

544.65+621.355.9

## ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Т. Л. Кулова, А. М. Скундин<sup>✉</sup>

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4*

<sup>✉</sup> E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2018 г.

В кратком обзоре приводится анализ основных публикаций за последние 15 лет, посвящённых твёрдым полимерным электролитам с проводимостью по ионам натрия. Рассмотрены истинно полимерные и гель-полимерные электролиты на основе полиэтиленоксида, полиакрилонитрила, поливинилового спирта, поливинилхлорида, поливинилпирролидона, сополимера поливинилиденфторида с гексафторпропиленом, полиметилметакрилата, нафiona. Особое внимание уделено температурной зависимости проводимости.

*Ключевые слова:* натрий-ионные аккумуляторы, твёрдые полимерные электролиты, нанонаполнители, пластификаторы.

### POLYMER ELECTROLYTES FOR SODIUM-ION BATTERIES

**Tatiana L. Kulova**, ORCID: 0000-0002-5838-804X, tkulova@mail.ru  
**Alexander M. Skundin**, ORCID: 0000-0001-7627-5703, askundin@mail.ru

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS  
31, Leninsky Prosp., Moscow, 119071, Russia*

Received 20.03.2018

The critical analysis of literature of last 15 years, concerning solid polymer electrolytes with Na<sup>+</sup>-ion-conductivity is presented. True polymer electrolytes as well as gel-polymer electrolytes based on polyethylene oxide, polyacrylonitrile, polyvinyl alcohol, polyvinyl chloride, polyvinyl pyrrolidone, PVdF-HFP, PMMA, Nafion are reviewed. Special attention is paid for temperature dependence of conductivity.

*Key words:* sodium-ion batteries, solid polymer electrolytes, fillers, plasticizers.

DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-1-26-47

### ВВЕДЕНИЕ

Хотя в подавляющем большинстве современных исследований и разработок в натрий-ионных аккумуляторах используются жидкие апротонные электролиты (растворы солей натрия, таких как перхлорат, гексафторфосфат или бис-трифторсульфонимид в смеси растворителей, таких как пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диметилкарбонат, диэтилкарбонат, тетрагидрофуран, диметиловый эфир триэтиленгликоля) [1], определённое внимание уделяется также и твёрдым полимерным и иным не жидким электролитам [2–6]. Существенными преимуществами твёрдых полимер-

ных электролитов является удобство обращения с ними при монтаже аккумуляторов, возможность сборки аккумуляторов различной конфигурации и т. п. [7]. Идеальный полимерный электролит для натрий-ионного аккумулятора должен удовлетворять, по крайней мере, следующим требованиям: 1) высокая проводимость по иону натрия, причём число переноса иона натрия должно быть максимально близко к единице; 2) совместимость с электродами обеих полярностей, т. е. достаточно широкое окно электрохимической стабильности; 3) низкая коррозионная активность по отношению к конструкционным материалам аккумулятора; 4) высокая термическая и меха-

ническая стойкость. Полимерные электролиты нашли широкое применение в литий-ионных аккумуляторах [8–20], и разработки таких электролитов для натрий-ионных систем учитывают накопленный опыт. В то же время при переходе к натрий-ионным системам проявляются два фундаментальных отличия от литий-ионных систем. Во-первых, ион натрия, имеющий больший размер, чем ион лития, слабее взаимодействует с полимерной матрицей, что в принципе способствует повышению проводимости таких электролитов. Во-вторых, катион натрия гораздо менее склонен к образованию ионных пар с анионом, чем катион лития [4, 21], что также способствует повышению проводимости гель-полимерных электролитов.

Обычно выделяют разные категории полимерных электролитов, в том числе собственно ион-проводящие полимеры, в которых соль натрия сольватирована полимером; гель-полимерные электролиты, в которых полимерная матрица пропитана раствором соли натрия, композиты твёрдого электролита или гель-полимерного электролита с наночастицами изолирующего материала (наполнителя).

Истинно полимерные электролиты представляют собой эластичные материалы с низкой температурой стеклования, в которых реализуется молекулярное движение на микроуровне, так же как в жидкостях. Первые натрий-проводящие полимеры (так же, как и литий-проводящие полимеры) были основаны на полиэтиленоксиде (реже на иных полиалкиленоксидах) [22–29], и их исследования проводились ещё до начала активных разработок натрий-ионных аккумуляторов. Преимуществом полиэтиленоксида перед полимерами более высокомолекулярных гомологов, в том числе разветвлённых, является более высокая электрохимическая стабильность. Для натрий-ионных аккумуляторов предложены твёрдые электролиты на основе полиэтиленоксида с разными солями натрия, в том числе с нитратом ( $\text{NaNO}_3$ ) [30], бикарбонатом ( $\text{NaHCO}_3$ ) [31], хлоридом ( $\text{NaCl}$ ) [32],

бромидом ( $\text{NaBr}$ ) [33], иодидом ( $\text{NaI}$ ) [34–39], хлоратом ( $\text{NaClO}_3$ ) [40], перхлоратом ( $\text{NaClO}_4$ ) [36, 41–45], периодатом ( $\text{NaIO}_4$ ) [46], тетрафторборатом ( $\text{NaBF}_4$ ) [47], гексафторфосфатом ( $\text{NaPF}_6$ ) [48], трифторметансульфонатом ( $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ ) [36], бисфторсульфонилимидом ( $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ ) ( $\text{NaFSI}$ ) [49], бис(трифторметансульфонил)имидом ( $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) ( $\text{NaTFSI}$ ) [49, 50], (фторсульфонил)(*n*-нонафторбутансульфонил)имидом ( $\text{Na}[(\text{FSO}_2)(n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}]$ ) ( $\text{NaFNFSI}$ ) [51], метафосфатом ( $\text{NaPO}_3$ ) [52, 53], роданидом ( $\text{NaSCN}$ ) [54], тетрафторидом лантана ( $\text{NaLaF}_4$ ) [55]. Характерно, что анион имида можно рассматривать как некий пластификатор для полимерного электролита, что придаёт такому электролиту черты гель-полимерного [25, 26, 56].

Описаны различные методики приготовления твёрдых полимерных электролитов на основе полиэтиленоксида. В методе полива (напр., [41]) смесь соответствующих количеств полиэтиленоксида (с молекулярной массой 600000 г/моль) и соли натрия перемешивают с ацетонитрилом, выливают в чашку Петри и затем испаряют растворитель (ацетонитрил) в сушильном шкафу при температуре 55°C в течение 6 часов. После этого выдерживают эту чашку Петри в перчаточном боксе в атмосфере аргона в течение суток. Таким образом получают прозрачные бесцветные плёнки толщиной около 200 мкм. В методе лиофилизации (криогенной сушки) с горячим прессованием (напр., [36]) смесь полиэтиленоксида (с молекулярной массой 300000 г/моль) и соли натрия растворяют при постоянном перемешивании в деионизованной воде, раствор замораживают при температуре –20°C, и сушат под вакуумом в течение 2 суток. Затем полученный продукт прессуют между пластинами из нержавеющей стали усилием 50 кг/см<sup>2</sup> при температуре 100°C. Так получают плёнки толщиной от 75 до 100 мкм. В работе [42] применён метод полива водного раствора с последующей сушкой при комнатной температуре и горячим прессованием усилием 25 кг/см<sup>2</sup> при температуре 80°C.

Показано, что свойства таких электролитов, в частности их ионная проводимость, существенно зависят от соотношения количеств полиэтиленоксида и соли натрия. Простой и оригинальный метод изготовления твёрдого полимерного электролита описан в [44]. Смесь перхлората натрия, пропиленкарбоната и полиэтиленоксида (5 : 50 : 45) подвергают горячему прессованию при температуре 90°C до толщины 90 мкм, а затем подвергают ультрафиолетовой фотополимеризации. Получаемый электролит имеет удельную проводимость 1 мСм/см при температуре 25°C.

На рентгеновских дифрактограммах плёнок чистого полиэтиленоксида, независимо от метода приготовления таких плёнок, регистрируются два относительно широких пика при значениях  $2\theta$  около 19° и 23° [30, 36, 41, 57–59]. Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о наличии значительного количества кристаллических фрагментов в аморфной матрице полиэтиленоксида. Добавление соли натрия (в частности, NaClO<sub>4</sub>) приводит к уменьшению интенсивности пиков на дифрактограммах, что указывает на снижение степени кристалличности полиэтиленоксидного остова [60]. С ростом содержания натриевой соли значительно увеличивается аморфность полимерного электролита с одновременным ростом ионной проводимости, причём степень повышения аморфности зависит от природы аниона натриевой соли. На дифрактограммах полимерных электролитов на основе полиэтиленоксида никогда не проявляются пики, характерные для твёрдой соли, что свидетельствует о её полном растворении в полимере.

Исследования полимерных электролитов на основе полиэтиленоксида методом инфракрасной спектроскопии подтверждают комплексобразование между полиэтиленоксидом и солью натрия за счёт координации катиона Na<sup>+</sup> эфирным кислородом [30].

Удельная электропроводность чистого полиэтиленоксида очень мала, по данным

[30] она составляет  $8.35 \cdot 10^{-10}$  См/см при температуре 30°C. Введение соли натрия приводит к повышению удельной электропроводности. Так, по данным тех же авторов, удельная электропроводность полимерных электролитов с содержанием 10, 20 и 30 вес. % NaNO<sub>3</sub> составляет при температуре 30°C  $0.79 \cdot 10^{-6}$ ,  $0.91 \cdot 10^{-6}$  и  $2.83 \times 10^{-6}$  См/см соответственно.

С ростом температуры удельная электропроводность как чистого полиэтиленоксида, так и полимерных электролитов с натриевой проводимостью увеличивается. На рис. 1 показана температурная зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  для чистого полиэтиленоксида и полимерных электролитов с содержанием 10, 20 и 30 вес. % NaNO<sub>3</sub> (по данным [30]). Здесь температурная зависимость выражена в виде уравнения Френкеля:

$$(\sigma T) = (\sigma T)_0 \exp(-E_a/kT). \quad (1)$$

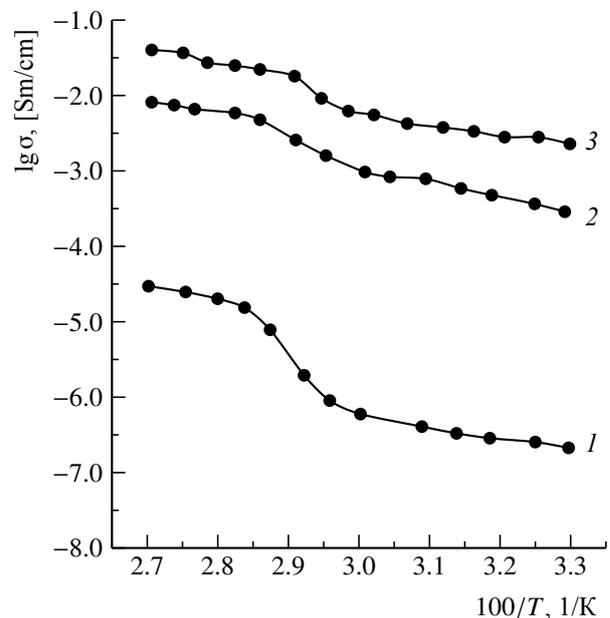


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости чистого полиэтиленоксида (1) и полимерных электролитов с содержанием нитрата натрия 10% (2) и 30% (3) (построено по данным [30])

Fig. 1. The temperature dependence of conductivity for plain polyethylene oxide (1) and polymer electrolytes with sodium nitrate contents 10% (2) and 30% (3) (constructed according Ref. [30])

Как видно, для чистого полиэтиленоксида аррениусовская зависимость распадается на два участка, соответствующих температурам ниже и выше температуры плавления полимера (около  $66^{\circ}\text{C}$ ). Качественно такой же характер температурной зависимости проводимости проявляют и полимерные электролиты с проводимостью по ионам натрия.

На рис. 2 показаны аррениусовские зависимости проводимости полимерного электролита с перхлоратом натрия (10%) в более привычных координатах  $\lg \sigma$ ,  $1000/T$ . Здесь также отмечается резкий подъём проводимости в области температур от  $45$  до  $66^{\circ}\text{C}$ . Подобная температурная зависимость для электролита с  $\text{NaLaF}_4$  приведена в [55].

