ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2023, том 42, № 7, с. 23–32

XXXIV СИМПОЗИУМ "СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА" (СЕНТЯБРЬ 2022 г., ТУАПСЕ)

УДК 541.6+544.1+544.6

ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩАЯ МЕМБРАНА НАФИОН, ПЛАСТИФИЦИРОВАННАЯ СМЕСЬЮ ДМСО–СУЛЬФОЛАН

© 2023 г. Р. Р. Каюмов[1]*, А. П. Радаева[1], А. А. Крупина[1, 2], К. А. Тарусина[1], А. Н. Лапшин[1], Л. В. Шмыглева[1]

[1]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

[2]*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

**E-mail: kayumov@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 16.01.2023;
после доработки 16.02.2023;
принята в печать 20.02.2023

В работе исследовано влияние состава двойной пластифицирующей смеси на основе диметилсульфоксида и сульфолана на физико-химические свойства литиевой формы мембраны Нафион. Для объяснения поведения электротранспортных свойств мембран проведены экспериментальные исследования межмолекулярных взаимодействий, термического поведения, а также ион-транспортных свойств полученных литий-проводящих полиэлектролитов методами ИК-спектроскопии, синхронного термического анализа и импедансной спектроскопии. Выявлена зависимость между смещением точки эвтектики в область меньшего содержания сульфолана по сравнению с объемными растворителями и составом пластификатора, при котором образцы имели наилучшую проводимость, равную 0.76 мСм/см при температуре 30°C.

Ключевые слова: полиэлектролит, Нафион-Li, апротонный растворитель, ИК-спектроскопия, синхронный термический анализ, ионная проводимость.

DOI: 10.31857/S0207401X23070099, **EDN:** YCALKG

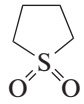
1. ВВЕДЕНИЕ

В современном мире в последние десятилетия из-за быстрого роста количества используемых электронных устройств (мобильных телефонов, планшетов, "умных" часов, фитнес-браслетов и т.д.) растет спрос и на различные источники электроэнергии, в частности, литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Ионы Li^+, безусловно, являются наиболее распространенными носителями заряда из-за повсеместного использования неводных литиевых батарей и апротонных литий-ионных аккумуляторов. Однако узкий диапазон рабочих температур (не ниже 0°C) и взрывоопасность таких устройств накладывают существенные ограничения на их применение. Перспективы повышения безопасности и расширения рабочего диапазона температур таких аккумуляторов связаны с заменой используемых в них в настоящее время жидких и гелевых электролитов [1] на полиэлектролиты – материалы, макромолекулы которых содержат в боковых заместителях анионные группировки с отрицательным зарядом, тогда как катионы связаны с макромолекулами за счет электростатического взаимодействия. Благодаря такому строению полиэлектролиты обеспечивают униполярную проводимость по катиону.

Наиболее известным представителем этого класса материалов является перфторированная иономерная мембрана Нафион® (компания DuPont, USA), представляющая собой сополимер тетрафторэтилена и сульфосодержащего мономера [2, 3]. Неодинаковый характер ковалентно связанной боковой группы и основной цепи приводит к естественному разделению фаз, которое усиливается сольватацией (при введении молекул воды или растворителя). Такая морфология открывает уникальные возможности переноса ионов и растворителей, обеспечивая полимерной мембране при этом механическую, химическую, электрохимическую и термическую стабильность [4], что, в свою очередь, делает возможным широкое применение мембраны Нафион в качестве электролита/сепаратора в производстве водородных топливных элементов и других электрохимических устройств [4–7].

Известно, что протон в мембране Нафион достаточно легко замещается на другие катионы (Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} и др.) без потери химической и термической стабильности мембраны [8–22].

Таблица 1. **Диэлектрическая постоянная (ε), динамическая вязкость (η), дипольный момент (μ), плотность (ρ), температура плавления ($T_{пл}$) и температура кипения ($T_{кип}$), теплоты плавления ($\Delta H_{пл}$) и испарения ($\Delta H_{исп}$) исследуемых растворителей [15, 32–35]**

Растворитель	Структурная формула	ε	η, мПа · с	μ, Д	ρ, г/см^3	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$\Delta H_{исп}$, Дж/г
Сульфолан (SL)		43.3 (30°C)	10.1 (30°C)	4.8 (30°C)	1.26 (30°C)	28.5	285	11.4	484
ДМСО		45 (25°C)	2.0 (25°C)	4.0	1.1	18	189	184	648

Для повышения катионной проводимости до необходимого уровня в состав полиэлектролита вводится низкомолекулярный растворитель (пластификатор). Введение в такие модифицированные мембраны специально подобранных полярных апротонных растворителей позволяет получить полиэлектролиты с униполярной проводимостью по катиону металла порядка 10^{-5}–10^{-3} См/см при комнатной температуре, близких по проводимости к жидким Li^+-проводящим электролитам, применяемым в современных аккумуляторах [8, 10, 11, 20, 23–28]. Для пластификации мембраны Нафион в литиевой форме использовался широкий класс растворителей: карбонатные [10–12, 22, 23, 29], амидные [10, 11, 25], диметилсульфоксид (ДМСО) [8, 11, 19, 25], сульфолан (SL) [20, 27] и др. [11]. Несмотря на то, что применение индивидуальных растворителей для пластификации мембран Нафион позволяет в некоторых случаях достигать высоких литий-проводящих свойств, такие проблемы, как узкий интервал рабочих температур и узкое окно электрохимической стабильности, остаются нерешенными. Пластификация мембран бинарными и тройными смесями растворителей помогает решить эти проблемы [11, 14, 16, 17, 20, 26, 27, 30, 31].

