

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 3. С. 117–132

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 117–132

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-117-132>, EDN: НКУАМЈ

Обзор

УДК 544.6:621.355

## ТВЁРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ НАФИОНА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

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

*Национальный исследовательский университет «МЭИ»  
Россия, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14, стр. 1*

**Кулова Татьяна Львовна**, доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией, [tkulova@mail.ru](mailto:tkulova@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

**Скундин Александр Мордухаевич**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, [askundin@mail.ru](mailto:askundin@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

**Аннотация.** Использование твердых полимерных электролитов представляет новый и перспективный подход к повышению безопасности литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. В последнее десятилетие появился ряд публикаций по созданию электролитов с проводимостью по ионам лития и натрия на основе нафионоподобных полимеров. В настоящем обзоре анализируются различные методы их синтеза, их свойства, а также информация о лабораторных литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах с такими электролитами. Сделан вывод, что использование твердых полимерных электролитов на основе нафiona с проводимостью по ионам  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  открывает путь к созданию нового поколения литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. Принципиальным преимуществом твердополимерных электролитов на основе нафiona перед традиционными электролитами на основе полиэтиленоксида является достаточно высокое число переноса катионов, что обеспечивает резкое снижение концентрационной поляризации и, как следствие, повышение энергетической эффективности аккумуляторов.

**Ключевые слова:** твёрдый полимерный электролит, нафион, катионная проводимость, число переноса, литий-ионные аккумуляторы, натрий-ионные аккумуляторы, литий-серные аккумуляторы

**Для цитирования:** Кулова Т. Л., Скундин А. М. Твёрдые полимерные электролиты на основе нафiona для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 3. С. 117–132. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-117-132>, EDN: НКУАМЈ

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Review

### Nafion-based solid polymer electrolytes for lithium-ion and sodium-ion batteries

T. L. Kulova, A. M. Skundin<sup>✉</sup>

*National Research University “MPEI”  
14 build 1 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia*

**Tatiana L. Kulova**, [tkulova@mail.ru](mailto:tkulova@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

**Alexander M. Skundin**, [askundin@mail.ru](mailto:askundin@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

**Abstract.** The use of solid polymer electrolytes is a novel and promising approach for enhancing the safety of lithium-ion and sodium-ion batteries. A number of publications on manufacturing electrolytes with lithium-ion and sodium-ion conductivity based on Nafion-like polymers have appeared in recent decade. The present mini-review analyses various methods of the synthesis of such electrolytes and their properties, as well as the information on laboratory lithium-ion and sodium-ion batteries using such electrolytes. The conclusion is made that the use of Nafion-based solid polymer electrolytes with  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  cation conductivity opens the way to creation of a new generation of lithium-ion and sodium-ion batteries. The principal advantage of

Nafion-based solid polymer electrolytes over traditional PEO-based electrolytes is a fairly high cation transport number, which provides a sharp decrease in concentration polarization and, consequently, the increase in the energy efficiency of batteries.

**Keywords:** solid polymer electrolytes, Nafion, cation conductivity, transport number, lithium-ion batteries, sodium-ion batteries, lithium-sulfur batteries

**For citation:** Kulova T. L., Skundin A. M. Nafion-based solid polymer electrolytes for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 117–132 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-117-132>, EDN: НКУАМД

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Важную проблему литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов представляет безопасность при их производстве, эксплуатации и утилизации. Эта проблема, в частности, связана с использованием легковоспламеняющегося жидкого электролита, утечка которого может привести к возгоранию и взрыву. Эффективным решением такой проблемы является замена жидких электролитов на их твердые аналоги, в частности твердые полимерные электролиты (см., например, [1]). Помимо предотвращения утечки и возгорания электролита преимущества твердых полимерных электролитов заключаются также в том, что они подавляют образование дендритов на отрицательном электроде и в некоторых случаях имеют число переноса катионов, близкое к единице. Последнее обстоятельство особенно важно. Низкое число переноса катионов (0.2–0.5 для  $\text{Li}^+$ ) и, следовательно, высокое число переноса анионов, свойственное обычным двухионным полимерным электролитам, приводит к возникновению градиента концентрации вблизи отрицательного электрода и увеличению концентрационной поляризации [2–4].

В литературе можно найти ряд более или менее обстоятельных обзоров по твердым полимерным электролитам для литий- и натрий-ионных аккумуляторов [5–11].