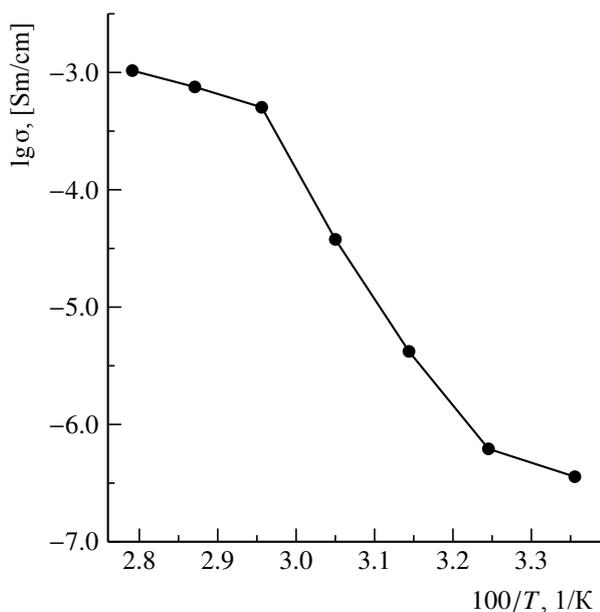


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости полимерного электролита на основе полиэтиленоксида с перхлоратом натрия (построено по данным [42])

Fig. 2. The temperature dependence of conductivity of polymer electrolyte based on polyethylene oxide with sodium perchlorate (constructed according Ref. [42])

При температуре плавления полиэтиленоксида происходит переход от частично кристаллического к аморфному состоянию. Именно поэтому при этой температуре происходит резкий скачок проводимости поли-

мера. Подобные температурные зависимости проводимости были известны и ранее [61–63].

Для повышения аморфности полиэтиленоксида в электролитах с натриевой проводимостью (так же, как и по отношению к электролитам с литиевой проводимостью) предлагалось вводить в матрицу электролита низкомолекулярные пластификаторы (пропиленкарбонат, этиленкарбонат и т. п.) или наноразмерные наполнители (оксиды металлов). Очень эффективными пластификаторами оказались ионные жидкости [64–70]. Известно, что ионные жидкости характеризуются такими полезными свойствами, как широкий интервал ликвидуса, ничтожная летучесть, невоспламеняемость, достаточное окно электрохимической стабильности, высокая собственная ионная проводимость, термическая и химическая стабильность.

Добавление ионной жидкости к полиэтиленоксиду само по себе приводит к заметному повышению ионной проводимости. Так, по данным [71], удельная проводимость смесей полиэтиленоксида с бис(трифторметансульфонил)имидом 1-бутил-1-метилпирролидиния с содержанием 35.2, 61.2 и 74.6% ионной жидкости при комнатной температуре составляет 0.008, 0.05 и 0.3 мСм/см соответственно. Удельная электропроводность подобных смесей сильно зависит от природы ионной жидкости. По данным той же работы [71], смеси полиэтиленоксида с 27.9 и 32.8% тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия имеют при комнатной температуре удельную электропроводность 0.5 и 0.6 мСм/см.

В [72] изучались электролиты на основе смесей полиэтиленоксида с трифторметансульфонатом 2,3-диметил-1-октилимидазолия и было показано, что введение ионной жидкости не изменяет полукристаллического характера полиэтиленоксида. Более того, введение ионной жидкости способствует повышению степени аморфности полимера. В качестве соли в этой работе был использован метилсульфат натрия ( $\text{NaCH}_3\text{SO}_4$ ) в ко-

личестве 10% от количества полиэтиленоксида. При температуре 30°C удельная электропроводность полимерного электролита без добавок ионной жидкости составляла  $10^{-7}$  См/см. Добавление 20% ионной жидкости привело к росту этой величины до  $2 \times 10^{-5}$  См/см, а в присутствии 60% ионной жидкости проводимость при этой же температуре возросла до  $10^{-4}$  См/см. Конечно, с точки зрения проводимости такой электролит нельзя назвать удачным для натрий-ионных аккумуляторов. Рост степени аморфности полимера при добавлении ионной жидкости продемонстрирован в работе [73] на примере твёрдого полимерного электролита на основе полиэтиленоксида с трифторметансульфонатом натрия при добавлении трифторметансульфоната 1-этил-3-метилимидазолия. Степень кристалличности исходного полимерного электролита (без добавок пластификатора) была оценена в 82%. Добавление уже 5%-ной ионной жидкости привело к снижению степени кристалличности до 25%, а с содержанием 30%-ной ионной жидкости твёрдый электролит был полностью аморфным.

Примером другого пластификатора, улучшающего показатели полимерного электролита на основе полиэтиленоксида с натрий-ионной проводимостью, может служить полиэтиленгликоль. В работе [38] исследовано влияние добавок полиэтиленгликоля на структурные и механические характеристики и проводимость полимерного электролита, в котором солью служил иодид натрия. Полимерный электролит содержал также 5% нанонаполнителя – монтмориллонита модифицированного додециламином. Установлено, что введение пластификатора повышает степень аморфности полимера, приводит к заметному снижению температуры стеклования и способствует повышению ионной проводимости. Так, при температуре 40°C удельная электропроводность полимерного электролита без добавок пластификатора составляла  $1.5 \cdot 10^{-7}$  См/см, а с добавлением 50% полиэтиленгликоля она увеличивалась до  $10^{-6}$  См/см. Полиэтилен-

гликоль как пластификатор использован также в работе [40]. В работе [39] роль пластификатора в полимерном электролите на основе полиэтиленоксида и трифлата натрия исполнял нитрил янтарной кислоты. Введение 50% такого пластификатора способствовало повышению удельной проводимости электролита при комнатной температуре в 45 раз (до довольно высокого значения  $1.1 \cdot 10^{-4}$  См/см. Такой же пластификатор использован в работе [47]. В [40] в качестве пластификатора использован диметилформамид.

В ранней работе [74] описан твёрдый полимерный электролит на основе полипропиленоксида и перхлората натрия. Удельная электропроводность такого электролита при температуре 20°C составляла всего  $10^{-9}$  См/см, а при температуре 97°C –  $6 \times 10^{-5}$  См/см. Характерно, что температурная зависимость проводимости в этом случае не описывалась уравнением Аррениуса, а лучше описывалась уравнением Фогеля – Таммана – Фулчера:

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp[-E_0/k(T - T_0)], \quad (2)$$

где  $A$ ,  $k$  и  $T_0$  – константы,  $E_0$  формально аналогично энергии активации.

Полимеры, отличные от полиалкиленоксидов, обсуждаются применительно к натрий-ионным аккумуляторам намного реже. Несколько сообщений посвящено полимерным электролитам с натриевой проводимостью на основе полиакрилонитрила. Подобно электролитам на основе полиэтиленоксида, электролиты на основе полиакрилонитрила имеют полукристаллический характер. В работе [75] такие электролиты изготавливали методом полива раствора смеси полиакрилонитрила и трифлата натрия в диметилформамиде с последующей сушкой при температуре вначале 50°C, а затем 80°C. Электропроводность собственно полиакрилонитрила очень мала (около  $10^{-11}$  См/см при комнатной температуре). При введении трифлата натрия электропроводность вначале увеличивается, а в области концентраций  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  от 20 до 35%

достигает предельного значения около  $7 \times 10^{-4}$  См/см. Температурная зависимость проводимости электролита с содержанием 24% трифлата натрия в диапазоне температур от комнатной до 90°C хорошо описывается уравнением Аррениуса с энергией активации 0.28 эВ (27 кДж/моль).

В [76] описаны полимерные электролиты на основе полиакрилонитрила и иодида натрия с соотношением полимер/соль, равным 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3 и 6 : 4, в которых в качестве пластификатора использована смесь этиленкарбоната с диметилформамидом. С ростом содержания NaI степень аморфности полимера проходит через максимум, соответствующий содержанию соли 30%. Этому же составу соответствует максимум ионной проводимости. При температурах 30 и 100°C удельная электропроводность полимерного электролита с содержанием 30% соли составляет  $2.35 \cdot 10^{-4}$  и  $10^{-3}$  См/см соответственно. Температурная зависимость проводимости для всех составов в интервале температур от 30 до 100°C также хорошо описывается уравнением Аррениуса с энергией активации 0.46, 0.35, 0.20 и 0.25 эВ (44, 34, 19 и 24 кДж/моль), для полимерных электролитов с содержанием иодида натрия 10, 20, 30 и 40% соответственно.

Твёрдые полимерные электролиты с проводимостью по ионам натрия, образованные полиакрилонитрилом и перхлоратом натрия, описаны в [77]. Пластификатором в этих случаях была смесь этиленкарбоната и пропиленкарбоната. Максимальной электропроводностью обладал полимерный электролит, содержащий 11% полиакрилонитрила, 12% перхлората натрия, 40% этиленкарбоната и 37% пропиленкарбоната. При температурах 25 и 75°C проводимость такого электролита составила 4.5 и 15.5 мСм/см, и температурная зависимость проводимости описывалась уравнением Аррениуса с энергией активации 21 кДж/моль.

В [78] исследованы характеристики довольно сложного полимерного электроли-

та, в котором полимерной матрицей служит сополимер акрилонитрила и метакрилата полиэтиленгликоля, в качестве источника ионов натрия использован перхлорат натрия, а нанонаполнителем служит гексагональный нитрид бора (5%). Электролит с оптимальным соотношением компонентов имел удельную электропроводность при температурах 30 и 100°C  $4 \cdot 10^{-6}$  и  $3 \times 10^{-4}$  См/см соответственно.

Относительно популярной полимерной матрицей для электролитов с проводимостью по ионам натрия является поливиниловый спирт [79–85]. В серии статей [79–82] изучены свойства простых полимерных электролитов, содержащих поливиниловый спирт и галогениды – иодид, бромид и фторид натрия. Сам по себе поливиниловый спирт подобно полиэтиленоксиду является полукристаллическим объектом. Добавление галогенида натрия приводит к заметному росту аморфности, которая становится 100%-ной при содержании 30% иодида и бромида, а при содержании 30% фторида становится почти полной. Увеличение содержания галогенида натрия способствует заметному росту удельной проводимости. Так, при содержании иодида натрия в количестве 10, 20 и 30% проводимость электролита при температуре 30°C составляет  $9.46 \times 10^{-7}$ ,  $5.95 \cdot 10^{-6}$  и  $1.02 \cdot 10^{-5}$  См/см соответственно (проводимость собственно поливинилового спирта без соли в тех же условиях составила  $9.73 \cdot 10^{-9}$  См/см). В диапазоне температур от 25 до 100°C температурная зависимость проводимости электролитов с иодидом и бромидом натрия подобна температурной зависимости проводимости твёрдых полимерных электролитов на основе полиэтиленоксида: в аррениусовских координатах можно выделить низкотемпературный и высокотемпературный линейные участки с переходом между ними при температурах 50–80°C. Температурная зависимость проводимости полимерных электролитов с фторидом натрия в этом же температурном диапазоне выражается прямой, на-

клон которой соответствует энергии активации около 0.4 эВ (35–40 кДж/моль).

Оригинальный вариант твёрдого полимерного электролита на основе поливинилового спирта разработан в [83]. Здесь в качестве своеобразного пластификатора к электролиту, содержащему 70% поливинилового спирта и 30% иодида натрия, добавляли серную кислоту в виде водных растворов с концентрациями 1.7, 3.4 или 5.1 М. Плёнки полимерного электролита изготавливали методом полива. Было установлено, что добавление серной кислоты приводило к снижению уровня кристалличности полимера, и этот эффект возрастал с увеличением концентрации добавляемой серной кислоты. Проводимость исходного полимерного электролита, не допированного серной кислотой, при комнатной температуре составляла около  $10^{-5}$  См/см. Допирование серной кислотой способствовало резкому увеличению проводимости, которая при введении 5.1 М  $H_2SO_4$  достигала  $1.6 \cdot 10^{-3}$  См/см. Допированные серной кислотой полимерные электролиты проявили необычную температурную зависимость проводимости (рис. 3).

Природу снижения проводимости при увеличении температуры от 25 до 60°C авторы не обсуждают, и очень возможно, что этот эффект является артефактом. Ещё более удивительная температурная зависимость проводимости приведена в работе [84]. В этой работе изучались твёрдые полимерные электролиты на основе поливинилового спирта и иодида натрия, в которые в качестве пластификатора вводился полиэтиленгликоль, а в качестве нанонаполнителя – высокодисперсный  $Al_2O_3$ . Было обнаружено, что с повышением температуры от 30 до 95°C удельная электропроводность электролита повышается, а при дальнейшем нагревании (до 150°C) снижается. Хотя это снижение невелико ( $1.95 \cdot 10^{-5}$  См/см при температуре 95°C и  $1.7 \cdot 10^{-5}$  См/см при температуре 150°C), но всё же принципиально. Авторы связывают это явление с удалением слабосвязанной воды при нагревании поливинилового спирта выше 100°C. В работе

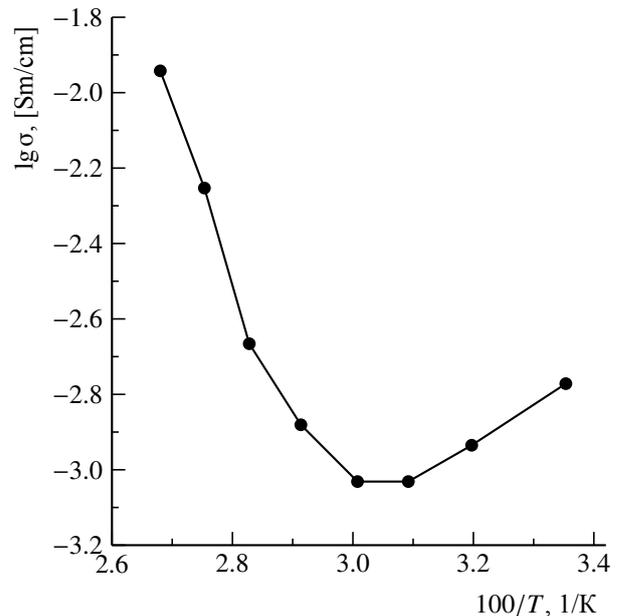


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости электролита, содержащего 70% поливинилового спирта и 30% NaI, допированного 5.1 М  $H_2SO_4$  (построено по данным [83])

Fig. 3. The temperature dependence of conductivity of the electrolyte containing 70% polyvinyl alcohol and 30% NaI doped with 5.1 M  $H_2SO_4$  (constructed according Ref. [83])

[86] описан твёрдый полимерный электролит на основе поливинилового спирта, пропитанного растворами трифторметансульфоната (трифлата) натрия. Проводимость такого электролита заметно увеличивалась с ростом содержания соли и при комнатной температуре составляла  $1.1 \cdot 10^{-7}$ ,  $0.8 \cdot 10^{-5}$  и  $0.8 \cdot 10^{-4}$  См/см для электролитов с содержанием 10, 20 и 30% трифлата натрия. Здесь характерна очень слабая температурная зависимость проводимости: при повышении температуры до 80°C проводимость электролита с содержанием 30% трифлата натрия возрастала до  $1.4 \cdot 10^{-4}$  См/см.

