группы ($[\text{R}-\text{SO}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{X}]\text{M}^+$, где $\text{X}=\text{CCl}_3, \text{CF}_3, \text{Ph}, \text{p-NO}_2\text{Ph}, \text{p-CF}_3\text{Ph}$), 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 сульфонимидные группы; показано, что ионная проводимость и степень сольватации увеличиваются с увеличением степени делокализации отрицательного заряда в ряду $\text{R}-\text{SO}_2\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3 >$



4. Наиболее широкое окно электрохимической стабильности (~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.

Цитируемая литература:

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. Berezina N.P., Timofeev S. V, Kononenko N.A. Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophylic and electrotransport properties // *J. Memb. Sci.* 2002. Vol. 209, № 2. P. 10.
7. 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 // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27, № 6. P. 572–573.

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 Nепem-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 докладов:

1. **Воропаева Д.Ю.,** Новикова С.А. «Влияние предподготовки и состава апротонных растворителей на ионную проводимость мембран Nafion-117-M⁺ (M⁺=Li⁺, Na⁺)» // 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⁺, Na⁺) 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 Собрание "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^+/Na^+ conductivity» // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes 2019, Сочи (20-25 мая 2019).
6. **Воропаева Д.Ю.**, Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. « Perfluorinated sulfocationic membranes Nерem-117 in Li^+ 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 Nерem и Nafion и полярных апротонных растворителей" // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии 2020, Москва.
8. **Воропаева Д.**, Novikova S., Yaroslavtsev A. "Perfluorinated cation-exchange membranes in Li^+ form filled with polar aprotic solvents for LIBs" // 15th 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.**, Pyataeva Y., Yaroslavtsev A. «Composite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries based on Nafion membranes» // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes 2021, Сочи (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", Сколково (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).