

2. Кушнер, Л.К. Электрохимическое заполнение TSV-отверстий на реверсированном токе / Л.К. Кушнер, Л.И. Степанова, И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль, С.К. Лазарук, А.В. Долбик // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2018, Т. 18, № 1, – С. 179–182.

Р.Р. Каюмов<sup>1,2,3</sup>, А.П. Радаева<sup>4</sup>, О.В. Бушкова<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>ИПХФ РАН, Черноголовка, <sup>2</sup>Центр компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН,

<sup>3</sup>ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, <sup>4</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

[kayumov@icp.ac.ru](mailto:kayumov@icp.ac.ru)

## **ВЛИЯНИЕ СМЕСИ ДМСО-СУЛЬФОЛАН НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЕВОЙ ФОРМЫ НАФИОНА**

Неводные проводящие твердые полимерные электролиты представляют как фундаментальный, так и практический интерес. В апротонных системах носителями заряда в мембранах Нафион часто являются катионы различной природы. Ионы  $\text{Li}^+$ , безусловно, являются наиболее распространенным носителем заряда из-за их повсеместного использования в неводных химических источниках энергии, таких как аккумуляторы. Перспективы повышения их безопасности и расширения рабочего диапазона температур связаны с заменой используемых в настоящее время жидких и гелевых электролитов на полимерные.

Наиболее известным представителем этого класса материалов является перфторированная ионообменная мембрана Нафион<sup>®</sup> 115 (фирмы DuPont). Введение в такие мембраны специально подобранных диполярных апротонных растворителей позволяет получить полиэлектролиты с униполярной проводимостью по катиону металла порядка  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  См/см, близких по проводимости к жидким  $\text{Li}^+$ -проводящим электролитам.

Растущее использование смешанных растворителей в электрохимических исследованиях побудило провести оценку пластифицирующих смесей с умеренно высокой диэлектрической проницаемостью. В качестве растворителей были выбраны ДМСО и сульфолан. Выбор этих растворителей обусловлен тем, что оба вещества обладают сопоставимой полярностью и высокой проводимостью. Несмотря на то, что оба растворителя имеют высокие температуры плавления ( $t_{\text{плав}}(\text{ДМСО}) = 18,5$  °С,  $t_{\text{плав}}(\text{сульфолана}) = 27,5$  °С), что затрудняет их использование в области отрицательных температур. По фазовой диаграмме системы ДМСО-сульфолан,

приведенной в работе [1], фазовый переход таких смесей смещается в область отрицательных значений температур. Из диаграммы видно, что эвтектическая смесь с содержанием ДМСО 55 мол. % замерзает при температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Поэтому введение такой системы в полимерную матрицу должно сдвинуть значение температуры фазового перехода полимерного электролита в область отрицательных температур. Были подготовлены образцы мембран Нафион<sup>®</sup>115 в литиевой форме и выдержаны в смесях ДМСО-сульфолан (содержание ДМСО варьировалось от 0 до 100 масс. %) в атмосфере аргона до полного насыщения. Исследованы физико-химические свойства пластифицированных мембран, а также изучены их электротранспортные свойства.

По данным ДСК, снятым в области отрицательных температур, температура фазового перехода полимера, насыщенного смесью с содержанием ДМСО 50 масс. % составляет  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ионная проводимость образцов исследовалась методом импедансной спектроскопии в области от  $+70$  до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . По полученным данным на температурных зависимостях ионной проводимости наблюдается перегиб в области  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это может быть связано с тем, что часть ДМСО-сульфолан не замерзает и находятся в связанном состоянии с катионом лития, а фазовый переход испытывает лишь часть пластифицирующей смеси, находящаяся в центре поры мембраны. Величина ионной проводимости мембраны Нафион- $\text{Li}^+$  при  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет  $1.09 \times 10^{-3}$  и  $1.23 \times 10^{-3}$  См/см при содержании ДМСО в смеси 50 и 60 масс. %, соответственно.

В докладе будут представлены результаты ИК спектроскопии, термического анализа в области положительной и отрицательной температур и импедансной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 18-19-00014.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Jannelli L., Pansini M. // J. Chem. and Engineering Data. 1985. V. 30. P. 428-431.