Растущее использование смешанных растворителей в электрохимических исследованиях побудило провести исследование влияния состава пластифицирующих смесей апротонных растворителей с умеренно высокой диэлектрической проницаемостью на свойства литиевой формы мембраны Нафион. В качестве растворителей были выбраны ДМСО и SL, физические свойства которых приведены в табл. 1 по данным работ [15, 32–35]. Выбор растворителей обусловлен схожими физико-химическими свойствами. Несмотря на то, что температуры плавления обоих растворителей находятся в области положительных значений (табл. 1), смесь ДМСО и сульфолана плавится при значительно более низких температурах: эвтектическая смесь с мольным содержанием ДМСО, равным 55%, замерзает при температуре –20°C [36]. Можно ожидать, что введение такой смеси в полимерную матрицу должно сдвинуть значения температуры фазового перехода полимерного электролита в область отрицательных температур за счет капиллярного эффекта и сольватации молекул растворителя катионом лития.

Остается непонятным, как состав пластифицирующей смеси влияет не только на фазовые переходы, но и на термическую стабильность в целом, а также межмолекулярные взаимодействия и ион-проводящие свойства литиевой формы мембраны Нафион. Поэтому такое исследование стало целью данной работы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался образец коммерческого полимера марки Нафион-115 с эквивалентным весом в кислой форме, равным 1100 г/моль, и толщиной 125 мкм (DuPont, США). Для очистки перед использованием мембрану обрабатывали 5%-ным раствором пероксида водорода в течение 2 ч при температуре 100°C, промывали дистиллированной водой, выдерживали в 1M растворе H_2SO_4 при 80–100°C в течение 1 ч и повторно промывали дистиллированной водой. Замена подвижных протонов на катионы Li^+ проводилась выдерживанием образцов в растворе 10 мас.% LiOH при 100°C в течение 2 ч с последующим тщательным промыванием дистиллированной водой. Полученные образцы мембран-Нафион-Li высушивали при 60°C в течение часа, после чего в стеклянной вакуумной печи модели Buchi (Швейцария) при температуре 130°C и давлении 10 мбар в течение 2–3 ч. Толщина сухой мембраны в литиевой форме составляла 125 мкм.

В качестве пластификаторов для мембран использовались бинарные смеси безводных ДМСО (Sigma-Aldrich, USA, > 99%) и сульфолана (Sigma-Aldrich, USA, > 99%) с различной мольной долей ω(SL) = 0.1–0.9. Растворители использовались без предварительной очистки; перед применением их выдерживали над активированными молекулярными ситами с размером пор 3 Å.

Для получения пластифицированных полиэлектролитов высушенные образцы мембран Нафион-Li выдерживали в смеси растворителей в течение 2 сут в присутствии активированных молекулярных сит при комнатной температуре. Капли жидкой фазы смеси растворителей с поверхности мембран удаляли с помощью фильтровальной бумаги. Все работы с электролитами проводились в перчаточном боксе в инертной среде аргона, содержание O_2 и H_2O в атмосфере бокса составляло <1 ppm. Степень насыщения мембран Нафион-Li в бинарных смесях ДМСО–SL определяли по результатам синхронного термического анализа.

Термическую стабильность образцов определяли методом синхронного термического анализа (СТА) на термоанализаторе фирмы Netzsch модели STA 409 PC Luxx® (Germany). Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) записаны в температурном интервале 35–400°C в потоке аргона при скорости нагрева 10°C/мин.

Фазовые переходы в области отрицательных температур изучали с помощью метода ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsh, Germany). Для этого образцы помещали в герметичные алюминиевые тигли и выдерживали при температуре –80°C в течение 10 мин, после чего их нагревали до +50°C со скоростью 10°C/мин.

Инфракрасные спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) приготовленных образцов регистрировали (в относительных единицах НПВО) при комнатной температуре под вакуумом (< 1 гПа) с использованием ИК-фурье-спектрометра Vertex 70V и датчика НПВО с алмазным элементом фирмы Bruker (Germany) в диапазоне 50–4500 $см^{-1}$ (разрешение – 4 $см^{-1}$, количество сканов – 50). Время операции, при которой гигроскопичный образец находился на воздухе и необходимое для переноса образца в приставку до запуска откачки кюветного отделения спектрометра, занимало не более 0.5–1 мин.

Ионную проводимость образцов определяли в поперечном направлении мембраны методом импедансной спектроскопии в температурном диапазоне от +70 до –70°C. Регистрацию спектров импеданса проводили на приборе Z-3000 (“Элинс”, Россия) в интервале частот 0.1 Гц–3 МГц в симметричных двухэлектродных ячейках Ti/Нафион-Li/Ti с активной площадью поверхности мембраны 0.2 $см^2$. Амплитуда внешнего переменного сигнала составляла 50 мВ. Для расчета протонной проводимости образцов использовали аппроксимацию полученных спектров экспериментальной ячейки согласно эквивалентной схеме, приведенной в работе [21]. Удельную ионную проводимость мембран σ (См/см) рассчитывали по соотношению $\sigma = d/(RS)$, где d – толщина набухшей мембраны, см; R – сопротивление мембраны, Ом; S – площадь электрического контакта, $см^2$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термического анализа образцов мембран Нафион-Li, пластифицированных двойными смесями ДМСО–SL, в области положительных температур представлены на рис. 1. Начало потери массы наблюдается при нагревании образцов выше 70°C (рис. 1*а*). Процесс удаления растворителя из мембраны в зависимости от состава пластифицирующей смеси проходит в одну или две стадии, что подтверждается кривыми ДСК и первой производной кривых ТГА (рис. 1*б*). При $\omega(SL) = 0.1$ наблюдается один эндотермический пик с максимумом при 151°C; с ростом содержания сульфолана до $\omega(SL) = 0.3$ на кривых ДСК появляется слабый второй пик с максимумом в области 200°C, интенсивность которого увеличивается с увеличением содержания SL. При большом содержании SL низкотемпературный пик, связанный с испарением ДМСО, полностью исчезает, что говорит о последовательном удалении из образца сначала ДМСО ($T_{кип}$(ДМСО) = 189°C), а затем сульфолана ($T_{кип}(SL) = 285$°C).