История твердых полимерных электролитов в литиевых элементах восходит к началу 80-х годов прошлого века, т. е. задолго до появления литий-ионных аккумуляторов [12, 13]. Такие электролиты, представляющие собой растворы солей в по-

лимерных матрицах, являются своего рода лучшим компромиссом между истинно твердыми электролитами и обычными жидкими растворами. Наиболее известные и наиболее изученные истинно полимерные электролиты основаны на использовании полиэтиленоксида (ПЭО), который может иметь различную молекулярную массу и обладает привлекательными механическими свойствами. Обычно состав истинно полимерных электролитов характеризуется соотношением количества полярных групп в полимере (например, атомов кислорода в полимерной цепи ПЭО) к количеству катионов солей. Так, довольно популярный истинно полимерный электролит имеет состав  $(\text{PEO})_8\text{LiClO}_4$ . Другими примерами электролитов на основе ПЭО являются  $(\text{PEO})_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  и  $(\text{PEO})_3\text{NaClO}_4$ . Описано огромное разнообразие истинно  $\text{Li}^+$ -проводящих и  $\text{Na}^+$ -проводящих полимерных электролитов, содержащих такие матрицы, как полипропиленоксид, полидиметилсилоксан, полиметилметакрилат (ПММА), полиакрилонитрил (ПАН) и т. д., а также такие соли, как гексафторфосфаты, гексафторарсенаты, перхлораты, бис(фторсульфонил)имиды, бис(трифторметансульфонил)имиды, трифторметансульфонаты, бис(оксалато)бораты и т. д.

Ранние истинно твердые полимерные электролиты имели удельную ионную проводимость при комнатной температуре порядка  $10^{-6}$  См/см. Этого было явно недостаточно для практического применения в источниках тока. Кроме того, такие электролиты имели достаточно низкие числа пере-

носа катионов (иногда менее 0.5). Известно, что ионная проводимость полимерных электролитов зависит от структуры полимера (доли аморфной фазы), а также от концентрации соли. Было много попыток повысить проводимость за счет увеличения степени аморфизации (формирование разветвленной структуры, синтез линейных блок-сополимеров, легирование неорганическими частицами и т. п.) и повышения концентрации солей. Однако, несмотря на значительный прогресс в этом направлении (увеличение проводимости на два порядка), числа переноса катионов оставались слишком низкими.

Эффективным способом повышения как ионной проводимости, так и числа переноса катионов оказалась пластификация твердых полимерных электролитов жидкими низкомолекулярными растворителями (пластификаторами) [10]. Этот подход позволил объединить привлекательные механические свойства полимеров и способность обеспечивать быструю диффузию катионов, присутствующую жидкостям. Наиболее широко применяемыми пластификаторами являются апротонные растворители, имеющие карбонильные ( $C=O$ ), нитрильные ( $C\equiv N$ ), сульфонильные ( $S=O$ ) или эфирные ( $O$ ) группы, способные растворять необходимые количества солей. Наибольшее распространение получили различные циклические и линейные органические карбонаты, простые эфиры и сульфоксиды. Иногда роль пластификаторов выполняют сами жидкие электролиты. Часто в качестве пластификаторов используют смеси растворителей с низкой вязкостью и высокой диэлектрической проницаемостью. Типичными примерами таких пластификаторов являются следующие смеси: этиленкарбонат (ЭК) с диметоксиэтаном (ДМЭ); ЭК с пропиленкарбонатом (ПК); ЭК с тетрагидрофураном (ТГФ); ЭК с ДМЭ с диэтилкарбонатом (ДЭК).

Обычно гель-полимерные электролиты изготавливают путем пропитки полимерной матрицы солью щелочного металла и пластификатором. Наиболее популярными матрицами являются ПАН, ПММА,

сополимер поливинилидендифторида с гексафторпропиленом и поливинилхлорид. Литиевая и натриевая проводимость электролитов этого типа достигает более 1 мСм/см, что присуще коммерчески доступным жидким электролитам.

Важно, что гель-полимерные электролиты характеризуются сравнительно высокими числами переноса катионов – до 0.9 для электролитов на основе бескислородных полимерных матриц (например, ПАН и ПММА).

Введение низкомолекулярного пластификатора в гель-полимерные электролиты позволило сместить температурный диапазон в сторону отрицательных температур за счет увеличения подвижности ионов. Сейчас гель-полимерные электролиты обеспечивают работу так называемых литий-полимерных аккумуляторов, которые являются основными источниками питания портативной электроники. В то же время использование жидкой фазы приводит к снижению безопасности из-за испарения органических карбонатов и эфиров, а также вероятности образования дендритов. Поэтому следующим этапом совершенствования полимерных электролитов стал синтез полимерных электролитов на основе катионообменных мембран.

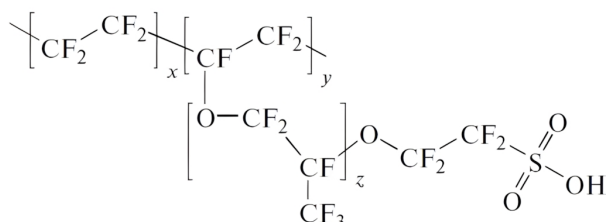
## ТВЁРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ НАФИОНА

Нафion является примером катионообменного электролита. Анионы в катионообменных электролитах ковалентно связаны с полимерной матрицей. В результате такие электролиты имеют число переноса катионов, близкое к единице.

Исторически нафionoподобные материалы разрабатывались и производятся компанией E. I. DuPont (США) [14, 15]. Эти материалы синтезированы путем сополимеризации сомономера перфторированного винилового эфира с тетрафторэтиленом. Первоначально мембраны Нафion предназначались исключительно для хлорной промышленности в качестве селективного мембран

ного сепаратора, затем основное внимание было обращено на их использование в топливных элементах [16–18].

