

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИРОВАННОЙ МЕМБРАНЫ NAFION В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Чернюк С.Д.<sup>(1,2)</sup>, Сафронов А.П.<sup>(1)</sup>, Бушкова О.В.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Перфторсульфоновые мембраны Nafion обладают высокой ионной проводимостью, химической стойкостью и стабильными механическими свойствами, благодаря чему широко применяются в электрохимических устройствах. Замена протона сульфогруппы на ионы  $\text{Li}^+$  позволяет использовать мембрану в литий-ионных химических источниках тока в качестве электролита, сепаратора и связующего электродной пасты. Известно, что природа противоионов играет ключевую роль в релаксационных переходах полиэлектролитов, влияя на релаксационные свойства полимерных цепей и межмолекулярные взаимодействия. Целью работы являлось исследование диэлектрических характеристик мембраны Nafion 212 в диапазоне температур от  $-80$  до  $+100$  °C методом импедансной спектроскопии.

Образцы мембраны, нарезанные до 5 см, предварительно очищались в 5 % растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $60$ – $65$  °C, 40 мин) и переводились в кислотную форму с последующей обработкой в  $0.1 \text{ N HCl}$  ( $60$ – $65$  °C, 30 мин). Литирование проводилось в  $2.0 \text{ M LiOH}$  ( $60$ – $80$  °C, 2 ч) с дальнейшей промывкой и сушкой ( $60$  °C, 2 ч) с хранением над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Диэлектрические измерения выполнялись на анализаторе Z-350M в диапазоне  $0.1 \text{ Гц} - 300 \text{ кГц}$  с использованием жидкостного ( $-80 \dots 0$  °C) и воздушного ( $+25 \dots +100$  °C) термостатов.

Литированная форма Nafion характеризуется сдвигом релаксационных максимумов мнимой части диэлектрической проницаемости ( $\epsilon''$ ) в высокочастотную область по сравнению с протонированной. Более подробный анализ температурно-частотных зависимостей позволил выделить три диапазона с различными значениями энергии активации ( $E_a$ ), рассчитанными посредством уравнения Аррениуса. При низких температурах ( $-80 \dots -50$  °C)  $E_a$  составляет около  $8.5 \text{ кДж/моль}$ , что соответствует локальной дипольно-групповой релаксации с ограниченной подвижностью  $-\text{SO}_3^-$  групп. При переходе в промежуточный температурный диапазон ( $-50 \dots +40$  °C)  $E_a$  возрастает до примерно  $23.5 \text{ кДж/моль}$ , что может быть следствием кооперативного характера перестроек, в ходе которых формируются устойчивые ионные ассоциаты  $[-\text{SO}_3^- \cdots \text{Li}^+ \cdots -\text{SO}_3^-]$ . В высокотемпературном диапазоне ( $+40 \dots +100$  °C)  $E_a$  вновь снижается ( $8.4 \text{ кДж/моль}$ ) благодаря развитию процессов миграции противоионов в гибкой полимерной матрице.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (Рег. № НИОКТР 124020600047-4).*