Принимая во внимание, что термическое разложение полимерной мембраны Нафион в литиевой форме начинается при нагревании выше 400°C [14, 37], потеря массы до этой температуры соответствует содержанию пластификатора в мембране (степени насыщения W). Полученные при температуре 350°C величины W приведены в табл. 2. У всех образцов значения степени насыщения образцов в бинарных смесях ДМСО–SL лежат в интервале 47–58%, что ниже, чем при насыщении в исходных индивидуальных растворителях (131% для ДМСО [8, 19] и 82–88% для SL [20, 26]). Это может быть связано с тем, что в отличие от воды молекулы апротонного растворителя могут проникать в тефлоновую матрицу (это явление было установлено при насыщении аммонийной формы мембраны Нафион в ДМСО [21]) и удаляться только при термическом разложении полимера. В данной работе это также подтверждается тем, что величина W не коррелирует с толщиной исследуемых полиэлектролитов: образцы с минимальной (при $\omega(SL) = 0.9$) и максимальной (при $\omega(SL) = 0.4$) степенью насыщения имеют одинаковую толщину 165 мкм (табл. 2).

На кривых ДСК, снятых в области отрицательных температур (рис. 2*а*), видно, что у всех исследуемых образцов наблюдаются эндотермические пики, связанные с плавлением смеси растворителей в мембране. Температура фазового перехода ($T_{ф.п}$) зависит от состава пластифицирующей

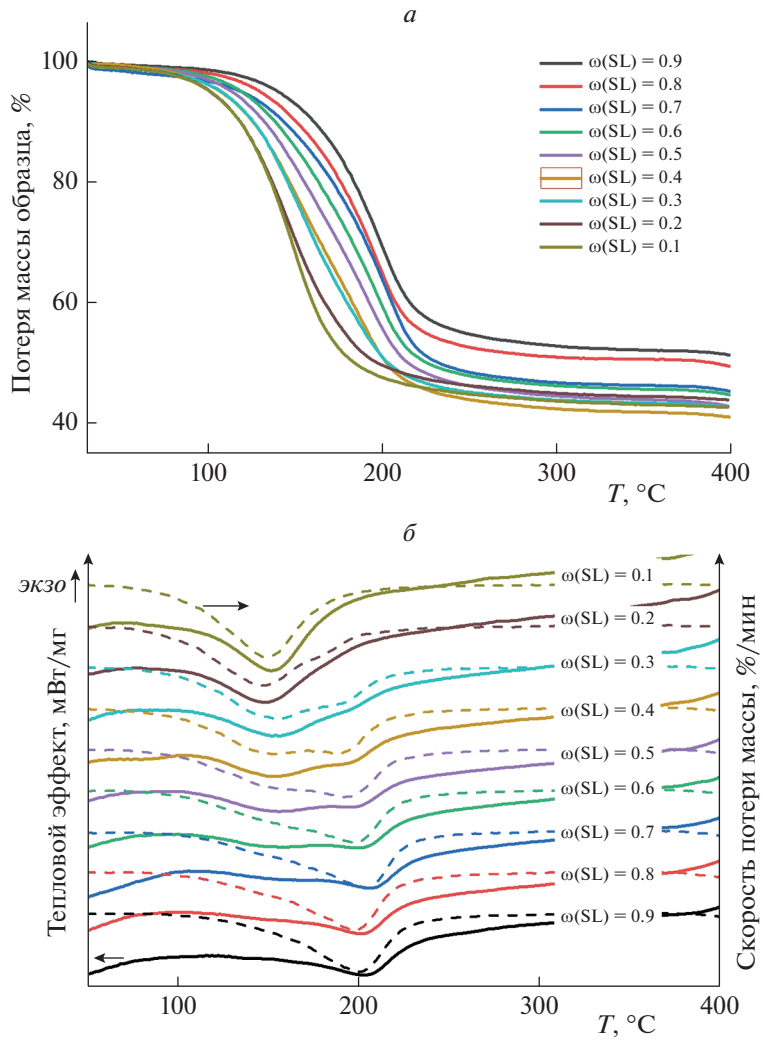


Рис. 1. *а* и *б* – Кривые ТГА и ДСК (сплошные линии) и первые производные ТГА-кривых (штриховые линии) мембран в литиевой форме, пластифицированных смесью ДМСО–SL.