Химическую структуру Нафiona в сульфированном варианте можно выразить следующей формулой:



Вкратце, сополимеры содержат углеродную цепь, длина которой зависит от суммы параметров  $x$  и  $y$ , и боковые цепи, размер которых определяется параметром  $z$ . Численные значения параметров могут различаться у разных производителей, и в общем  $x$  может лежать в диапазоне от 1.5 до 15,  $y$  может быть 0 или 1,  $z$  может быть от 1 до 5, но чаще всего  $z = 2$ . Ионообменные мембраны характеризуются эквивалентной массой, которая равна отношению массы сухого полимера к количеству молей функциональных групп, или обратной величине, называемой обменной емкостью. Понятно, что обменная емкость ионообменных мембран зависит от концентрации функциональных групп (здесь –  $\text{SO}_3\text{H}$ ). Общепринято, что оптимальными свойствами обладают полимеры с эквивалентной массой от 950 до 1100 г/моль. Они обладают одновременно высокой протонной проводимостью и удовлетворительными механическими свойствами.

Гибкость полимерной цепи, а также высокая обменная емкость обеспечивают достаточно высокую ионную проводимость, которая может превышать 10 мСм/см.

Отличительной особенностью мембран Нафion является их способность набухать при поглощении значительного количества воды. Эта особенность связана со специфическими гидрофобно-гидрофильными свойствами различных фрагментов нафiona. Перфторированные цепи гидрофобны, тогда как функциональные группы всегда гидро-

фильны. Действительно, функциональные сульфогруппы ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) обладают сильной склонностью к гидратации и поглощают воду из окружающей атмосферы или водных растворов, контактирующих с мембранами. Количество молекул воды на одну сульфогруппу ( $\lambda$ ) может достигать 16–18. При набухании мембран резко увеличиваются размеры пор и улучшаются условия для переноса ионов. Например, по данным [18], увеличение содержания воды с 6 до 34% приводит к увеличению размера пор с 2.5 до 4.7 нм. С увеличением водопоглощения и набухания (с увеличением  $\lambda$ ) увеличивается подвижность ионов водорода и, следовательно, ионная проводимость. По данным [19], зависимость протонной проводимости ( $\sigma$ ) от  $\lambda$  для Нафiona 117 при температуре 30°C практически линейна:

$$\sigma = a + b\lambda \text{ См/см.} \quad (1)$$

При фиксированном поглощении воды в мембране Нафion ее протонная проводимость увеличивается с ростом температуры, и в широком диапазоне температур эта зависимость подчиняется уравнению Аррениуса, причём энергия активации проводимости также увеличивается с увеличением  $\lambda$ .

#### ПРИМЕНЕНИЕ НАФИОНА В ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Использование нафiona в качестве матрицы для полимерного электролита с литиевой или натриевой проводимостью оказалось весьма успешным подходом. Такие полимеры содержат в боковой цепи функциональные группы  $-\text{SO}_3\text{Li}$  или  $-\text{SO}_3\text{Na}$  вместо  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Литированные формы нафiona были описаны ещё в 1991 г. [20], а применительно к использованию в литий-ионных аккумуляторах – только в 2012 г. [21–23].

Преимущества литированных или натрированных перфторированных сульфоионообменных мембран, пластифицированных неводным растворителем, связаны с рядом факторов. Во-первых, перфторированная основная цепь обеспечивает высокую

механическую и химическую стойкость. Во-вторых, поскольку анионы связаны с полимером, такие мембраны по существу являются униполярными проводниками и число переноса ионов  $\text{Li}^+$  или  $\text{Na}^+$  в них максимально близко к единице. В-третьих, нет необходимости вводить в пропиточный растворитель литиевую или натриевую соль, поскольку количество ионов щелочных металлов в боковой цепи достаточно для обеспечения ионной проводимости. К сожалению, мембраны, приготовленные из обычного протонированного нафiona методом простого ионного обмена с хлоридами лития или натрия, обладают ионной проводимостью, не превышающей  $0.1 \text{ мСм/см}$  [20, 24–26], что недостаточно для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Китайские исследователи [21] разработали следующую методику изготовления литированной мембраны Нафion. Исходный протонированный иономер растворяли в  $N,N$ -диметилформамиде в автоклаве при температуре  $230^\circ\text{C}$  с получением 5%-ного раствора. Затем этот раствор упаривали до концентрации 40% и выливали

на стеклянную пластинку. Пластику выдерживали в печи в течение 2 часов при температуре  $160^\circ\text{C}$ . Затем с пластины отделяли мембрану толщиной  $90 \pm 3 \text{ мкм}$ . После этого мембрану обрабатывали водным раствором  $\text{LiOH}$  при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. В отличие от мембран Нафion в протонной форме литированные мембраны чувствительны к влаге. Именно поэтому перед сборкой литий-ионных аккумуляторов такие мембраны тщательно обезвоживались молекулярными ситами, а затем хранились в перчаточном боксе с атмосферой аргона.