В [87] описан электролит на основе поливинилового спирта с молибдатом натрия в качестве соли. Проводимость такого электролита с содержанием 9%  $Na_2MoO_4$  составляет всего 1 мкСм/см.

Определённое место в ряду твёрдых полимерных электролитов с проводимостью по ионам натрия занимают электролиты на основе поливинилпирролидона [88–

91]. В работе [88] тонкие (толщиной 150–200 мкм) плёнки чистого поливинилпирролидона и его композитов с хлоритом натрия (с содержанием  $\text{NaClO}_3$  10, 20 и 30%) готовили поливом водных растворов на полипропиленовые чашки Петри с последующим испарением воды на воздухе и вакуумной сушкой. Проводимость чистого поливинилпирролидона при комнатной температуре составляла около  $10^{-11}$  См/см. Введение 10% хлорита натрия повышало эту величину до  $4 \cdot 10^{-7}$  См/см, а электролиты с содержанием 20 и 30%  $\text{NaClO}_3$  имели проводимость  $8 \cdot 10^{-7}$  и  $10^{-6}$  См/см. Температурная зависимость проводимости всех изученных электролитов соответствовала энергии активации, превышающей 50 кДж/моль.

Сложная температурная зависимость проводимости доложена в работе [89] для твёрдого полимерного электролита на основе поливинилпирролидона с перхлоратом натрия. В этой работе плёнки чистого поливинилпирролидона и полимерного электролита получали поливом из растворов в диметилформамиде. Все изученные электролиты с содержанием  $\text{NaClO}_4$  10, 20 и 30% были полностью рентгеноаморфны. В интервале температур от 25 до 100°C температурная зависимость проводимости для всех электролитов подчинялась уравнению Аррениуса с энергией активации 25, 27 и 34 кДж/моль для электролитов, содержащих 10, 20 и 30%  $\text{NaClO}_4$ . При температурах от 100 до 150°C происходил резкий рост проводимости с увеличением температуры. Например, для электролита с содержанием 30%  $\text{NaClO}_4$  этот рост соответствовал формальному значению энергии активации 170 кДж/моль, что, несомненно, связано со структурными изменениями в полимере.

В работе [90] описан электролит на основе поливинилпирролидона, содержащий 10, 20 или 30%  $\text{NaI}$ . В общем свойства такого электролита были близки к свойствам электролита с перхлоратом натрия, описанном в [89]. Температурная зависимость проводимости в интервале температур от 30 до 95°C в этом случае также подчи-

нялась уравнению Аррениуса, однако с ростом содержания соли энергия активации несколько снижалась и составляла 0.395, 0.345 и 0.312 эВ (38, 33 и 30 кДж/моль) для полимеров с содержанием 10, 20 и 30% иодида натрия.

Наконец, в [91] описаны полимерные электролиты, содержащие фторид натрия в смеси поливинилпирролидона с полиэтиленоксидом (3:7). Такие смешанные полимерные электролиты не имеют никаких преимуществ перед электролитами на основе чистого полиэтиленоксида.

В [92, 93] описаны полимерные электролиты на основе смеси поливинилового спирта и поливинилпирролидона. В работе [92] равные количества поливинилового спирта и поливинилпирролидона смешивали с нитратом натрия (содержание соли составляло от 1 до 5%), растворяли в воде и непрерывно перемешивали до образования однородной вязкой жидкости. Поливом этой жидкости изготавливали плёнку, которую сушили при температуре 50°C в течение 6 суток. Максимальную проводимость имели электролиты с содержанием 2%  $\text{NaNO}_3$ , они же характеризовались наиболее слабой температурной зависимостью проводимости.

Твёрдый полимерный электролит на основе сополимера полиэтиленоксида и поливинилпирролидона, в котором проводимость обеспечивается хлоридом натрия, описан в [32], а аналогичный электролит с бромидом натрия – в [33].

Интересной матрицей для натрий-проводящих твёрдых полимерных электролитов является поливинилхлорид, весьма популярный применительно к литий-проводящим полимерам. Одна из первых работ, посвящённых натрий-проводящим электролитам на основе чистого поливинилхлорида, была опубликована в 2006 г. [94]. В этой работе тонкие (100–200 мкм) плёнки электролита получали методом полива из раствора поливинилхлорида и перхлората натрия в тетрагидрофуране. Содержание соли в электролите составляло 10, 20 и 30%.

Свойства полимерного электролита на основе поливинилхлорида несколько отличаются от свойств полимеров, описанных выше. Хотя сам по себе поливинилхлорид рентгеноаморфен, и на рентгенограммах электролита с содержанием 10%  $\text{NaClO}_4$  не отмечаются пики, характерные для кристаллического перхлората натрия, такие пики отмечаются уже на рентгенограммах электролита с содержанием 20 и 30% соли. Характерно, что увеличение содержания соли в полимерном электролите приводило в этом случае к снижению проводимости. При температуре 25°C удельная проводимость электролитов с содержанием 10, 20 и 30%  $\text{NaClO}_4$  составляла 3.47, 2.19 и 1.07 мСм/см соответственно. С ростом температуры проводимость этих электролитов увеличивается относительно слабо. При температуре 100°C соответствующие значения составили 5.01, 3.16 и 1.58 мСм/см.

В [95] описан полимерный электролит на основе поливинилхлорида, пластифицированный ионной жидкостью. В качестве ионной жидкости здесь использован бис(фторсульфанил)амид 1-этил-3-метилимидазолия, а в качестве соли – фторсульфониламид натрия. Влияние пластификатора – ионной жидкости – на ионную проводимость в этом случае было очень значительным. Для образца с содержанием 50% ионной жидкости, 25% поливинилхлорида и 25% соли натрия удельная электропроводность при температуре 25°C составляла 1.7 мСм/см, тогда как аналогичный электролит без ионной жидкости имел при этой температуре проводимость только 5.3 мкСм/см. При температуре 90°C удельная проводимость электролитов без ионной жидкости и с 50% ионной жидкости составляла 0.1 и 15.8 мСм/см.

Большую популярность в последнее время приобретают твёрдые полимерные электролиты с матрицей из сополимера поливинилиденфторида и гексафторпропилена (PVdF–HFP), что, вероятно, связано с широким распространением аналогичных электролитов для литий-ионных аккумуляторов

[96]. Сам по себе поливинилиденфторид является кристаллическим веществом. В сополимере PVdF–HFP степень кристалличности сильно снижена, и в этом отношении PVdF–HFP аналогичен всем полимерам, описанным выше. Полимерные электролиты на основе PVdF–HFP с проводимостью по ионам натрия применяются почти исключительно как гель-полимерные, т. е. с использованием пластификаторов [97–102], причём в качестве пластификаторов в основном используются ионные жидкости. Хотя и поливинилиденфторид и сополимер PVdF–HFP химически необычайно инертны, такая матрица не является простым носителем жидкого электролита (как, например, сепарационные материалы типа Селгард), а взаимодействует с пластификатором и растворённой солью. Этот факт подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями [97, 98], а также тем обстоятельством, что ионная проводимость полимерного электролита на основе PVdF–HFP оказывается намного выше, чем проводимость образца Селгард сходной структуры, пропитанного тем же раствором соли натрия [99].

В [97] описан твёрдый полимерный электролит, приготовленный методом полива смесей раствора PVdF–HFP в ацетоне и раствора трифлата (трифторметансульфоната) натрия в ионной жидкости трифторметансульфонат 1-этил-3-метилимидазолия. Такой электролит представляет собой прозрачную бесцветную плёнку толщиной 0.4–0.5 мкм. Удельная проводимость электролита, содержащего 80% 0.5 М раствора трифлата натрия в ионной жидкости и 20 % PVdF–HFP при температуре 27°C, составляла 5.74 мСм/см. Следует учитывать, однако, что эта проводимость обеспечена в значительной степени ионами ионной жидкости, а число переноса иона натрия составляло лишь 0.23. Температурная зависимость проводимости в данном случае хорошо описывается уравнением Фогеля – Таммана – Фулчера со следующими значениями констант:  $A = 12.11 \text{ См/см}\cdot\text{K}^{1/2}$ ,  $E_0/k = 0.041 \text{ эВ}$ ,  $T_0 = 169 \text{ К}$ . Аналогичный твёрдый полимер-

ный электролит с нанонаполнителем из частиц  $\text{SiO}_2$  с характерным размером 7 нм описан в [98]. Введение такого нанонаполнителя способствовало повышению степени аморфизации полимера, а также удержанию жидкой фазы. Влияние количества нанонаполнителя на проводимость оказалось сложным. Проводимость полимерного электролита без нанонаполнителя при комнатной температуре была равна 3.2 мСм/см. Проводимость электролитов с содержанием нанонаполнителя 3, 5, 10, 15, 20 и 25% составляла 4.1, 2.4, 1.8, 2.5, 2.2 и 1.2 мСм/см соответственно. Подобная полиэкстремальная зависимость проводимости от содержания нанонаполнителя отмечается и в некоторых других работах [103–106] и объясняется, во-первых, влиянием нанонаполнителя на образование ионных пар и, во-вторых, вкладом пограничного слоя на поверхности частиц нанонаполнителя на общую ионную проводимость.

Твёрдый полимерный электролит на основе PVdF–HFP, не содержащий ионных жидкостей, описан в [99]. В этом случае плёнка PVdF–HFP, полученная поливом из раствора в диметилформамиде с добавкой 3% воды, пропитывалась обычным жидким электролитом – 1 М  $\text{NaClO}_4$  в эквивалентной смеси этиленкарбонат-диметилкарбонат-этилметилкарбонат. При температуре 25°C такой электролит обладал удельной проводимостью 0.74 мСм/см. В отличие от описанных выше полимерных электролитов, пластифицированных ионной жидкостью, в данном случае температурная зависимость проводимости подчинялась закону Аррениуса с энергией активации 10.7 кДж/моль. Другой пример полимерного электролита, не содержащего ионной жидкости, описан в [100]. Здесь плёнка PVdF–HFP не содержала нанонаполнителя, но была армирована нетканым полипропиленом. Такая плёнка пропитывалась тем же жидким электролитом (1 М  $\text{NaClO}_4$  в эквивалентной смеси этиленкарбонат-диметилкарбонат-этилметилкарбонат). В общем электрические характеристики такого полимерного

электролита были близки к характеристикам электролита с нанонаполнителем. Аналогичный полимерный электролит на основе PVdF–HFP, но армированный стекловолокном, описан в [107]. Пористая структура, образованная стекловолокном, имеет поры микронного размера, соизмеримые с порами нетканого полипропилена. Кроме того, с учётом гидрофобных свойств поверхности сополимера PVdF–HFP, в работе [107] были использованы добавки полидопамина, образующие тончайшее (единицы нанометров) гидрофильное покрытие на поверхности PVdF–HFP. Такая матрица пропитывалась 1 М раствором  $\text{NaClO}_4$  в пропиленкарбонате.

Твёрдый полимерный электролит на основе PVdF–HFP, армированного стекловолокном и пропитанного 1 М  $\text{NaClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната с этиленкарбонатом, описан также в [108].

В [109] описан электролит на основе волокон чистого поливинилиденфторида, полученных электроспиннингом.

Очень интересный пример твёрдого полимерного электролита на основе PVdF–HFP приведён в [110]. Здесь в качестве соли применён полимер с униполярной натриевой проводимостью – сополимер бис(4-карбонилбензолсульфонил)имида натрия и 2.5-диаминобензолсульфоната натрия. Структурная формула этой соли приведена на рис. 4.