смеси и лежит в интервале от +12.9 до −13.6°C. Зависимость $T_{ф.п}$ от состава допирующей смеси имеет форму, близкую к фазовой диаграмме жидкой смеси растворителей (простая эвтектическая форма, рис. 2*б*). Из этого рисунка видно, что при сравнении с фазовой диаграммой объемных смесей растворителей положение эвтектической точки для исследуемых образцов сдвинуто в область меньшего содержания сульфолана (ω(SL) = 0.56 для объемных растворителей и 0.4 для растворителей в мембране). По мере приближения к точке эвтектики уменьшается площадь эндотермического пика, соответствующего теплоте плавления пластифицирующей смеси $\Delta H_{пл}$ (для исходных растворителей $\Delta H_{пл}$(SL) = 11.4 Дж/г [34] и $\Delta H_{пл}$(ДМСО) = 184 Дж/г [35]), что может свидетельствовать о замерзании не всего объема растворителя, введенного в полимерную матрицу за счет как капиллярного эффекта, так и сольватации ионом лития. Часть смеси ДМСО–SL находится в связанном состоянии с катионом лития и не замерзает. Фазовому переходу подвергается лишь часть пластифицирующей смеси, находящаяся в центре пор мембраны. Такое явление наблюдается также для различных форм мембран Нафион, насыщенных водой [38–40], ДМСО [8, 21] и смесями SL с этиленкарбонатом [14]. В нашей работе определение доли замерзшего растворителя невозможно, так как сложно установить, каким образом происходит процесс сольватации молекул каждого растворителя в смеси для каждого состава. Можно только предположить, что по мере приближения состава смеси SL–ДМСО к эвтектическому доля замерзшего растворителя снижается вследствие заметного уменьшения теплоты плавления смеси по сравнению с краевыми значениями (рис. 2*а*).

Таблица 2. **Толщина (*d*), степень насыщения (*W*), ионная проводимость (σ) и энергия активации проводимости (E_σ) образцов мембраны в зависимости от состава пластификатора**

ω(SL)	*d*, мкм	*W*, % (ТГА)	σ (30°C), мСм/см	σ (–70°C), См/см	E_σ, эВ	
					выше $T_{ф.п}$	ниже $T_{ф.п}$
0.9	165	47.4	0.24	$7.22 \cdot 10^{-8}$	0.30	0.49
0.8	155	49.2	0.34	$2.67 \cdot 10^{-8}$	0.27	0.59
0.7	155	53.6	0.23	$7.88 \cdot 10^{-8}$	0.33	0.48
0.6	170	54.2	0.43	$9.13 \cdot 10^{-8}$	0.29	0.45
0.5	180	55.9	0.76	$7.19 \cdot 10^{-8}$	0.26	0.44
0.4	165	58.0	0.76	$5.55 \cdot 10^{-7}$	0.24	0.47
0.3	170	56.5	0.29	$1.70 \cdot 10^{-8}$	0.37	0.59
0.2	180	55.4	0.24	$1.24 \cdot 10^{-8}$	0.37	0.61
0.1	180	56.8	0.54	$6.29 \cdot 10^{-8}$	0.34	0.56

Изучение межмолекулярных взаимодействий в исследуемых системах проводили с помощью метода ИК-спектроскопии. На рис. 3*а* представлены обзорные спектры образцов мембран Нафион-Li, пластифицированных двойными смесями ДМСО–SL с градиентом концентраций 0.1–0.9 по SL. Спектры мембраны с ω(SL) = 0.5, исходной непластифицированной мембраны, смеси растворителей и чистых растворителей по отдельности представлены на рис. 3*б* для лучшего представления происхождения полос на спектрах рис. 3*а*. Обзорные спектры дают общее представление о характере зависимости от состава образца и демонстрируют взаимное перераспределение интенсивностей полос поглощения в зависимости от соотношения пластифицирующего растворителя в составе мембраны. Отнесение полос колебаний проводили на основе данных из работ [19, 41, 42]. Более детальное изучение спектров поглощения позволяет отметить некоторые особенности взаимодействия смеси растворителей с полимерной матрицей мембраны Нафион-Li.

Несмотря на быстрый перенос образцов в кювету спектрометра, на спектрах наблюдаются полосы, соответствующие наличию воды. Так, слабые полосы ν(OH) и δ(HOH) адсорбированной воды с максимумами, соответственно, при 3420 $см^{-1}$ и 1658–1668 $см^{-1}$ наблюдаются у всех исследуемых образцов. Присутствием незначительного количества воды в образцах можно пренебречь в силу небольшой интенсивности поглощения. Между тем интенсивность этих колебаний немного снижается при увеличении концентрации SL относительно концентрации ДМСО в мембране. На пропорци-