Ионная проводимость приготовленных таким образом мембран существенно зависела от природы пропитывающего растворителя и эквивалентной массы полимера. Чем ниже эквивалентный вес (т. е. выше обменная емкость), тем выше концентрация ионных центров на единицу веса полимера. При пропитке мембран эквивольменной смесью ПК с ЭК проводимость при комнатной температуре составила  $1.5$  и  $0.6 \text{ мСм/см}$  при эквивалентной массе  $847$  и  $1075 \text{ г/моль}$  соответственно. Температур-

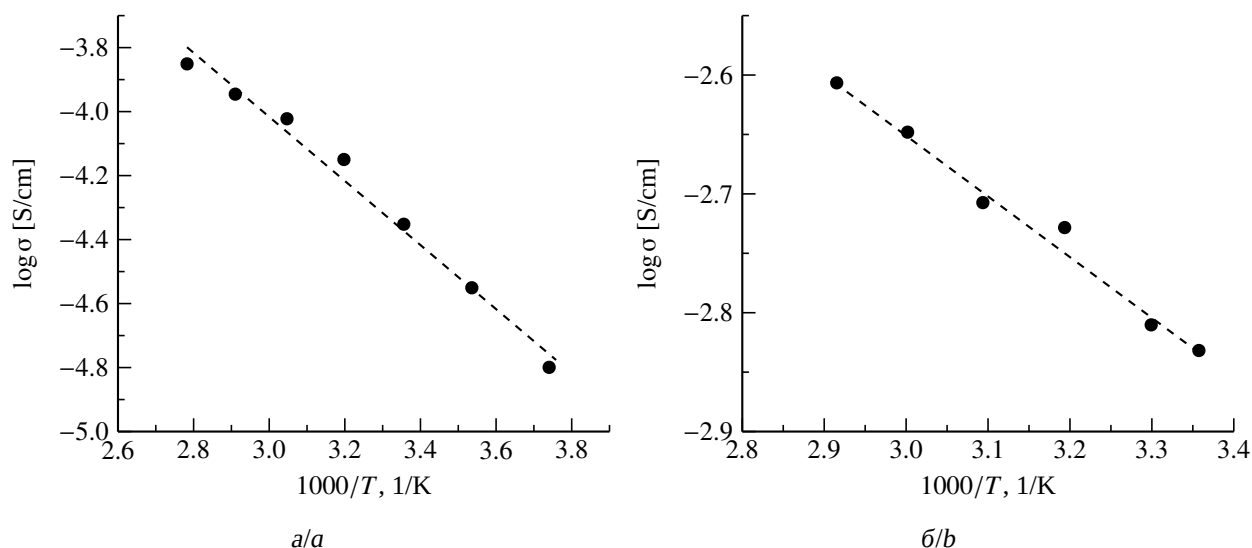


Рис. 1. Температурная зависимость ионной проводимости ( $\sigma$ ) мембран из литированного нафiona: *a* – мембрана, пластифицированная ПК (построено по данным [27]); *b* – мембрана, пластифицированная смесью ЭК–ПК (построено по данным [21])

Fig. 1. The temperature dependence of ion conductivity ( $\sigma$ ) of Li/Naf membranes: *a* – the membrane plasticized by PC (plotted according to data of [27]); *b* – the membrane plasticized in by EC-PC mixture (plotted according to data of [21])

ная зависимость проводимости подчиняется уравнению Аррениуса с энергией активации 10–20 кДж/моль в достаточно широком диапазоне температур от 25 до 80°C (рис. 1).

Здесь нелишне отметить, что высокое число переноса иона  $\text{Li}^+$  обеспечивает вполне приемлемые характеристики аккумуляторов даже при относительно скромных значениях ионной проводимости [2, 26–29].

Возможность использования мембран из литированного нафиона в качестве электролита в литий-ионных аккумуляторах была продемонстрирована в [21] на примере дисковых элементов с отрицательным электродом из металлического лития и положительным электродом на основе  $\text{LiFePO}_4$ . (Строго говоря, это был не литий-ионный, а так называемый литий-металлический аккумулятор. В истинно литий-ионном аккумуляторе используется интеркаляционный отрицательный электрод и такой аккумулятор не содержит металлического лития. Вышеупомянутое высокое число переноса катионов подавляет рост дендритов и, следовательно, обеспечивает длительную циклическую работу литий-металлических и натрий-металлических аккумуляторов.) В работе [2] лабораторные макеты аккумуляторов были испытаны в гальваностатическом циклировании при температурах от 25 до 80°C и режимах разряда от  $C/4$  до  $1.75 C$ . Макеты выдержали 100 циклов при токе  $C/2$  и температуре 80°C с небольшим снижением емкости. Таким образом, была продемонстрирована хорошая совместимость литированного нафиона как с металлическим литием, так и с активным материалом положительного электрода.