В описываемом электролите число переноса иона натрия близко к единице. Удельная проводимость при комнатной температуре составляет  $0.91 \cdot 10^{-4}$  См/см, а при температуре 80°C она возрастает до  $4.1 \times 10^{-4}$  См/см.

Ещё одну удобную матрицу для твёрдых полимерных электролитов представляет полиметилметакрилат [103, 111–113]. В работе [103] для приготовления такого твёрдого полимерного электролита смесь порошка полиметилметакрилата с молекулярной массой около 350000 и 1 М раствора  $\text{NaClO}_4$  в смеси этиленкарбоната с пропиленкарбонатом (1 : 1) выдерживали в чаш-

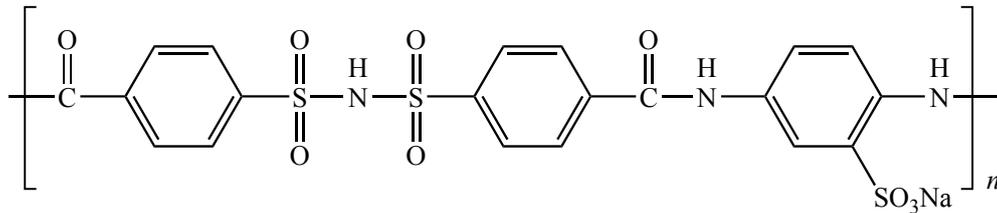


Рис. 4. Сополимер бис(4-карбонилбензолсульфонил)имида натрия и 2.5-диаминобензолсульфоната натрия

Fig. 4. A copolymer of bis (4-carbonylbenzenesulfonyl) imide of sodium and 2.5-diaminobenzenesulfonate of sodium

ке Петри при температуре 70–80°C в течение 12 часов для полного гелеобразования с последующим медленным охлаждением. Для приготовления нанокомпозитных электролитов вместо порошка полиметилметакрилата использовали смесь такого порошка с наночастицами SiO<sub>2</sub>. Сам по себе полиметилметакрилат отличается высокой степенью аморфности; добавление к нему соли натрия, а также нанонаполнителя приводило к ещё большему увеличению степени аморфизации. Удельная электропроводность полимерного электролита без нанонаполнителя при комнатной температуре составляла 0.43 мСм/см. Введение уже 5% наночастиц SiO<sub>2</sub> привело к росту этой величины до 3.5 мСм/см. При дальнейшем увеличении содержания нанонаполнителя удельная проводимость сначала снижалась, а затем вновь возрастала и проходила через максимум, т. е. отмечался эффект, описанный выше для электролитов на основе PVdF–HFP. Температурная зависимость проводимости описываемых электролитов, как без нанонаполнителя, так и с нанонаполнителем, подчинялась уравнению Аррениуса с энергией активации около 23 кДж/моль. Число переноса иона натрия в таких электролитах было близко к 0.25.

В работе [111] вначале готовили раствор на основе ионной жидкости – бис(трифторметилсульфонил)амид натрия в бис(трифторметилсульфонил)амиде 1-бутил-1-метилпирролидония. К этому раствору добавляли метилметакрилат (мономер). Полученный гель-полимерный электролит имел удельную электропроводность более 1 мСм/см при комнатной температуре

и 10 мСм/см при температуре 100°C. Указанные значения относятся к электролиту с содержанием 0.1 М соли натрия. Характерно, что увеличение содержания соли приводило к некоторому снижению электропроводности. Авторы связывают этот эффект с возможным образованием нейтральных ионных пар.

В [112, 114] описаны твёрдые полимерные электролиты на основе поперечно-сшитого полиметилметакрилата. В [112] пластификатором служил раствор NaPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната с пропиленкарбонатом. С увеличением содержания соли в полимерном электролите до 20% его удельная проводимость возрастала и при комнатной температуре составила 1.33 мСм/см. Дальнейшее повышение содержания соли сопровождалось заметным снижением проводимости, что авторы связывают с ограниченной растворимостью NaPF<sub>6</sub> в смешанном растворителе, выпадением осадка твёрдой соли, препятствующем ионной проводимости. Второй причиной снижения проводимости с ростом содержания соли может быть ассоциация ионов натрия [115, 116]. Температурная зависимость проводимости электролита с оптимальным содержанием гексафторфосфата натрия (20%) описывалась уравнением Аррениуса с энергией активации 27 кДж/моль.

В работе [117] приведены данные о твёрдом полимерном электролите, который получен пропиткой нетканого полисульфонамида смесью дивинилового эфира триэтиленгликоля с жидким электролитом – раствором NaClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате – с последующей полимеризацией в вакууме

при температуре 25°C в течение 5 часов. Проводимость такого электролита была около 1 мСм/см при комнатной температуре и 3 мСм/см при температуре 90°C.

Несколько неожиданным, но весьма многообещающим было предложение использовать нафион в качестве матрицы для твёрдых полимерных электролитов с проводимостью по ионам натрия. Как известно, нафион (сульфированный политетрафторэтилен) был разработан изначально специально для применения в качестве диафрагм в хлорных электролизёрах, а затем нашёл широкое применение в топливных элементах как протонпроводящая мембрана [118]. Относительно недавно было обнаружено, что нафион не так уж сложно перевести из водородной формы в литиевую (ионным обменом), и при этом получается твёрдый полимерный электролит, в частности, для литий-серных [119, 120] и литий-ионных аккумуляторов [121–124]. В 2014 г. были опубликованы результаты исследования образца нафиона в натриевой форме [125]. Мембрану Nafion 115 выдерживали в водном 4%-ном растворе едкого натра при температуре 80°C и затем тщательно промывали водой и сушили в вакууме. После этого мембрану пропитывали раствором смеси пропиленкарбоната с этиленкарбонатом. Методом инфракрасной спектроскопии была подтверждена полнота ионного обмена протона

на ион натрия. Удельная проводимость мембраны нафион в натриевой форме оказалась так же чувствительна к её набуханию, как и проводимость обычных протонпроводящих мембран. Количественно степень набухания в смешанном пропиленкарбонатно-этиленкарбонатном растворителе выражалась показателем  $\lambda$  – молярным отношением впитанного растворителя и ионов  $\text{Na}^+$ . При комнатной температуре и значениях  $\lambda$  5.0, 8.3 и 12.8 (что соответствовало степени набухания 63.5, 105.4 и 162.5% соответственно) удельная электропроводность составляла 0.0521, 0.0918 и 0.352 мСм/см. С ростом температуры удельная проводимость увеличивалась в соответствии с уравнением Аррениуса, причём энергия активации слабо зависела от степени набухания, и для образцов со значениями  $\lambda$  5.0, 8.3 и 12.8 составила 16.68, 16.92 и 18.24 кДж/моль. Возможность получения нафиона в натриевой форме за счёт ионного обмена упоминается также в [126].

Приведённый обзор показывает, что хотя удельная электропроводность многих полимерных электролитов с проводимостью по ионам натрия явно недостаточна для создания натрий-ионных аккумуляторов высокой мощности, широкий масштаб работ в этом направлении и разнообразие объектов исследований вселяют определённый оптимизм.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-00024)*

#### ACKNOWLEDGEMENTS

*This work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 16-13-00024).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skundin A. M., Kulova T. L., Yaroslavtsev A. B. Sodium-ion Batteries (a Review) // Russian J. Electrochemistry. 2018. Vol. 54, № 2. P. 71–110.
2. Vignarooban K., Kushagra R., Elango A., Badami P., Mellander B.-E., Xu X., Tucker T. G., Nam C., Kannan A. M. Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries // Intern. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. P. 2829–2846.

3. Cao C., Liu W., Tan L., Liao X., Li L. Sodium-ion batteries using ion exchange membranes as electrolytes and separators // Chem. Commun. 2013. Vol. 49. P. 11740–11742.
4. Ponrouch A., Monti D., Boschini A., Steen B., Johansson P., Palacin M. R. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3. P. 22–42.

5. Che H., Chen S., Xie Y., Wang H., Amine K., Liao X.-Z., Ma Z.-F. Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2017. Vol. 10. P. 1075–1101.
6. Jiang C., Li H. Q., Wang C. L. Recent progress in solid-state electrolytes for alkali-ion batteries // *Science Bull.* 2017. Vol. 62. P. 1473–1490.
7. Stephan A. M., Nahm K. S. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries // *Polymer.* 2006. Vol. 47. P. 5952–5964.
8. Zhang Q. Q., Liu K., Ding F., Liu X. J. Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries // *Nano Research.* 2017. Vol. 10. P. 4139–4174.
9. Liao Y. H., Li W. S. Research Progresses on Gel Polymer Separators for Lithium-Ion Batteries // *Acta Physico-chimica Sinica.* 2017. Vol. 33. P. 1533–1547. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201704281.
10. Arya A., Sharma A. L. Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study // *Ionics.* 2017. Vol. 23. P. 497–540. DOI: 10.1007/s11581-016-1908-6.
11. Zhang H., Li C. M., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L. M., Armand M., Zhou Z. B. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 797–815. DOI: 10.1039/c6cs00491a.
12. Chen R. J., Qu W. J., Guo X., Li L., Wu F. The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons // *Materials Horizons.* 2016. Vol. 3. P. 487–516. DOI: 10.1039/c6mh00218h.
13. Yue L. P., Ma J., Zhang J. J., Zhao J. W., Dong S. M., Liu Z. H., Cui G. L., Chen L. Q. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries // *Energy Storage Materials.* 2016. Vol. 5. P. 139–164. DOI: 10.1016/j.ensm.2016.07.003.
14. Long L. Z., Wang S. J., Xiao M., Meng Y. Z. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 10038–10069. DOI: 10.1039/c6ta02621d.
15. Hassoun J., Scrosati B. Review-Advances in Anode and Electrolyte Materials for the Progress of Lithium-Ion and beyond Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. P. A2582–A2588. DOI: 10.1149/2.0191514jes.
16. Xue Z. G., He D., Xie X. L. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 19218–19253. DOI: 10.1039/c5ta03471j.
17. Quartarone E., Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. P. 2525–2540. DOI: 10.1039/c0cs00081g.
18. Stephan A. M., Nahm K. S. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries // *Polymer.* 2006. Vol. 47. P. 5952–5964. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.069.
19. Stephan A. M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries // *Eur. Polym. J.* 2006. Vol. 42. P. 21–42. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017.
20. Cheng X., Pan J., Zhao Y., Liao M., Peng H. Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage // *Adv. Energy Mater.* 2018. Vol. 8, iss. 7. Article № 1702184.
21. Jónsson E., Johansson P. Modern battery electrolytes: Ion-ion interactions in Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> conductors from DFT calculations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14. P. 10774–10779.
22. Fenton D. E., Parker J. M., Wright P. V. Complexes of alkali-metal ions with poly(ethylene oxide) // *Polymer.* 1973. Vol. 14. P. 589.
23. Wright P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide) // *Br. Polym. J.* 1975. Vol. 7. P. 319–327.
24. Lee C. C., Wright P. V. Morphology and ionic-conductivity of complexes of sodium-iodide and sodium thiocyanate with poly(ethylene oxide) // *Polymer.* 1982. Vol. 23. P. 681–689.
25. Perrier M., Besner S., Paquette C., Vallée A., Lascaud S., Prud'homme J. Mixed-alkali effect and short-range interactions in amorphous poly(ethylene oxide) electrolytes // *Electrochim. Acta.* 1995. Vol. 40. P. 2123–2129.
26. Ferry A., Marca Doeff M. M., De Jonghe L. C. Transport Property and Raman Spectroscopic Studies of the Polymer Electrolyte System P(EO)<sub>n</sub>—NaTFSI // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145. P. 1586–1592.
27. Ferry A., Marca Doeff M. M., De Jonghe L. C. Transport property measurements of polymer Electrolytes // *Electrochim. Acta.* 1998. Vol. 43. P. 1387–1393.
28. Fauteux D., Lupien M. D., Robitaille C. D. Phase Diagram, Conductivity, and Transference Number of PEO–NaI Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1987. Vol. 134. P. 2761–2767.
29. Greenbaum S. G., Pak Y. S., Wintersgill M. C., Fontanella J. J., Schultz J. W., Andeen C. G. NMR, DSC, DMA, and High Pressure Electrical Conductivity Studies in PPO Complexed with Sodium Perchlorate // *J. Electrochem. Soc.* 1988. Vol. 135. P. 235–238.
30. Sreekanth T., Reddy M. J., Ramalingaiah S., Subba Rao U. V. Ion-conducting polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) complexed with NaNO<sub>3</sub> salt-application as an electrochemical cell // *J. Power Sources.* 1999. Vol. 79. P. 105–110.
31. Chandra A., Chandra A., Thakur K. Synthesis and ion conduction mechanism on hot-pressed sodium ion conducting nano composite polymer electrolytes // *Arabian J. Chem.* 2016. Vol. 9. P. 400–407.
32. Kumar K. K., Ravi M., Pavani Y., Bhavani S., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Electrical conduction mechanism in NaCl complexed PEO/PVP polymer blend electrolytes // *J. Non-Crystalline Solids.* 2012. Vol. 358. P. 3205–3211.
33. Kumar K. K., Ravi M., Pavani Y., Bhavani S., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Investigations on PEO/PVP/NaBr complexed polymer blend electrolytes

for electrochemical cell applications // *J. Membr. Sci.* 2014. Vol. 454. P. 200–211.