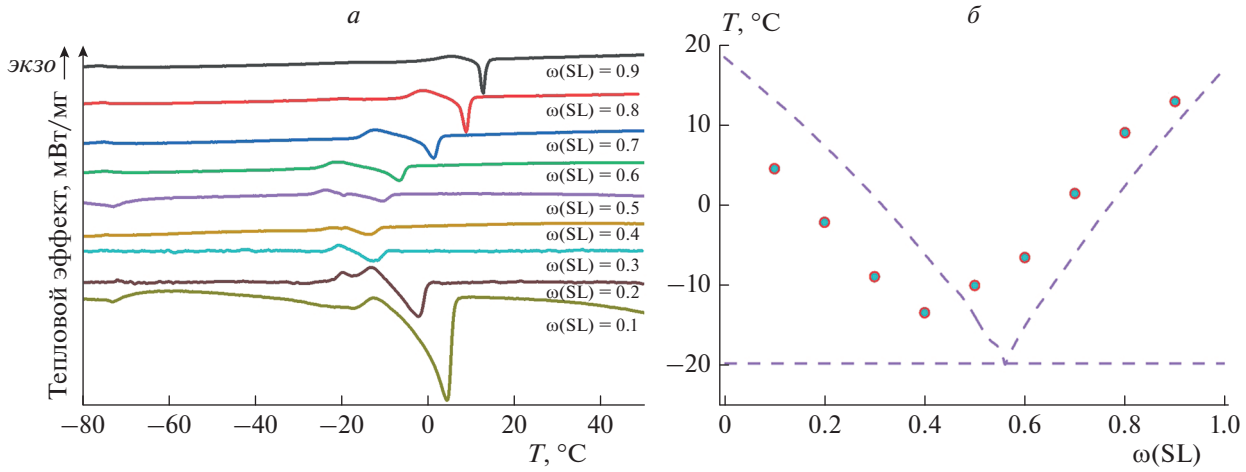


Рис. 2. *а* – Кривые ДСК в области отрицательных температур пластифицированных мембран Нафион-Li; *б* – зависимость температуры фазового перехода пластификатора ДМСО–SL в мембране от состава этой смеси (кружки). Для сравнения приведена фазовая диаграмма объемной смеси растворителей ДМСО–SL (штриховая линия) [32].

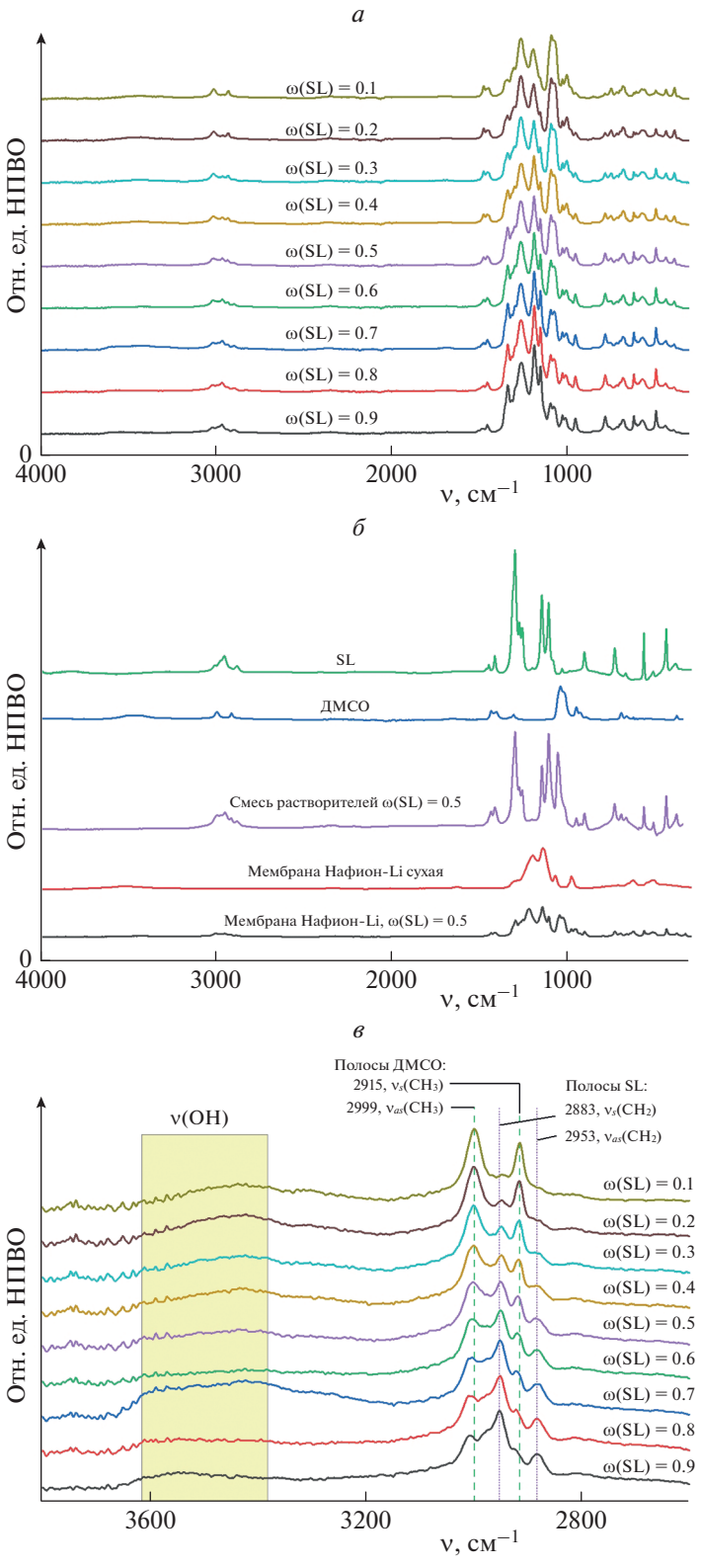


Рис. 3. *а* – Обзорные ИК-спектры НПВО исследуемых образцов пластифицированных мембран Нафион-Li с различным содержанием пластификатора, *б* – ИК-спектры НПВО пластифицированной мембраны, сухой мембраны, бинарной смеси растворителей и каждого из них по отдельности; *в* – контуры полос ν(OH), ν(CH_3) ДМСО и ν(CH_2) сульфолана в ИК-спектрах НПВО пластифицированных мембран.