В настоящее время общепринятой является процедура изготовления мембран Нафион в литиевой форме, описанная, в частности в работе [30]. Коммерческую мембрану Нафион 117 в протонированной форме предварительно обрабатывают кипячением в 3%-ной перекиси водорода в течение 1 часа. Затем мембрану кипятят в 0.25 М серной кислоте в течение 1 часа, а затем трижды

очищают в кипящей деионизированной воде по 30 мин. После этого мембрану кипятят в 0.25 М растворе гидроксида лития в течение 1 часа, а затем еще раз трижды промывают в кипящей воде по 30 мин. Заключительный этап – сушка такой литированной мембраны N117 при температуре 120°C в вакууме в течение 6 суток. Затем сухую мембрану переносят в перчаточный бокс без контакта с воздухом для хранения и последующих манипуляций. В основном та же процедура применялась в работах российских исследователей [31–38]. Подобный метод ионообменного получения полимера с группой  $-\text{SO}_3\text{Li}$  использовался ранее в работах [39, 40], хотя в этих работах применялась гораздо более сложная методика приготовления самих мембран. Подробный анализ ионного обмена протонов на другие катионы, в том числе  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , можно найти в обзоре [41].

В то время как процедура ионообменного перевода нафиона в литиевую или натриевую форму более или менее унифицирована, выбор пластификатора остается относительно широким и еще не оптимизирован. В [21] в качестве пластификаторов были изучены индивидуальные растворители, а именно ПК и ДЭК, а также эквиобъемные смеси ПК с ЭК и ЭК с ДЭК и показано, что природа пластификатора существенно влияет на удельную ионную проводимость мембран. Удельная проводимость увеличивалась в ряду ДЭК < ПК < ЭК-ДЭК < ПК-ЭК. В аналогичном исследовании [33] получена следующая последовательность пластификаторов по влиянию на ионную проводимость литированной мембраны Нафион: диметилкарбонат (ДМК) < ДЭК < ДМЭ < ЭК-ДМК-ДЭК < ПК < ЭК-ПК < ЭК < ДМЭ. В [34] пластификатор имел состав ЭК-ДМА-N,N-диметилацетамид (ДМАА) (1 : 1 : 1). ДМАА обладает высокой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 37.8$ ) и низкой вязкостью ( $\eta = 1.96$  мПа·с), что благоприятно влияет на ионную проводимость. В работе [35] были исследованы мембраны, пластифицированные бинарными и тройными сме-

сями высококипящих растворителей: ЭК, сульфолана (СЛ) и диглима (ДГ). Такие пластификаторы, в частности ЭК-ДГ (1:4) и ЭК:СЛ (3:2), позволили существенно расширить диапазон рабочих температур устройств с этими мембранами. Пластификатор ЭК:СЛ изучался также в работах [36, 37, 42]. Возможность использования диметилсульфоксида в качестве пластификатора рассматривалась в работе [38].

Ионную проводимость литированных мембран Нафион можно повысить стандартным подходом, а именно введением некоторого количества наночастиц кремнезема [43].

Помимо [21] в ряде других источников описаны лабораторные литий- и натриево-металлические аккумуляторы с различными положительными электродами. Так, в опубликованной задолго до [21] работе [39] речь шла об электрохимической системе Li/Nafion112/LiCoO<sub>2</sub>. Данная работа продемонстрировала отличные характеристики электрода на основе LiCoO<sub>2</sub> при контакте с литированным нафионом, но достаточно быстрое снижение емкости всего аккумулятора из-за несовершенства электролита. Об испытаниях лабораторных ячеек с электродами на основе LiFePO<sub>4</sub> сообщалось также в работах [23, 44, 45]. В работе [46] описан аккумулятор с электрохимической системой Li/литированный нафион/LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (NCA). Этот аккумулятор был испытан в режиме C/2, и за 400 циклов заряда и разряда потеря емкости составила менее 6%, а кулоновский КПД остался близким к единице. Лабораторная аккумуляторная ячейка с положительным электродом на основе LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> описана в [22]. Ячейка была испытана в диапазоне температур от 25 до 60°C в режимах от C/2 до 5 C. В статье [47] рассматриваются перезаряжаемые ячейки электрохимической системы Na/натрированный нафион/Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub>, а в [48] описываются аналогичные ячейки с электрохимической системой Na/натрированный нафион/NaMnO<sub>2</sub>. Наконец, в [49]

описан лабораторный макет аккумулятора с электрохимической системой Na/натрированный нафион/Na<sub>3</sub>V<sub>1.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Мембрану в данном случае пластифицировали смесью ЭК-ПК-ДМА-ТГФ. На рис. 2 показаны типичные кривые заряда-разряда этого макета.