34. *Stolwijk N. A., Heddier C., Reschke M., Wien-cierz M., Bokeloh J., Wilde G.* Salt-Concentration Dependence of the Glass Transition Temperature in PEO-NaI and PEO-LiTFSI Polymer Electrolytes // *Macromolecules* 2013. Vol. 46. P. 8580–8588.

35. *Stolwijk N. A., Wiencierz M., Obeidi Sh.* Mass and charge transport in the PEO–NaI polymer electrolyte system: effects of temperature and salt concentration // *Faraday Discuss.* 2007. Vol. 134. P. 157–169.

36. *Martinez-Cisneros C. S., Levenfeld B., Varez A., Sanchez J. Y.* Development of sodium-conducting polymer electrolytes: comparison between film-casting and films obtained via green processes // *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 192. P. 456–466.

37. *Mohamed N. S., Zakaria M. Z., Ali A. M. M., Arof A. K.* Characteristics of poly (ethylene oxide)-NaI polymer electrolyte and electrochemical cell performances // *J. Power Sources.* 1997. Vol. 66. P. 169–172.

38. *Pradhan D. K., Choudhary R. N. P., Samantary B. K., Karan N. K., Katiyar R. S.* Effect of Plasticizer on Structural and Electrical Properties of Polymer Nanocomposite Electrolytes // *Intern. J. Electrochem. Sci.* 2007. Vol. 2. P. 861–871.

39. *Patel M., Chandrappa K. G., Bhattacharyya A. J.* Increasing ionic conductivity of polymer–sodium salt complex by addition of a non-ionic plastic crystal // *Solid State Ionics.* 2010. Vol. 181. P. 844–848.

40. *Chandrasekaran R., Selladurai S.* Preparation and characterization of a new polymer electrolyte (PEO:NaClO<sub>3</sub>) for battery application // *J. Solid State Electrochem.* 2001. Vol. 5. P. 355–361.

41. *Ni'mah Y. L., Cheng M.-Y., Cheng J. H., Rick J., Hwang B.-J.* Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO<sub>2</sub>/PEO/NaClO<sub>4</sub> for sodium ion batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 278. P. 375–381.

42. *Colò F., Bella F., Naira J. R., Destro M., Gerbaldia C.* Cellulose-based novel hybrid polymer electrolytes for green and efficient Na-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 174. P. 185–190.

43. *West K., Zachau-Christiansen B., Jacobsen T., Hiort-Lorenzen E., Skaarup S.* Poly(ethylene oxide)-Sodium Perchlorate Electrolytes in Solid-state Sodium Cells // *British Polymer J.* 1988. Vol. 20. P. 243–246.

44. *Colò F., Bella F., Nair J. R., Gerbaldi C.* Light-cured polymer electrolytes for safe, low-cost and sustainable sodium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2017. Vol. 365. P. 293–302.

45. *Chandra A., Chandra A., Thakur K.* Synthesis and characterization of hot pressed ion conducting solid polymer electrolytes: (1–x)PEO: xNaClO<sub>4</sub> // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2015. Vol. 69. Article № 20901.

46. *Koduru H. K., Marino L., Scarpelli F., Petrov A. G., Marinov Y. G., Hadjichristov G. B., Ili-ev M. T., Scaramuzza N.* Structural and dielectric properties of NaIO<sub>4</sub> – Complexed PEO/PVP blended solid polymer electrolytes // *Current Applied Physics.* 2017. Vol. 17. P. 1518–1531.

47. *Freitag K. M., Walke P., Nilges T., Kirchhain H., Spranger R. J., van Wüllen L.* Electrospun-sodiumtetrafluoroborate-polyethylene oxide membranes for solvent-free sodium ion transport in solid state sodium ion batteries // *J. Power Sources.* 2018. Vol. 378. P. 610–617.

48. *Hashmi S. A., Chandra S.* Experimental investigations on a sodium-ion-conducting polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) complexed with NaPF<sub>6</sub> // *Materials Science and Engineering.* 1995. Vol. B34. P. 18–26.

49. *Boschin A., Johansson P.* Characterization of NaX (X: TFSI, FSI) – PEO based solid polymer electrolytes for sodium batteries // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 175. P. 124–133.

50. *Serra Moreno J., Armand M., Berman M. B., Greenbaum S. G., Scrosati B., Panero S.* Composite PEO<sub>n</sub>:NaTFSI polymer electrolyte: Preparation, thermal and electrochemical characterization // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 248. P. 695–702.

51. *Ma Q., Liu J., Qi X., Rong X., Shao Y., Feng W., Nie J., Hu, Y.-S., Li H., Huang X., Chen L., Zhou, Z.* A new Na[(FSO<sub>2</sub>)(n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)N]-based polymer electrolyte for solid-state sodium batteries // *Journal of Materials Chemistry A.* 2017. Vol. 5. P. 7738–7743.

52. *Chandra A., Chandra A., Thakur K.* Na<sup>+</sup> Ion Conducting Hot-pressed Nano Composite Polymer Electrolytes // *Portugaliae Electrochimica Acta.* 2012. Vol. 30 P. 81–88.

53. *Bhide A., Hariharan K.* A new polymer electrolyte system (PEO)<sub>n</sub>:NaPO<sub>3</sub> // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 159. P. 1450–1457.

54. *Gupta S., Singh P. K., Bhattacharya B.* Charge carriers dynamics in PEO plus NaSCN polymer electrolytes // *Ionics.* 2018. Vol. 24. P. 163–167.

55. *Mohan V. M., Raja V., Balaji Bhargav P., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R.* Structural, electrical and optical properties of pure and NaLaF<sub>4</sub> doped PEO polymer electrolyte films // *J. Polym. Res.* 2007. Vol. 14. P. 283–290.

56. *Patrik Johansson P., Gejji S. P., Tegenfeldt J., Lindgren J.* The imide ion: potential energy surface and geometries // *Electrochim. Acta.* 1998. Vol. 43. P. 1375–1379.

57. *Chu P. P., Reddy M. J., Kao H. M.* Novel composite polymer electrolyte comprising mesoporous structured SiO<sub>2</sub> and PEO/Li // *Solid State Ionics.* 2003. Vol. 156. P. 141–147.

58. *Hashmi S. A., Kumar A., Maurya K. K., Chandra S.* Proton-conducting polymer electrolyte. I. The polyethylene oxide + NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> system // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1990. Vol. 23. P. 1307–1314.

59. *Reddy M. J., Chu P. P.* Optical microscopy and conductivity of poly(ethylene oxide) complexed with KI salt // *Electrochim. Acta.* 2001. Vol. 47. P. 1189–1196.

60. Hodge R. M., Edward G. H., Simon G. P. Water absorption and states of water in semicrystalline poly(vinyl alcohol) films // *Polymer*. 1996. Vol. 37. P. 1371–1376.
61. Reddy M. J., Sreekanth T., Subba Rao U. V. Conductivity and parametric studies of a (PEO + (glass)(15Na<sub>2</sub>O–15NaF–70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) cell // *J. Power Sources*. 1998. Vol. 76. P. 30–35.
62. Maurya K. K., Srivastava N., Hashmi S. A., Chandra S. Proton conducting polymer electrolyte: II poly ethylene oxide + NH<sub>4</sub>I system // *J. Materials Science*. 1992. Vol. 27. P. 6357–6364.
63. Sreepathi Rao S., Reddy M. J., Narsaiah E. L., Subba Rao U. V. Development of electrochemical cells based on (PEO + NaYF<sub>4</sub>) and (PEO + KYF<sub>4</sub>) polymer electrolytes // *Mat. Sci and Eng. B*. 1995. Vol. 173. P. 173–177.
64. Osada I., de Vries H., Scrosati B., Passerini S. Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications // *Angew. Chem. Intern. Ed*. 2016. Vol. 55. P. 500–513.
65. Lu J., Yan F., Texter J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science // *Progress in Polymer Science*. 2009. Vol. 34. P. 431–448.
66. Ye Y.-S., Rick J., Hwang B.-J. Ionic Liquid Polymer Electrolytes // *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1. P. 2719–2743.
67. Lee S., Park, S.-J., Kim, S. Effect of addition of 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate on conductivity of Na-containing polymer electrolyte // *Research on Chemical Intermediates*. 2017. Vol. 43. P. 5403–5411.
68. Song S. F., Kotobuki M., Zheng F., Xu C., Savirov S. V., Hu N., Lu L., Wang Y., Li W. D. Z. A hybrid polymer/oxide/ionic-liquid solid electrolyte for Na-metal batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. P. 6424–6431.
69. Zhou D., Liu R. L., Zhang J., Qi X. G., He Y. B., Li B. H., Yang Q. H., Hu Y. S., Kang F. Y. *In situ* synthesis of hierarchical poly(ionic liquid)-based solid electrolytes for high-safety lithium-ion and sodium-ion batteries // *Nano Energy*. 2017. Vol. 33. P. 45–54.
70. Qi X. G., Ma Q., Liu L. L., Hu Y. S., Li H., Zhou Z. B., Huang X. J., Chen L. Q. Sodium Bis(fluorosulfonyl)imide/Poly(ethylene oxide) Polymer Electrolytes for Sodium-Ion Batteries // *Chemelectrochem*. 2016. Vol. 3. P. 1741–1745.
71. Lewandowski A., Swiderska A. New composite solid electrolytes based on a polymer and ionic liquids // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 169. P. 21–24.
72. Singh B., Sekhon S. S. Polymer electrolytes based on room temperature ionic liquid: 2,3-dimethyl-1-octylimidazolium triflate // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109. P. 16539–16543.
73. Mohd Noor Zairi Mohd Sapri, Azizah Hanom Ahmad, Mohd Muzamir Mahat. Thermal Analysis of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid to PEO-NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Polymer Electrolyte // *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 268. P. 338–342.
74. Greenbaum S. G., Pak Y. S., Wintersgill M. C., Fontanella J. J., Schultz J. W., Andeen C. G. NMR, DSC, DMA, and High Pressure Electrical Conductivity Studies in PPO Complexed with Sodium Perchlorate // *J. Electrochem. Soc*. 1988. Vol. 135. P. 235–238.
75. Osman Z., Md Isa K. B., Ahmad A., Othman L. A comparative study of lithium and sodium salts in PAN-based ion conducting polymer electrolytes // *Ionics*. 2010. Vol. 16. P. 431–435.
76. Jyothi N. K., Kumar K. V., Sundari G. S., Murthy P. N. Ionic conductivity and battery characteristic studies of a new PAN-based Na<sup>+</sup> ion conducting gel polymer electrolyte system // *Indian J. Phys*. 2016. Vol. 90. P. 289–296.
77. Vignarooban K., Badam P., Dissanayake M. A. K. L., Ravirajan P., Kannan A. M. Polyacrylonitrile-based gel-polymer electrolytes for sodium-ion batteries // *Ionics*. 2017. Vol. 23. P. 2817–2822.
78. Hamisu A., Çelik S. U. Poly(AN-co-PEGMA)/hBN/NaClO<sub>4</sub> composite electrolytes for sodium ion battery // *E-Polymers*. 2017. Vol. 17. P. 507–515.
79. Bhargav P. B., Mohan V. M., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Structural and electrical studies of sodium iodide doped poly(vinyl alcohol) polymer electrolyte films for their application in electrochemical cells // *Ionics*. 2007. Vol. 13. P. 173–178.
80. Bhargav P. B., Mohan V. M., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Structural, Electrical and Optical Characterization of Pure and Doped Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) Polymer Electrolyte Films // *Intern. J. Polymeric Materials*. 2007. Vol. 56. P. 579–591.
81. Bhargav P. B., Mohan V. M., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Structural and electrical properties of pure and NaBr doped poly (vinyl alcohol) (PVA) polymer electrolyte films for solid state battery applications // *Ionics*. 2007. Vol. 13. P. 441–446.
82. Bhargav P. B., Mohan V. M., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Investigations on electrical properties of (PVA : NaF) polymer electrolytes for electrochemical cell applications // *Current Applied Physics*. 2009. Vol. 9. P. 165–171.
83. Badr S., Sheha E., Bayomi R. M., El-Sharawy M. G. Structural and electrical properties of pure and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> doped (PVA)<sub>0.7</sub>(NaI)<sub>0.3</sub> solid polymer electrolyte // *Ionics*. 2010. Vol. 16. P. 269–275.
84. Prajapati G. K., Gupta P. N. Comparative study of the electrical and dielectric properties of PVA–PEG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MI (M = Na, K, Ag) complex polymer electrolytes // *Physica B*. 2011. Vol. 406. P. 3108–3113.
85. Ramamohan K., Achari V. B. S., Sharma A. K., Lu X. Y. Electrical and structural characterization of PVA/PEG polymer blend electrolyte films doped with NaClO<sub>4</sub> // *Ionics*. 2015. Vol. 21. P. 1333–1340.
86. Aziz S. B., Abdullah O. G., Rasheed M. A. Structural and electrical characteristics of PVA:NaTf based solid polymer electrolytes: role of lattice energy of salts on electrical DC conductivity // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*. 2017. Vol. 28. P. 12873–12884.