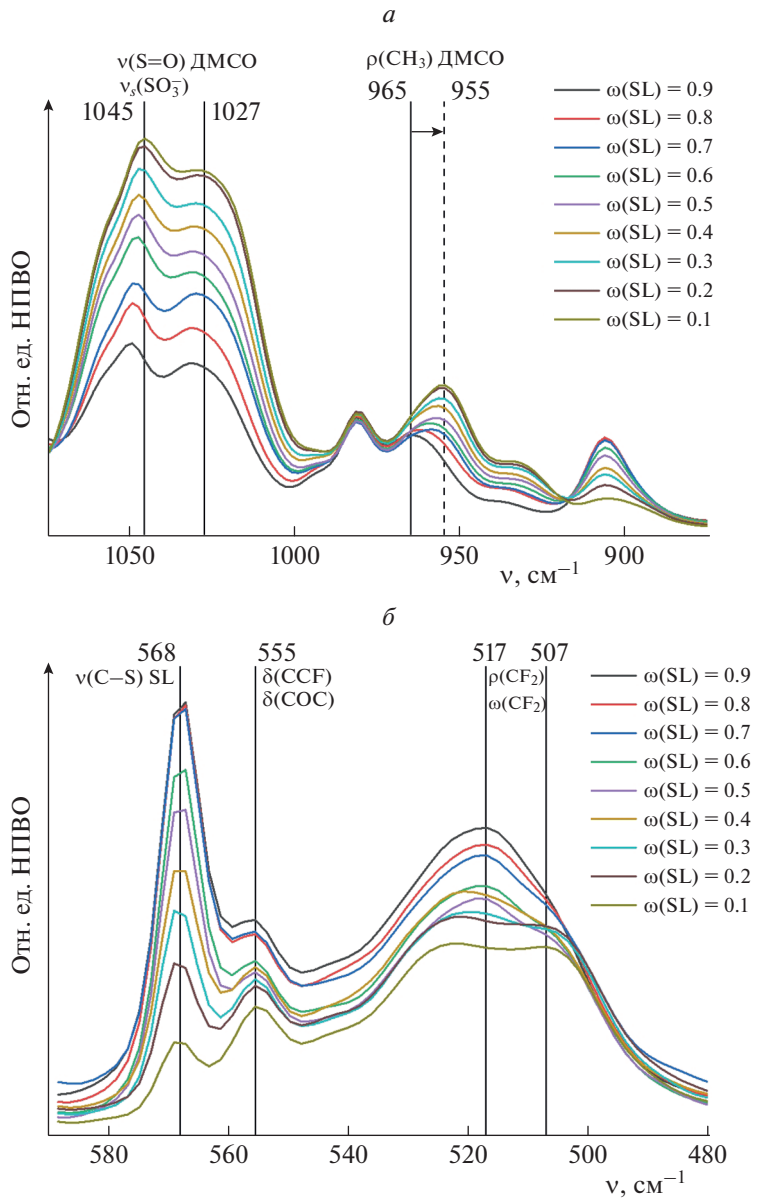


Рис. 4. *а* – Контуры полос $\rho(CH_3)$ и ν(S=O) для ДМСО, $\nu_s(SO_3^-)$ и *б* – $\rho(CF_2)$, $\omega(CF_2)$, δ(CCF), δ(COC) полимерной матрицы в ИК-спектрах НПВО пластифицированных мембран Нафион-Li.

ональное концентрациям растворителей проникание в матрицу мембраны указывает взаимное перераспределение интенсивностей частот валентного симметричного и антисимметричного колебаний (рис. 3*в*) групп: метиленовой для сульфолана ($\nu_s(CH_2)$ с максимумом при 2883 $см^{-1}$, $\nu_{as}(CH_2)$ – при 2953 $см^{-1}$ и метильной для ДМСО ($\nu_s(CH_3)$ – 2915 $см^{-1}$ и $\nu_{as}(CH_3)$ – 2999 $см^{-1}$).

Определить поведение сульфогруппы при изменении состава пластификатора достаточно сложно, поскольку происходит наложение полос симметричных колебаний $\nu_s(SO_3^-)$ и ν(S=O) растворителей (рис. 4*а*). Поэтому наибольший интерес для обсуждения вызывает поведение полосы поглощения $\rho(CH_3)$ ДМСО при 952 $см^{-1}$. С уменьшением содержания ω(SL) в двойной пластифицирующей смеси ДМСО–SL, как и предполагалось, наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения $\rho(CH_3)$ ДМСО пропорционально увеличению интенсивностей ν(S=O) ДМСО (1045 и 1027 $см^{-1}$), при этом максимум поглощения $\rho(CH_3)$ смещается в ряду увеличения концентрации ДМСО от 965 $см^{-1}$ для ω(SL) = 0.9 до 955 $см^{-1}$ для ω(SL) = 0.1 (рис. 4*а*), что может указывать на формирование устойчивого комплекса $Li^+(ДМСО)_n$ с

