

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИРОВАННОЙ МЕМБРАНЫ NAFION В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Чернюк С.Д.^(1,2), Сафронов А.П.⁽¹⁾, Бушкова О.В.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ 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 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 H_2O_2 (60 – 65 °C, 40 мин) и переводились в кислотную форму с последующей обработкой в 0.1 N HCl (60 – 65 °C, 30 мин). Литирование проводилось в 2.0 M LiOH (60 – 80 °C, 2 ч) с дальнейшей промывкой и сушкой (60 °C, 2 ч) с хранением над P_2O_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 (ϵ'') 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 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 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 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).