87. *Abdullah O. G., Aziz S. B., Saber D. R., Abdullah R. M., Hanna R. R., Saeed S. R.* Characterization of polyvinyl alcohol film doped with sodium molybdate as solid polymer electrolytes // *J. Mater. Sci. : Materials in Electronics*. 2017. Vol. 28. P. 8928–8936.
88. *Naresh Kumar K., Sreekanth T., Jaipal Reddy M., Subba Rao U. V.* Study of transport and electrochemical cell characteristics of PVP :NaClO<sub>3</sub> polymer electrolyte system // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 101. P. 130–133.
89. *Subba Reddy C. V., Jin A. P., Zhu Q. Y., Mai L. O., Chen W.* Preparation and characterization of (PVP + NaClO<sub>4</sub>) electrolytes for battery applications // *Eur. Phys. J. E : Soft Matter Biol. Phys.* 2006. Vol. 19. P. 471–476.
90. *Subba Rao C. V., Ravi M., Raja V., Bhargav P. B., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R.* Preparation and characterization of PVP-based polymer electrolytes for solid-state battery applications // *Iran Polym. J.* 2012. Vol. 21. P. 531–536.
91. *Kiran Kumar K., Ravi M., Pavani Y., Bhavani S., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R.* Investigations on the effect of complexation of NaF salt with polymer blend (PEO/PVP) electrolytes on ionic conductivity and optical energy band gaps // *Physica B*. 2011. Vol. 406. P. 1706–1712.
92. *Duraikkan V., Sultan A. B., Nallaperumal N., Shunmuganarayanan A.* Structural, thermal and electrical properties of polyvinyl alcohol/poly(vinyl pyrrolidone)-sodium nitrate solid polymer blend electrolyte // *Ionics*. 2018. Vol. 24. P. 139–151.
93. *Vanitha D., Bahadur S. A., Nallamuthu N., Athimoolam S., Manikandan A.* Electrical Impedance Studies on Sodium Ion Conducting Composite Blend Polymer Electrolyte // *J. Inorg. Organomet. Polym. and Mater.* 2017. Vol. 27. P. 257–265.
94. *Subba Reddy Ch.V., Han X., Zhu Q.-Y., Mai L.-Q., Chen W.* Conductivity and discharge characteristics of (PVC + NaClO<sub>4</sub>) polymer electrolyte systems // *Eur. Polym. J.* 2006. Vol. 42. P. 3114–3120.
95. *Ab Rani M. A., Hwang J., Matsumoto K., Hagiwara R.* Poly(vinyl chloride) Ionic Liquid Polymer Electrolyte Based on Bis(fluorosulfonyl)Amide for Sodium Secondary Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164. P. H5031–H5035.
96. *Abbrent S., Plestil J., Hlavata D., Lindgren J., Tegenfeldt J., Wendsjö E.* Crystallinity and morphology of PVdF–HFP-based gel electrolytes // *Polymer*. 2001. Vol. 42. P. 1407–1416.
97. *Kumar D., Hashmi S. A.* Ionic liquid based sodium ion conducting gel polymer electrolytes // *Solid State Ionics*. 2010. Vol. 181. P. 416–423.
98. *Kumar D., Suleman M., Hashmi S. A.* Studies on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) based gel electrolyte nanocomposite for sodium–sulfur batteries // *Solid State Ionics*. 2011. Vol. 202. P. 45–53.
99. *Yang Y. Q., Chang Z., Li M. X., Wang X. W., Wu Y. P.* A sodium ion conducting gel polymer electrolyte // *Solid State Ionics*. 2015. Vol. 269. P. 1–7.
100. *Zhu Y., Yang Y., Fu L., Wu Y.* A porous gel-type composite membrane reinforced by nonwoven : promising polymer electrolyte with high performance for sodium ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 224. P. 405–411.
101. *Vélez J. F., Álvarez L. V., del Río C., Her-radón B., Mann E., Morales E.* Imidazolium-based Mono and Dicationic Ionic Liquid Sodium Polymer Gel Electrolytes // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 241. P. 517–525.
102. *Hashmi S. A., Bhat M. Y., Singh M. K., Sundaram N. T. K., Raghupathy B. P. C., Tanaka H.* Ionic liquid-based sodium ion-conducting composite gel polymer electrolytes : effect of active and passive fillers // *J. Solid State Electrochem.* 2016. Vol. 20. P. 2817–2826.
103. *Kumar D., Hashmi S. A.* Ion transport and ion–filler-polymer interaction in poly(methyl methacrylate)-based, sodium ion conducting, gel polymer electrolytes dispersed with silica nanoparticles // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 5101–5108.
104. *Pandey G. P., Agrawal R. C., Hashmia S. A.* Magnesium ion-conducting gel polymer electrolytes dispersed with nanosized magnesium oxide // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 190. P. 563–572.
105. *Sharma J. P., Sekhon S. S.* Nanodispersed polymer gel electrolytes : Conductivity modification with the addition of PMMA and fumed silica // *Solid State Ionics*. 2007. Vol. 178. P. 439–445.
106. *Pandey G. P., Hashmi S. A., Agrawal R. C.* Hot-press synthesized polyethylene oxide based proton conducting nanocomposite polymer electrolyte dispersed with SiO<sub>2</sub> nanoparticles // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179, iss. 15–16. P. 543–549.
107. *Gao H., Guo B., Song J., Park K., Goodenough J. B.* A Composite Gel–Polymer/Glass–Fiber Electrolyte for Sodium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5. Article № 1402235.
108. *Kim J. I., Choi Y., Chung K. Y., Park J. H.* A Structurable Gel-Polymer Electrolyte for Sodium Ion Batteries // *Adv. Func. Mater.* 2017. Vol. 27. Article № 1701768.
109. *Janakiraman S., Surendran A., Ghosh S., Anandhan S., Venimadhav A.* Electroactive poly(vinylidene fluoride) fluoride separator for sodium ion battery with high coulombic efficiency // *Solid State Ionics*. 2016. Vol. 292. P. 130–135.
110. *Pan Q., Li Z., Zhang W., Zeng D., Sun Y., Cheng H.* Single ion conducting sodium ion batteries enabled by a sodium ion exchanged poly(bis(4-carbonyl benzene sulfonyl)imide-co-2,5-diaminobenzenesulfonic acid) polymer electrolyte // *Solid State Ionics*. 2017. Vol. 300. P. 60–66.
111. *Mohd Noor S. A., Yoon H., Forsyth M., MacFarlane D. R.* Gelled ionic liquid sodium ion conductors for sodium batteries // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 169. P. 376–381.
112. *Xue Y., Li X., Quesnel D. J.* Electrochemical and Mechanical Properties of Sodium-Ion Conducting

Cross-Linked Polymer Gel Electrolyte // *Intern. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. P. 10674–10686.

113. Xue Y., Quesnel D. J. Synthesis and electrochemical study of sodium ion transport polymer gel electrolytes // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 7504–7510.

114. Gao H. C., Zhou W. D., Park K., Goodenough J. B. A Sodium-Ion Battery with a Low-Cost Cross-Linked Gel-Polymer Electrolyte // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6. Article № 1600467.

115. Noor M. M., Buraidah M. H., Careem M. A., Majid S. R., Arof A. K. An optimized poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-NaI gel polymer electrolyte and its application in natural dye sensitized solar cells // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 121. P. 159–167.

116. Sequeira C. A. C., Plancha M. J. C., Araujo L. P. S. Conductivity studies on solid polymer electrolytes // *J. Phys. IV France.* 1994. Vol. 4, № C1. P. 17–35. DOI: 10.1051/jp4:1994102

117. Zhang J. J., Wen H. J., Yue L. P., Chai J. C., Ma J. Hu P., Ding G. L., Wang Q. F., Liu Z. H., Cui G. L. *In situ* Formation of Polysulfonamide Supported Poly(ethylene glycol) Divinyl Ether Based Polymer Electrolyte toward Monolithic Sodium Ion Batteries // *Small.* 2017. Vol. 13, iss. 2. Article № 1601530.

118. Zhang H., Shen P. K. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cell // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. P. 2780–2832.

119. Tang Q., Shan Z., Wang L., Qin X., Zhu K., Tian J., Liu X. Nafion coated sulfur-carbon electrode for high performance lithium-sulfur batteries // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 246 P. 253–259.

120. Jin Z., Xie K., Hong X., Hu Z., Liu X. Application of lithiated Nafion ionomer film as functional separator for lithium sulfur cells // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 218. P. 163–167.

121. Cai Z., Liu Y., Liu S., Li L., Zhang Y. High performance of lithium-ion polymer battery based on non-aqueous lithiated perfluorinated sulfonic ion-exchange membranes // *Energy Environ Sci.* 2012. Vol. 5. P. 5690–5693.

122. Liu Y., Cai Z., Tan L., Li L. Ion exchange membranes as electrolyte for high performance Li-ion batteries // *Energy Environ Sci.* 2012. Vol. 5. P. 9007–9013.

123. Liu Y., Tan L., Li L. Ion exchange membranes as electrolyte to improve high temperature capacity retention of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode lithium-ion batteries // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 9858–9860.

124. Liang H., Qiu X., Zhang S., Zhu W., Chen L. Study of lithiated Nafion ionomer for lithium batteries // *J. Appl. Electrochem.* 2004. Vol. 34. P. 1211–1214.

125. Cao C., Wang H., Liu W., Liao X., Li L. Nafion membranes as electrolyte and separator for sodium-ion battery // *Intern. J. Hydrogen Energy.* 2014. Vol. 39. P. 16110–16115.

126. Kreuer K.-D., Wohlfarth A., Araujo C. C., Fuchs A., Maier J. Single Alkaline-Ion (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) Conductors by Ion Exchange of Proton-Conducting Ionomers and Polyelectrolytes // *ChemPhysChem.* 2011. Vol. 12. P. 2558–2560.

## REFERENCES

1. Skundin A. M., Kulova T. L., Yaroslavtsev A. B. Sodium-ion Batteries (a Review). *Russian J. Electrochemistry*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 71–110.

2. Vignarooban K., Kushagra R., Elango A., Badami P., Mellander B.-E., Xu X., Tucker T. G., Nam C., Kannan A. M. Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, pp. 2829–2846.

3. Cao C., Liu W., Tan L., Liao X., Li L. Sodium-ion batteries using ion exchange membranes as electrolytes and separators. *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, pp. 11740–11742.

4. Ponrouch A., Monti D., Boschini A., Steen B., Johansson P., Palacin M. R. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 22–42.

5. Che H., Chen S., Xie Y., Wang H., Amine K., Liao X.-Z., Ma Z.-F. Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2017, vol. 10, pp. 1075–1101.

6. Jiang C., Li H. Q., Wang C. L. Recent progress in solid-state electrolytes for alkali-ion batteries. *Science Bull.*, 2017, vol. 62, pp. 1473–1490.

7. Stephan A. M., Nahm K. S. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries. *Polymer*, 2006, vol. 47, pp. 5952–5964.

8. Zhang Q. Q., Liu K., Ding F., Liu X. J. Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries. *Nano Research*, 2017, vol. 10, pp. 4139–4174.

9. Liao Y. H., Li W. S. Research Progresses on Gel Polymer Separators for Lithium-Ion Batteries. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2017, vol. 33, pp. 1533–1547. DOI: 10.3866 / PKU.WHXB201704281.

10. Arya A., Sharma A. L. Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study. *Ionics*, 2017, vol. 23, pp. 497–540. DOI: 10.1007 / s11581-016-1908-6.

11. Zhang H., Li C. M., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L. M., Armand M., Zhou Z. B. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, vol. 46, pp. 797–815. DOI: 10.1039 / c6cs00491a.