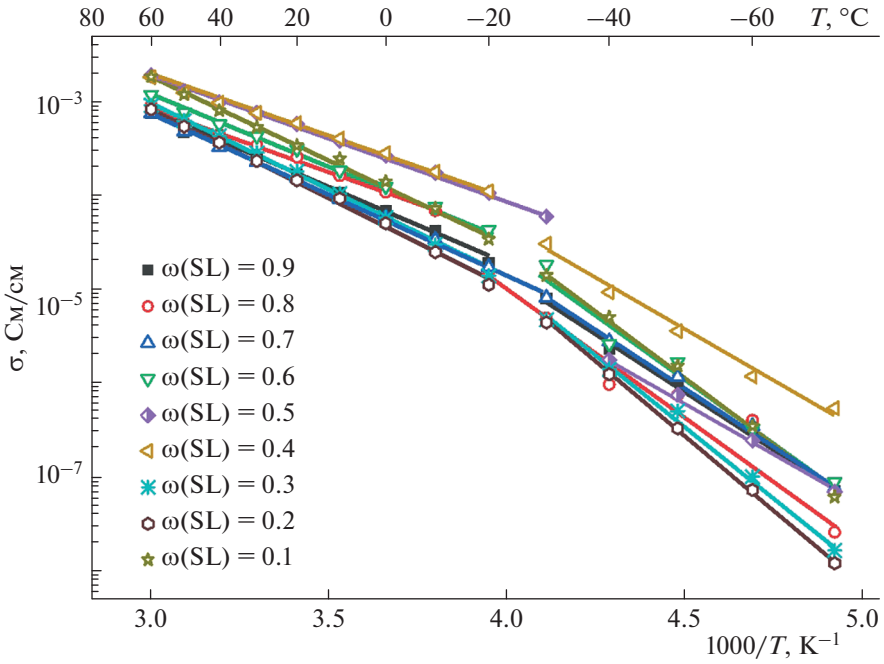


Рис. 5. Температурные зависимости ионной проводимости исследуемых образцов пластифицированных мембран с различным содержанием пластификатора.

вытеснением молекул сульфонала из координационной сферы иона Li^+. На это же указывает уменьшение интенсивности полосы поглощения фторуглеродных связей полимерной матрицы $\rho(CF_2)$, $\omega(CF_2)$ в области 517 $см^{-1}$ и появление плеча при 507 $см^{-1}$ (рис. 4*б*) [19, 42].

Катионную проводимость мембраны определяли из анализа годографов импеданса, представляющих собой полуокружность или ее часть, переходящую в "шпору". Рассчитанные величины ионной проводимости приведены на рис. 5. Величина ионной проводимости исследуемых образцов мембраны Нафион-Li при 30 °C лежит в области 0.23–0.76 мСм/см (рис. 5, табл. 2). Максимум ионной проводимости наблюдается для значений ω(SL) = 0.4–0.5 (область точки эвтектики смеси ДМСО–SL в мембране).

Температурные зависимости ионной проводимости линейны в координатах уравнения Аррениуса: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT)$. Наблюдаемые перегибы в диапазоне −20÷−30 °C свидетельствуют о существовании фазового перехода II рода, связанного с замерзанием пластифицирующей смеси в мембране. Отличие температур фазового перехода от данных ДСК может быть обусловлено тем, что незамерзающая часть смеси ДМСО–SL, находящаяся в связанном состоянии с Li^+, продолжает участвовать в переносе катиона. Как показано ранее, из данных ИК-спектроскопии видно, что ионом лития в исследуемой бинарной смеси растворителей сольватируются преимущественно молекулы ДМСО. Такая избирательность в образовании комбинированной сольватной оболочки наблюдается у мембран Нафион-Li и Нафион-Na, пластифицированных другой парой растворителей (SL–этиленкарбонат) [14, 26, 27]. Так, в указанных работах было показано, что в сольватной оболочке катиона как лития, так и натрия в смесях этих растворителей преобладают молекулы карбоната, тогда как сульфолан находится в свободном объеме поры. При этом ниже температуры фазового перехода, в отличие от жидких электролитов, ионная проводимость исследуемых полиэлектролитов сохраняется, несмотря на снижение ее величины до 10^{-7}–10^{-8} См/см, а энергия активации проводимости E_σ, рассчитанная из угла наклона прямых, увеличивается в 1.5–2 раза (табл. 2).

Лучшим с точки зрения ионной проводимости является образец с ω(SL) = 0.4. Это, по-видимому, объясняется тем, что у такой мембраны Нафион-Li наименьшая доля пластифицирующей смеси подвергается фазовому переходу, что подтверждается данными ДСК в области отрицательных температур. По величине ионной проводимости в области положительных температур, исследуемые в нашей работе системы не уступают ранее изученным литий-проводящим полимерным электролитам, величины проводимости которых приведены в обзоре [43]. При этом они обладают преимуществом за счет расширенного интервала рабочих температур по сравнению с

использованием индивидуальных растворителей, например, карбонатов, ДМСО или амидов. Стоит отметить, что, помимо электролита, для разработки эффективно работающих ЛИА, особенно при больших напряжениях, необходимо проводить работы по поиску и исследованию подходящих электродных материалов [44–46].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены физико-химические параметры (в том числе электротранспортные и термические, а также характер межмолекулярных взаимодействий) полимерных мембран Нафион в литиевой форме, пластифицированных смесью растворителей ДМСО–SL. Из данных ИК-спектроскопии при большом содержании ДМСО в смеси растворителей наблюдается образование устойчивых комплексов $Li^+(ДМСО)_n$ с вытеснением части молекул сульфолана из координационной сферы иона лития. Варьированием состава пластифицирующей смеси можно добиться сдвига температуры фазового перехода, связанного с замерзанием смеси растворителей в мембране, до −13°C с сохранением линейности температурной зависимости ионной проводимости вплоть до −30°C. При этом даже при −70°C сохраняется ионная проводимость $\sim 10^{-7}$–10^{-8} См/см, что свидетельствует о сохранении подвижности иона лития за счет образования комбинированной сольватной оболочки. Наибольшие величины (0.76 мСм/см при температуре 30°C) ионной проводимости мембран Нафион, пластифицированных смесью ДМСО–SL, достигаются при содержании сульфолана $\omega(SL) = 0.4$–0.5, поэтому полимерный электролит такого состава является перспективным для применения в полимерных литий-ионных аккумуляторах.