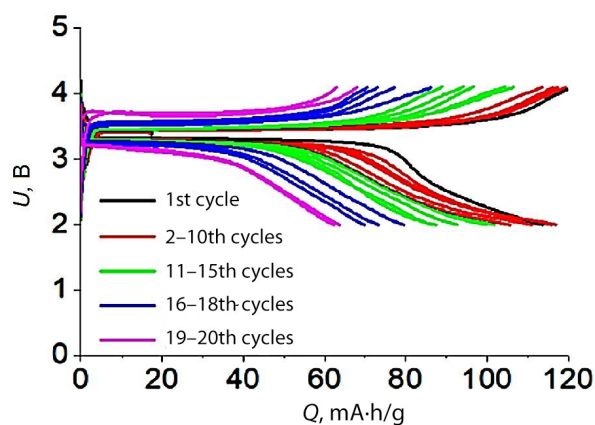


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые для элемента Na/натрированный Nafion/Na<sub>3</sub>V<sub>1.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в режиме C/10. Удельная емкость рассчитана на массу Na<sub>3</sub>V<sub>1.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ([48], журнал в открытом доступе) (цвет онлайн)

Fig. 2. Charge-discharge curves for Na/sodiated Nafion/Na<sub>3</sub>V<sub>1.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cell at the rate of 0.1 C. The specific capacity is calculated on the mass of Na<sub>3</sub>V<sub>1.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ([48], open access journal) (color online)

В аккумуляторах с жидким электролитом этот электролит пропитывает поровое пространство электродов. В литий-металлических аккумуляторах принято вводить литированный нафион непосредственно в активную массу положительного электрода. Стоит отметить, что литированный нафион в этом случае также играет роль связующего [50, 51].

Способность литированного нафiona подавлять образование дендритов на литии была остроумно использована авторами работы [52]. В данной работе предлагается нанести покрытие из литированного нафiona на сторону обычного сепаратора Селгард, контактирующую с металлическим литием. Таким образом создается своего рода искусственная фаза твердого электролита (SEI). Покрытие из литированного нафiona наносилось ультразвуковым напылени-

ем из раствора, содержащего добавку N,N-диметилформамида (ДМФА) для улучшения смачиваемости сепаратора. Близкие результаты доложены также в работах [53, 54].

В то же время в работе [55] ещё в 2015 г. предлагался тонкий (толщиной 2-3 мкм) слой нафiona в качестве слоя функционального покрытия на металлическом литиевом электроде в ячейках с традиционными жидкими электролитами, например 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси ЭК-ДЭК (1:1). Отличные защитные свойства такого покрытия были продемонстрированы на симметричных Li/Li-ячейках, а также на лабораторных макетах аккумуляторов с электрохимической системой Li/1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК-ДЭК/LiCoO<sub>2</sub>. Такие макеты стабильно работали до 360 циклов. Симметричные Li/Li-ячейки позволяют очень наглядно показать защитные свойства покрытий. При циклировании симметричных ячеек с заданной плотностью тока напряжение на ячейке сохраняется неограниченно долго, если отсутствует дендритообразование. Если образуются дендриты, покрывающиеся мгновенно пассивным слоем (явление инкапсулирования), то напряжение на ячейке растёт. (В случаях прораствания дендритов до противоположного электрода наступает короткое замыкание.) На рис. 3 показаны результаты циклирования симметричных ячеек с незащищёнными литиевыми электродами и с электродами, на которые нанесён литированный нафion.

Схожее покрытие из литированного нафiona описано в [56].

Истинно литий-ионный аккумулятор с обоими электродами на основе соединений внедрения рассмотрен в [57]. Этот аккумулятор был основан на хорошо изученной электрохимической системе Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiFePO<sub>4</sub>. В качестве электролита была использована нафionовая мембрана в литиевой форме, пластифицированная пропиленкарбонатом. Тот же иономер использовался в качестве связующего в активных массах электродов. Аккумулятор был изготовлен в виде двухэлектродного плоского элемента с площадью активной

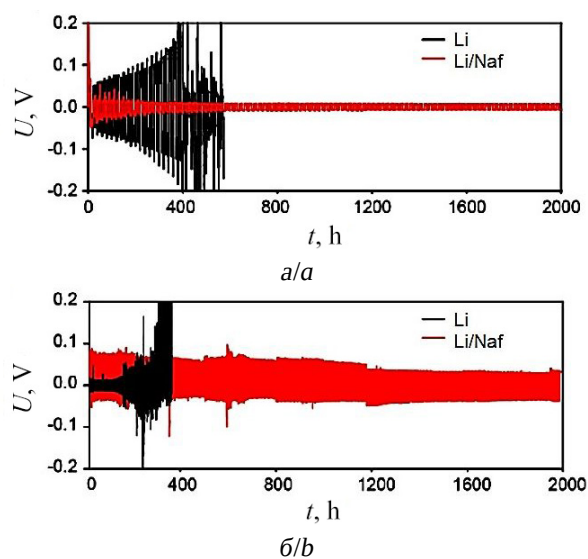


Рис. 3. Результаты гальваностатического циклирования симметричных ячеек с обычными литиевыми электродами (Li) и электродами с покрытием из литированного нафiona (Li/Naf): *a* – плотность тока 0.75 мА/см<sup>2</sup>, длительность полуцикла 10 часов, *б* – плотность тока 10 мА/см<sup>2</sup>, длительность полуцикла 4 часа ([55], журнал в открытом доступе) (цвет онлайн)

Fig. 3. The results of galvanostatic cycling of the symmetric cells with lithium electrodes (Li) and the electrodes coated with lithiated Nafion (Li/Naf): *a* – the current density of 0.75 mA/cm<sup>2</sup>, the half-cycle being 10 h, *b* – the current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, the half-cycle being 4 h ([55], open access journal) (color online)

поверхности 2.25 см<sup>2</sup>. Активная масса обоих электродов содержала 80% активного материала (титанат лития или феррофосфат лития), 10% связующего и 10% проводящей добавки (ацетиленовая сажа Super P). Токоотводы положительного и отрицательного электродов были изготовлены, соответственно, из алюминиевой и медной фольги. Количество активных материалов для обоих электродов составляло около 5 мг/см<sup>2</sup>. На рис. 4 показаны типичные кривые заряда-разряда этого аккумулятора.