12. Chen R. J., Qu W. J., Guo X., Li L., Wu F. The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons. *Materials Horizons*, 2016, vol. 3, pp. 487–516. DOI: 10.1039 / c6mh00218h.
13. Yue L. P., Ma J., Zhang J. J., Zhao J. W., Dong S. M., Liu Z. H., Cui G. L., Chen L. Q. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2016, vol. 5, pp. 139–164. DOI: 10.1016 / j.ensm.2016.07.003.
14. Long L. Z., Wang S. J., Xiao M., Meng Y. Z. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, pp. 10038–10069. DOI: 10.1039 / c6ta02621d.
15. Hassoun J., Scrosati B. Review-Advances in Anode and Electrolyte Materials for the Progress of Lithium-Ion and beyond Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, pp. A2582–A2588. DOI: 10.1149 / 2.0191514jes.
16. Xue Z. G., He D., Xie X. L. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 19218–19253. DOI: 10.1039 / c5ta03471j.
17. Quartarone E., Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, pp. 2525–2540. DOI: 10.1039 / c0cs00081g.
18. Stephan A. M., Nahm K. S. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries. *Polymer*, 2006, vol. 47, pp. 5952–5964. DOI: 10.1016 / j.polymer.2006.05.069.
19. Stephan A. M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Eur. Polym. J.*, 2006, vol. 42, pp. 21–42. DOI: 10.1016 / j.eurpolymj.2005.09.017.
20. Cheng X., Pan J., Zhao Y., Liao M., Peng H. Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, iss. 7, article no. 1702184.
21. Jónsson E., Johansson P. Modern battery electrolytes: Ion-ion interactions in  $\text{Li}^+$  /  $\text{Na}^+$  conductors from DFT calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, vol. 14, pp. 10774–10779.
22. Fenton D. E., Parker J. M., Wright P. V. Complexes of alkali-metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 1973, vol. 14, pp. 589.
23. Wright P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide). *Br. Polym. J.*, 1975, vol. 7, pp. 319–327.
24. Lee C. C., Wright P. V. Morphology and ionic-conductivity of complexes of sodium-iodide and sodium thiocyanate with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 1982, vol. 23, pp. 681–689.
25. Perrier M., Besner S., Paquette C., Vallée A., Lascaud S., Prud'homme J. Mixed-alkali effect and short-range interactions in amorphous poly(ethylene oxide) electrolytes. *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, pp. 2123–2129.
26. Ferry A., Marca Doeff M. M., De Jonghe L. C. Transport Property and Raman Spectroscopic Studies of the Polymer Electrolyte System  $\text{P}(\text{EO})_n$ — $\text{NaTFSI}$ . *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, pp. 1586–1592.
27. Ferry A., Marca Doeff M. M., De Jonghe L. C. Transport property measurements of polymer Electrolytes. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, pp. 1387–1393.
28. Fauteux D., Lupien M. D., Robitaille C. D. Phase Diagram, Conductivity, and Transference Number of  $\text{PEO-NaI}$  Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, pp. 2761–2767.
29. Greenbaum S. G., Pak Y. S., Wintersgill M. C., Fontanella J. J., Schultz J. W., Andeen C. G. NMR, DSC, DMA, and High Pressure Electrical Conductivity Studies in PPO Complexed with Sodium Perchlorate. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, vol. 135, pp. 235–238.
30. Sreekanth T., Reddy M. J., Ramalingaiah S., Subba Rao U. V. Ion-conducting polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) complexed with  $\text{NaNO}_3$  salt-application as an electrochemical cell. *J. Power Sources*, 1999, vol. 79, pp. 105–110.
31. Chandra A., Chandra A., Thakur K. Synthesis and ion conduction mechanism on hot-pressed sodium ion conducting nano composite polymer electrolytes. *Arabian J. Chem.*, 2016, vol. 9, pp. 400–407.
32. Kumar K. K., Ravi M., Pavani Y., Bhavani S., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Electrical conduction mechanism in  $\text{NaCl}$  complexed  $\text{PEO} / \text{PVP}$  polymer blend electrolytes. *J. Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, pp. 3205–3211.
33. Kumar K. K., Ravi M., Pavani Y., Bhavani S., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Investigations on  $\text{PEO} / \text{PVP} / \text{NaBr}$  complexed polymer blend electrolytes for electrochemical cell applications. *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 454, pp. 200–211.
34. Stolwijk N. A., Heddier C., Reschke M., Wiencierz M., Bokeloh J., Wilde G. Salt-Concentration Dependence of the Glass Transition Temperature in  $\text{PEO-NaI}$  and  $\text{PEO-LiTFSI}$  Polymer Electrolytes. *Macromolecules*, 2013, vol. 46, pp. 8580–8588.
35. Stolwijk N. A., Wiencierz M., Obeidi Sh. Mass and charge transport in the  $\text{PEO-NaI}$  polymer electrolyte system: effects of temperature and salt concentration. *Faraday Discuss*, 2007, vol. 134, pp. 157–169.
36. Martinez-Cisneros C. S., Levenfeld B., Varez A., Sanchez J. Y. Development of sodium-conducting polymer electrolytes: comparison between film-casting and films obtained via green processes. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 192, pp. 456–466.
37. Mohamed N. S., Zakaria M. Z., Ali A. M. M., Arof A. K. Characteristics of poly (ethylene oxide)- $\text{NaI}$  polymer electrolyte and electrochemical cell performances. *J. Power Sources*, 1997, vol. 66, pp. 169–172.

38. Pradhan D. K., Choudhary R. N. P., Samantary B. K., Karan N. K., Katiyar R. S. Effect of Plasticizer on Structural and Electrical Properties of Polymer Nanocomposite Electrolytes. *Intern. J. Electrochem. Sci.*, 2007, vol. 2, pp. 861–871.
39. Patel M., Chandrappa K. G., Bhattacharyya A. J. Increasing ionic conductivity of polymer–sodium salt complex by addition of a non-ionic plastic crystal. *Solid State Ionics*, 2010, vol. 181, pp. 844–848.
40. Chandrasekaran R., Selladurai S. Preparation and characterization of a new polymer electrolyte (PEO:NaClO<sub>3</sub>) for battery application. *J. Solid State Electrochem.*, 2001, vol. 5, pp. 355–361.
41. Ni'mah Y. L., Cheng M.-Y., Cheng J. H., Rick J., Hwang B.-J. Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO<sub>2</sub> / PEO / NaClO<sub>4</sub> for sodium ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 278, pp. 375–381.
42. Colò F., Bella F., Naira J. R., Destro M., Gerbaldia C. Cellulose-based novel hybrid polymer electrolytes for green and efficient Na-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 174, pp. 185–190.
43. West K., Zachau-Christiansen B., Jacobsen T., Hiort-Lorenzen E., Skaarup S. Poly(ethylene oxide)-Sodium Perchlorate Electrolytes in Solid-state Sodium Cells. *British Polymer J.*, 1988, vol. 20, pp. 243–246.
44. Coló F., Bella F., Nair J. R., Gerbaldi C. Light-cured polymer electrolytes for safe, low-cost and sustainable sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2017, vol. 365, pp. 293–302.
45. Chandra A., Chandra A., Thakur K. Synthesis and characterization of hot pressed ion conducting solid polymer electrolytes: (1-x)PEO: xNaClO<sub>4</sub>. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 69, article no. 20901.
46. Koduru H. K., Marino L., Scarpelli F., Petrov A. G., Marinov Y. G., Hadjichristov G. B., Iliiev M. T., Scaramuzza N. Structural and dielectric properties of NaIO<sub>4</sub> – Complexed PEO / PVP blended solid polymer electrolytes. *Current Applied Physics*, 2017, vol. 17, pp. 1518–1531.
47. Freitag K. M., Walke P., Nilges T., Kirchhain H., Spranger R. J., van Wüllen L. Electrospun-sodiumtetrafluoroborate-polyethylene oxide membranes for solvent-free sodium ion transport in solid state sodium ion batteries. *J. Power Sources*, 2018, vol. 378, pp. 610–617.
48. Hashmi S. A., Chandra S. Experimental investigations on a sodium-ion-conducting polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) complexed with NaPF<sub>6</sub>. *Materials Science and Engineering*, 1995, vol. B34, pp. 18–26.
49. Boschini A., Johansson P. Characterization of NaX (X: TFSI, FSI) – PEO based solid polymer electrolytes for sodium batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 175, pp. 124–133.
50. Serra Moreno J., Armand M., Berman M. B., Greenbaum S. G., Scrosati B., Panero S. Composite PEO<sub>n</sub>:NaTFSI polymer electrolyte: Preparation, thermal and electrochemical characterization. *J. Power Sources*, 2014, vol. 248, pp. 695–702.
51. Ma Q., Liu J., Qi X., Rong X., Shao Y., Feng W., Nie J., Hu, Y.-S., Li H., Huang X., Chen L., Zhou Z. A new Na[(FSO<sub>2</sub>)(n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)N]-based polymer electrolyte for solid-state sodium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, vol. 5, pp. 7738–7743.
52. Chandra A., Chandra A., Thakur K. Na<sup>+</sup> Ion Conducting Hot-pressed Nano Composite Polymer Electrolytes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2012, vol. 30, pp. 81–88.
53. Bhide A., Hariharan K. A new polymer electrolyte system (PEO)<sub>n</sub>:NaPO<sub>3</sub>. *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, pp. 1450–1457.
54. Gupta S., Singh P. K., Bhattacharya B. Charge carriers dynamics in PEO plus NaSCN polymer electrolytes. *Ionics*, 2018, vol. 24, pp. 163–167.
55. Mohan V. M., Raja V., Balaji Bhargav P., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Structural, electrical and optical properties of pure and NaLaF<sub>4</sub> doped PEO polymer electrolyte films. *J. Polym. Res.*, 2007, vol. 14, pp. 283–290.
56. Patrik Johansson P., Gejji S. P., Tegenfeldt J., Lindgren J. The imide ion: potential energy surface and geometries. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, pp. 1375–1379.
57. Chu P. P., Reddy M. J., Kao H. M. Novel composite polymer electrolyte comprising mesoporous structured SiO<sub>2</sub> and PEO / Li. *Solid State Ionics*, 2003, vol. 156, pp. 141–147.
58. Hashmi S. A., Kumar A., Maurya K. K., Chandra S. Proton-conducting polymer electrolyte. I. The polyethylene oxide + NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> system. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1990, vol. 23, pp. 1307–1314.
59. Reddy M. J., Chu P. P. Optical microscopy and conductivity of poly(ethylene oxide) complexed with KI salt. *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, pp. 1189–1196.
60. Hodge R. M., Edward G. H., Simon G. P. Water absorption and states of water in semicrystalline poly(vinyl alcohol) films. *Polymer*, 1996, vol. 37, pp. 1371–1376.
61. Reddy M. J., Sreekanth T., Subba Rao U. V., Conductivity and parametric studies of a (PEO + (glass)(15Na<sub>2</sub>O–15NaF–70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) cell. *J. Power Sources*, 1998, vol. 76, pp. 30–35.
62. Maurya K. K., Srivastava N., Hashmi S. A., Chandra S. Proton conducting polymer electrolyte: II poly ethylene oxide + NH<sub>4</sub>I system. *J. Materials Science*, 1992, vol. 27, pp. 6357–6364.
63. Sreepathi Rao S., Reddy M. J., Narsaiah E. L., Subba Rao U. V. Development of electrochemical cells based on (PEO + NaYF<sub>4</sub>) and (PEO + KYF<sub>4</sub>) polymer electrolytes. *Mat. Sci and Eng. B*, 1995, vol. 173, pp. 173–177.
64. Osada I., de Vries H., Scrosati B., Passerini S. Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery

Applications. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 2016, vol. 55, pp. 500–513.

65. Lu J., Yan F., Texter J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Progress in Polymer Science*, 2009, vol. 34, pp. 431–448.

66. Ye Y.-S., Rick J., Hwang B.-J. Ionic Liquid Polymer Electrolytes. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 2719–2743.

67. Lee S., Park, S.-J., Kim, S. Effect of addition of 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate on conductivity of Na-containing polymer electrolyte. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, vol. 43, pp. 5403–5411.

68. Song S. F., Kotobuki M., Zheng F., Xu C., Savilov S. V., Hu N., Lu L., Wang Y., Li W. D. Z. A hybrid polymer / oxide / ionic-liquid solid electrolyte for Na-metal batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, pp. 6424–6431.

69. Zhou D., Liu R. L., Zhang J., Qi X. G., He Y. B., Li B. H., Yang Q. H., Hu Y. S., Kang F. Y. *In situ* synthesis of hierarchical poly(ionic liquid)-based solid electrolytes for high-safety lithium-ion and sodium-ion batteries. *Nano Energy*, 2017, vol. 33, pp. 45–54.

70. Qi X. G., Ma Q., Liu L. L., Hu Y. S., Li H., Zhou Z. B., Huang X. J., Chen L. Q. Sodium Bis(fluorosulfonyl)imide / Poly(ethylene oxide) Polymer Electrolytes for Sodium-Ion Batteries. *Chemelectrochem.*, 2016, vol. 3, pp. 1741–1745.

71. Lewandowski A., Swiderska A. New composite solid electrolytes based on a polymer and ionic liquids. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 169, pp. 21–24.

72. Singh B., Sekhon S. S. Polymer electrolytes based on room temperature ionic liquid: 2,3-dimethyl-1-octylimidazolium triflate. *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, pp. 16539–16543.

73. Mohd Noor Zairi Mohd Sapri, Azizah Hanom Ahmad, Mohd Muzamir Mahat. Thermal Analysis of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid to PEO-NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Polymer Electrolyte. *Solid State Phenomena*, 2017, vol. 268, pp. 338–342.

74. Greenbaum S. G., Pak Y. S., Wintersgill M. C., Fontanella J. J., Schultz J. W., Andeen C. G. NMR, DSC, DMA, and High Pressure Electrical Conductivity Studies in PPO Complexed with Sodium Perchlorate. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, vol. 135, pp. 235–238.