Физико-химические свойства электролитов изучались в рамках государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (тема № АААА-А19-119061890019-5). Ион-проводящие свойства мембран исследовались в рамках госзадания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (тема № НИОКТР 122112100037-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fan X., Wang C.* // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 10486.
2. *Gibbs H.H., Griffin R.N.* // Patent 3041317A US. 1962.
3. *Connolly D.J., Gresham W.F.* // Patent 3282875 US. 1966.
4. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 987.
5. *Zhu L.Y., Li Y.C., Liu J. et al.* // Pet. Sci (China). 2021. V. 19. P. 1371.
6. *Ng W.W., Thiam H.S., Pang Y.L. et al.* // Membranes (Basel). 2022. V. 12. № 5. P. 506.
7. *Jiang B., Wu L., Yu L. et al.* // J. Membr. Sci. 2016. V. 510. P. 18.
8. *Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V. et al.* // Solid State Ionics. 2017. V. 300. P. 26.
9. *Yaroslavtsev A.B., Novikova S.A., Voropaeva D.Y. et al.* // Batteries (Basel). 2022. V. 8. P. 162.
10. *Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 9387.
11. *Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G. et al.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 184. P. 257.
12. *Sachan S., Ray C.A., Perusich S.A.* // Polym. Eng. Sci. 2002. V. 42. P. 1469.
13. *Su L., Darling R.M., Gallagher K.G. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. A5253.
14. *Krupina A.A., Kayumov R.R., Nechaev G.V. et al.* // Membranes (Basel). 2022. V. 12. № 9. P. 840.
15. *Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 10. С. 1132.
16. *Kulova T., Skundin A., Chekannikov A. et al.* // Batteries. 2018. V. 4. № 4. P. 61.
17. *Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L. et al.* // Solid State Ionics. 2018. V. 324. P. 28.
18. *Воропаева Д.Ю., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембр. технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 315.
19. *Карелин А.И., Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А. и др.* // Мембр. мембр. технол. 2016. Т. 6. № 4. С. 366.
20. *Каюмов Р.Р., Шмыглева Л.В., Евщик Е.Ю. и др.* // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 8. С. 507.
21. *Kayumov R.R., Sanginov E.A., Shmygleva L.V. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. P. F3216.
22. *Guglielmi M., Aldebert P., Pineri M.* // J. Appl. Electrochem. 1989. V. 19. P. 167.
23. *Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L. et al.* // Ionics. 2018. V. 24. P. 1685.
24. *Voropaeva D., Novikova S., Xu T. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. № 48. P. 10217.
25. *Сангинов Е.А., Евщик Е.Ю., Каюмов Р.Р. и др.* // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 10. С. 1115.
26. *Istomina A.S., Yaroslavtseva T.V., Reznitskikh O.G. et al.* // Polymers (Basel). 2021. V. 13. № 7. P. 1150.
27. *Sanginov E.A., Borisevich S.S., Kayumov R.R. et al.* // Electrochim. Acta. 2021. V. 373. P. 137914.
28. *Cai Z., Liu Y., Liu S. et al.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 5690.
29. *Liu Y., Cai Z., Tan L. et al.* // Ibid. P. 9007.
30. *Cao C., Wang H., Liu W. et al.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 16110.
31. *Simari C., Tuccillo M., Brutti S. et al.* // Electrochim. Acta. 2022. V. 410. P. 139936.
32. *Резницких О.Г., Истомина А.С., Борисевич С.С. и др.* // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 6. С. 867.
33. *Fulem M., Růžička K., Růžička M.* // Fluid Phase Equilib. 2011. V. 303. № 2. P. 205.
34. *Ahlers J., Lohmann J., Gmehling J.* // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. № 4. P. 727.
35. *Domalski E.S., Hearing E.D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. V. 19. P. 881.
36. *Jannelli L., Pansini M.* // J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. P. 428.
37. *Feldheim D.L., Lawson D.R., Martin C.R.* // J. Polym. Sci. B. 1993. V. 31. P. 953.

38. *Thompson E.L., Capehart T.W., Fuller T.J. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. A2351.
39. *Lue S.J., Shieh S.J.* // J. Macromol. Sci. B. 2009. V. 48. P. 114.
40. *Смирнов В.А., Дубовицкий В.А., Денисов Н.Н. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 6. Р. 72.
41. *Gruger A., Régis A., Schmatko T. et al.* // Vib. Spectrosc. 2001. V. 26. P. 215.
42. *Karelin A.I., Kayumov R.R., Sanginov E.A. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2017. V. 178. P. 94.
43. *Bushkova O.V., Sanginov E.A., Chernyuk S.D. et al.* // Membranes and Membr. Technol. 2022. V. 4. № 6. P. 433.
44. *Bagheri S., Monajjemi M., Ziglari A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. Suppl. 1. P. S140.
45. *Chen Z., Shao Z., Siddiqui M.K. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. P. 156.
46. *Галашева А.Е., Рахманова О.Р., Катиг К.П. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. Р. 80.