Технология изготовления мембран Нафion в натриевой форме в целом отличается от технологии изготовления мембран в литиевой форме только стадией ионного обмена. Статья [47] была первой публикацией, описывающей мембраны из натрированного Нафiona. Здесь ионный



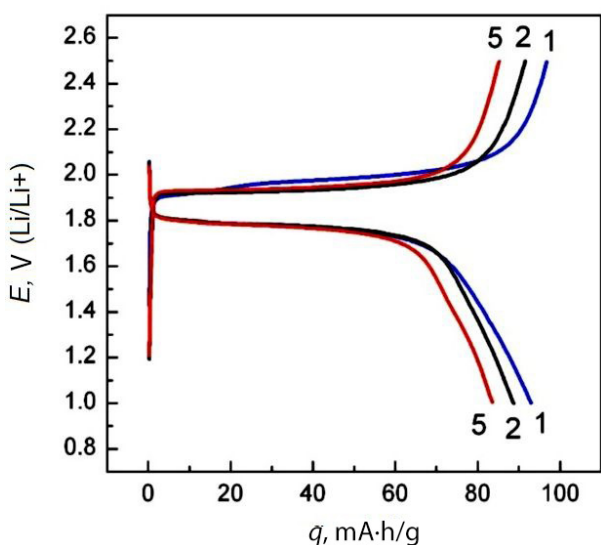


Рис. 4. Зарядные и разрядные кривые макета аккумулятора электрохимической системы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$  с электролитом на основе литированного нафiona в режиме C/10. Показаны кривые 1-, 2- и 5-го циклов. Удельная ёмкость рассчитана на массу  $\text{LiFePO}_4$  ([57], журнал в открытом доступе) (цвет онлайн)

Fig. 4. Charge-discharge curves for  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$  battery prototype with Li/Naf-based electrolyte at the rate of 0.1C. The curves for the 1st, 2nd and 5th cycles are shown. The specific capacity is calculated on the mass of  $\text{LiFePO}_4$  ([57], open access journal) (color online)

обмен проводился в водном растворе NaOH с концентрацией 40 г/л при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. Мембрану пластифицировали смесью ПК-ЭК (1 : 1). Подобно тому, как проводимость протонированного нафiona зависит от степени его набухания в воде ( $\lambda$ ), проводимость мембран в натриевой форме зависит от количества пластификатора. Так, по данным [47], ионная проводимость мембран Нафion в натриевой форме при комнатной температуре с  $\lambda = 5.0, 8.3$  и  $12.8$  составила  $5.21 \cdot 10^{-5}, 9.18 \cdot 10^{-4}$  и  $3.52 \cdot 10^{-4}$  См/см соответственно. На рис. 5, а показана температурная зависимость ионной проводимости такой мембраны с  $\lambda = 12.8$ . Видно, что эта зависимость подчиняется закону Аррениуса с энергией активации  $26.3$  кДж/моль. Для сравнения аналогичная зависимость для мембраны с  $\lambda = 6.32$  представлена на рис. 5, б.

Авторы работы [58] проводили ионный обмен в 2 М водном растворе NaCl при постоянном перемешивании. Промытую мембрану в натриевой форме выдерживали 6 ч в метаноле при температуре  $60^\circ\text{C}$  и сно-