75. Osman Z., Md Isa K. B., Ahmad A., Othman L. A comparative study of lithium and sodium salts in PAN-based ion conducting polymer electrolytes. *Ionics*, 2010, vol. 16, pp. 431–435.

76. Jyothi N. K., Kumar K. V., Sundari G. S., Murthy P. N. Ionic conductivity and battery characteristic studies of a new PAN-based Na<sup>+</sup> ion conducting gel polymer electrolyte system. *Indian J. Phys.*, 2016, vol. 90, pp. 289–296

77. Vignarooban K., Badam P., Dissanayake M. A. K. L., Ravirajan P., Kannan A. M. Polyacrylonitrile-based gel-polymer electrolytes for sodium-ion batteries. *Ionics*, 2017, vol. 23, pp. 2817–2822.

78. Hamisu A., Çelik S. U. Poly(AN-co-PEG-MA) / hBN / NaClO<sub>4</sub> composite electrolytes for sodium ion battery. *E-Polymers*, 2017, vol. 17, pp. 507–515.

79. Bhargav P. B., Mohan V. M., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Structural and electrical studies of sodium iodide doped poly(vinyl alcohol) polymer electrolyte films for their application in electrochemical cells. *Ionics*, 2007, vol. 13, pp. 173–178.

80. Bhargav P. B., Mohan V. M., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Structural, Electrical and Optical Characterization of Pure and Doped Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) Polymer Electrolyte Films. *Intern. J. Polymeric Materials*, 2007, vol. 56, pp. 579–591.

81. Bhargav P. B., Mohan V. M., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Structural and electrical properties of pure and NaBr doped poly (vinyl alcohol) (PVA) polymer electrolyte films for solid state battery applications. *Ionics*, 2007, vol. 13, pp. 441–446.

82. Bhargav P. B., Mohan V. M., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Investigations on electrical properties of (PVA : NaF) polymer electrolytes for electrochemical cell applications. *Current Applied Physics*, 2009, vol. 9, pp. 165–171.

83. Badr S., Sheha E., Bayomi R. M., El-Sharawy M. G. Structural and electrical properties of pure and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> doped (PVA)<sub>0.7</sub>(NaI)<sub>0.3</sub> solid polymer electrolyte. *Ionics*, 2010, vol. 16, pp. 269–275.

84. Prajapati G. K., Gupta P. N. Comparative study of the electrical and dielectric properties of PVA–PEG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MI (M = Na, K, Ag) complex polymer electrolytes. *Physica B*, 2011, vol. 406, pp. 3108–3113.

85. Ramamohan K., Achari V. B. S., Sharma A. K., Lu X. Y. Electrical and structural characterization of PVA / PEG polymer blend electrolyte films doped with NaClO<sub>4</sub>. *Ionics*, 2015, vol. 21, pp. 1333–1340.

86. Aziz S. B., Abdullah O. G., Rashed M. A. Structural and electrical characteristics of PVA :NaTf based solid polymer electrolytes: role of lattice energy of salts on electrical DC conductivity. *J. Mater. Sci. : Materials in Electronics*, 2017, vol. 28, pp. 12873–12884.

87. Abdullah O. G., Aziz S. B., Saber D. R., Abdullah R. M., Hanna R. R., Saeed S. R. Characterization of polyvinyl alcohol film doped with sodium molybdate as solid polymer electrolytes. *J. Mater. Sci. : Materials in Electronics*, 2017, vol. 28, pp. 8928–8936.

88. Naresh Kumar K., Sreekanth T., Jaipal Reddy M., Subba Rao U. V. Study of transport and electrochemical cell characteristics of PVP :NaClO<sub>3</sub> polymer electrolyte system. *J. Power Sources*, 2001, vol. 101, pp. 130–133.

89. Subba Reddy C. V., Jin A. P., Zhu Q. Y., Mai L. O., Chen W. Preparation and characterization of (PVP + NaClO<sub>4</sub>) electrolytes for battery applications. *Eur. Phys. J. E : Soft Matter Biol. Phys.*, 2006, vol. 19, pp. 471–476.

90. Subba Rao C. V., Ravi M., Raja V., Bhargav P. B., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R. Preparation and characterization of PVP-based polymer electrolytes for solid-state battery applications. *Iran Polym. J.*, 2012, vol. 21, pp. 531–536.
91. Kiran Kumar K., Ravi M., Pavani Y., Bhavani S., Sharma A. K., Narasimha Rao V. V. R., Investigations on the effect of complexation of NaF salt with polymer blend (PEO / PVP) electrolytes on ionic conductivity and optical energy band gaps. *Physica B*, 2011, vol. 406, pp. 1706–1712.
92. Duraikkan V., Sultan A. B., Nallaperumal N., Shunmuganarayanan A. Structural, thermal and electrical properties of polyvinyl alcohol / poly(vinyl pyrrolidone)-sodium nitrate solid polymer blend electrolyte. *Ionics*, 2018, vol. 24, pp. 139–151.
93. Vanitha D., Bahadur S. A., Nallamuthu N., Athimoolam S., Manikandan A. Electrical Impedance Studies on Sodium Ion Conducting Composite Blend Polymer Electrolyte. *J. Inorg. Organomet. Polym. and Mater.*, 2017, vol. 27, pp. 257–265.
94. Subba Reddy Ch.V., Han X., Zhu Q.-Y., Mai L.-Q., Chen W. Conductivity and discharge characteristics of (PVC + NaClO<sub>4</sub>) polymer electrolyte systems. *Eur. Polym. J.*, 2006, vol. 42, pp. 3114–3120.
95. Ab Rani M. A., Hwang J., Matsumoto K., Hagiwara R. Poly(vinyl chloride) Ionic Liquid Polymer Electrolyte Based on Bis(fluorosulfonyl)Amide for Sodium Secondary Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, pp. H5031–H5035.
96. Abbrent S., Plestil J., Hlavata D., Lindgren J., Tegenfeldt J., Wendsjö E. Crystallinity and morphology of PVdF–HFP-based gel electrolytes. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 1407–1416.
97. Kumar D., Hashmi S. A. Ionic liquid based sodium ion conducting gel polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 2010, vol. 181, pp. 416–423.
98. Kumar D., Suleman M., Hashmi S. A. Studies on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) based gel electrolyte nanocomposite for sodium–sulfur batteries. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 202, pp. 45–53.
99. Yang Y. Q., Chang Z., Li M. X., Wang X. W., Wu Y. P. A sodium ion conducting gel polymer electrolyte. *Solid State Ionics*, 2015, vol. 269, pp. 1–7.
100. Zhu Y., Yang Y., Fu L., Wu Y. A porous gel-type composite membrane reinforced by non-woven: promising polymer electrolyte with high performance for sodium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 224, pp. 405–411.
101. Vélez J. F., Álvarez L. V., del Río C., Heradón B., Mann E., Morales E. Imidazolium-based Mono and Dicationic Ionic Liquid Sodium Polymer Gel Electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 241, pp. 517–525.
102. Hashmi S. A., Bhat M. Y., Singh M. K., Sundaram N. T. K., Raghupathy B. P. C., Tanaka H. Ionic liquid-based sodium ion-conducting composite gel polymer electrolytes: effect of active and passive fillers. *J. Solid State Electrochem.*, 2016, vol. 20, pp. 2817–2826.
103. Kumar D., Hashmi S. A. Ion transport and ion–filler-polymer interaction in poly(methyl methacrylate)-based, sodium ion conducting, gel polymer electrolytes dispersed with silica nanoparticles. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 5101–5108.
104. Pandey G. P., Agrawal R. C., Hashmia S. A. Magnesium ion-conducting gel polymer electrolytes dispersed with nanosized magnesium oxide. *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, pp. 563–572.
105. Sharma J. P., Sekhon S. S. Nanodispersed polymer gel electrolytes: Conductivity modification with the addition of PMMA and fumed silica. *Solid State Ionics*, 2007, vol. 178, pp. 439–445.
106. Pandey G. P., Hashmi S. A., Agrawal R. C. Hot-press synthesized polyethylene oxide based proton conducting nanocomposite polymer electrolyte dispersed with SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, iss. 15–16, pp. 543–549.
107. Gao H., Guo B., Song J., Park K., Goodenough J. B. A Composite Gel–Polymer / Glass–Fiber Electrolyte for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, article no. 1402235.
108. Kim J. I., Choi Y., Chung K. Y., Park J. H. A Structurable Gel-Polymer Electrolyte for Sodium Ion Batteries. *Adv. Func. Mater.*, 2017, vol. 27, article no. 1701768.
109. Janakiraman S., Surendran A., Ghosh S., Anandhan S., Venimadhav A. Electroactive poly(vinylidene fluoride) fluoride separator for sodium ion battery with high coulombic efficiency. *Solid State Ionics*, 2016, vol. 292, pp. 130–135.
110. Pan Q., Li Z., Zhang W., Zeng D., Sun Y., Cheng H. Single ion conducting sodium ion batteries enabled by a sodium ion exchanged poly(bis(4-carbonyl benzene sulfonyl)imide-co-2,5-diaminobenzenesulfonic acid) polymer electrolyte. *Solid State Ionics*, 2017, vol. 300, pp. 60–66.
111. Mohd Noor S. A., Yoon H., Forsyth M., MacFarlane D. R. Gelled ionic liquid sodium ion conductors for sodium batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 169, pp. 376–381.
112. Xue Y., Li X., Quesnel D. J. Electrochemical and Mechanical Properties of Sodium-Ion Conducting Cross-Linked Polymer Gel Electrolyte. *Intern. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, pp. 10674–10686.
113. Xue Y., Quesnel D. J. Synthesis and electrochemical study of sodium ion transport polymer gel electrolytes. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, pp. 7504–7510.
114. Gao H. C., Zhou W. D., Park K., Goodenough J. B. A Sodium-Ion Battery with a Low-Cost Cross-Linked Gel-Polymer Electrolyte. *Adv. Energy Mater.*, 2016, vol. 6, article no. 1600467.
115. Noor M. M., Buraidah M. H., Careem M. A., Majid S. R., Arof A. K. An optimized poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)–NaI gel polymer electrolyte and its application in natural dye sensitized solar cells. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 121, pp. 159–167.

116. Sequeira C. A. C., Plancha M. J. C., Araujo L. P. S. Conductivity studies on solid polymer electrolytes. *J. Phys. IV France*, 1994, vol. 4, no. C1, pp. 17–35. DOI: 10.1051/jp4:1994102
117. Zhang J. J., Wen H. J., Yue L. P., Chai J. C., Ma J. Hu P., Ding G. L., Wang Q. F., Liu Z. H., Cui G. L. *In situ* Formation of Polysulfonamide Supported Poly(ethylene glycol) Divinyl Ether Based Polymer Electrolyte toward Monolithic Sodium Ion Batteries. *Small*, 2017, vol. 13, iss. 2, article no. 1601530.
118. Zhang H., Shen P. K. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cell. *Chem. Rev.*, 2012, vol. 112, pp. 2780–2832.
119. Tang Q., Shan Z., Wang L., Qin X., Zhu K., Tian J., Liu X. Nafion coated sulfur-carbon electrode for high performance lithium-sulfur batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 246, pp. 253–259.
120. Jin Z., Xie K., Hong X., Hu Z., Liu X. Application of lithiated Nafion ionomer film as functional separator for lithium sulfur cells. *J. Power Sources*, 2013, vol. 218, pp. 163–167.
121. Cai Z., Liu Y., Liu S., Li L., Zhang Y. High performance of lithium-ion polymer battery based on non-aqueous lithiated perfluorinated sulfonic ion-exchange membranes. *Energy Environ Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 5690–5693.
122. Liu Y., Cai Z., Tan L., Li L. Ion exchange membranes as electrolyte for high performance Li-ion batteries. *Energy Environ Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 9007–9013.
123. Liu Y., Tan L., Li L. Ion exchange membranes as electrolyte to improve high temperature capacity retention of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode lithium-ion batteries. *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, pp. 9858–9860.
124. Liang H., Qiu X., Zhang S., Zhu W., Chen L. Study of lithiated Nafion ionomer for lithium batteries. *J. Appl. Electrochem.*, 2004, vol. 34, pp. 1211–1214.
125. Cao C., Wang H., Liu W., Liao X., Li L. Nafion membranes as electrolyte and separator for sodium-ion battery. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, pp. 16110–16115.
126. Kreuer K.-D., Wohlfarth A., Araujo C. C., Fuchs A., Maier J. Single Alkaline-Ion (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) Conductors by Ion Exchange of Proton-Conducting Ionomers and Polyelectrolytes. *ChemPhysChem*, 2011, vol. 12, pp. 2558–2560.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Скундин Александр Мордухаевич** – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: 8(495) 95-214-38, e-mail: askundin@mail.ru

**Кулова Татьяна Львовна** – доктор химических наук, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: 8(495) 952-14-38, e-mail: tkulova@mail.ru