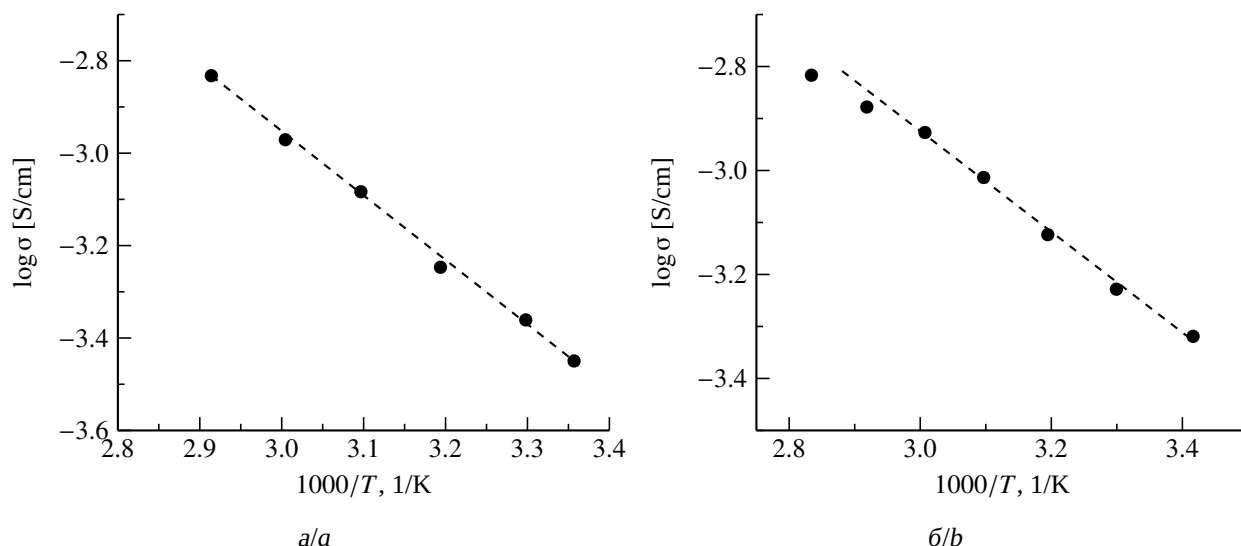


Рис. 5. Температурная зависимость ионной проводимости ( $\sigma$ ) мембран из натрированного нафiona: а – мембрана, пластифицированная смесью ЭК-ПК (1 : 1) с  $\lambda = 12.8$  (построено по данным [47]); б – мембрана, пластифицированная смесью ЭК-ПК (2.5 : 1) с  $\lambda = 6.23$  (построено по данным [48])

Fig. 5. The temperature dependence of ion conductivity ( $\sigma$ ) of Nafion-Na membranes: а – the membrane plasticized by EC : PC (1 : 1) mixture with  $\lambda = 12.8$  (plotted according to data of [47]); б – the membrane plasticized by EC : PC (2.5 : 1) mixture with  $\lambda = 6.23$  (plotted according to data of [48])

ва сушили под вакуумом. Такая обработка метанолом обеспечивала заметное расширение пор мембраны, что способствовало последующей пропитке пластификаторами. В качестве пластификаторов исследованы следующие смеси апротонных растворителей, содержащие равные объемы компонентов: ЭК-ДМА, ЭК-ПК, ЭК-ТГФ, ЭК-ДЭК-ДМА, ПК-ДМА-ТГФ и ЭК-ПК-ТГФ-ДМА. Здесь также была обнаружена определенная корреляция между значениями  $\lambda$  и ионной проводимостью. Самые высокие значения  $\lambda$  и, соответственно, самая высокая проводимость были зарегистрированы для растворителей, содержащих ДМА. Для мембран, пластифицированных ПК-ДМА-ТГФ, Аррениусовская температурная зависимость проводимости выполнялась в самом широком диапазоне температур от  $-20$  до  $+70^\circ\text{C}$ . Энергия активации проводимости в этом случае составила  $21$  кДж/моль. Для остальных мембран температурная зависимость Аррениуса выполнялась только при относительно высоких температурах. Понижение температуры привело к появлению точек излома на графиках Аррениуса с сильным увеличением энергии активации. Это явление авторы объясняют некоторой возможностью фазовых переходов в исследованном диапазоне температур.

#### ПРИМЕНЕНИЕ НАФИОНА В ЛИТИЙ-СЕРНЫХ, НАТРИЙ-СЕРНЫХ И ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Уже упоминалось, что использование мембраны Нафион в литиевой или натриевой форме обеспечивает подавление образования дендритов при катодном осаждении. Данный факт был подтвержден специальными экспериментами с симметричными Li/Li-ячейками [27, 34]. Эта особенность открывает возможность развития других аккумуляторов с отрицательными электродами из щелочных металлов, в частности аккумуляторов Li-S, Na-S и Li-O<sub>2</sub>.

Первое упоминание о применении литированной пленки Нафион в качестве функционального сепаратора для литий-

серных элементов относится к 2012 году [59]. При этом мембрану из литированного нафиона пропитывали раствором  $1.0$  М LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в смеси диоксолана и ДМЭ (1 : 2 по массе). Именно такой твердый полимерный электролит используется в других Li-S аккумуляторах. Как известно, основная проблема, сдерживающая разработку Li-S аккумуляторов, связана с явлением челночного переноса полисульфидов. Авторы [59] показали, что мембрана на основе литированного нафиона подавляет перенос полисульфидов и с успехом может использоваться в качестве твердого электролита в Li-S аккумуляторах.

Несколько позже авторы работы [60] предложили Li-S аккумулятор, в котором сепаратор Селгард был покрыт с одной стороны литированным нафионом. Показано, что даже  $0.25$  мг/см<sup>2</sup> литированного нафиона достаточно для обеспечения стабильного циклирования аккумулятора. По сути этот подход близок к описанному значительно позже в уже упоминавшейся работе [52]. Одновременно идея нанесения нафионового покрытия на сепаратор Селгард была реализована в работе [61]. Авторы [61] отмечают, что в этом случае ионно-селективная мембрана играет роль электростатического экрана для полисульфид-анионов. Близкие результаты были получены в [62]. В работе [63] описан макет литий-серного аккумулятора, в котором стандартный полиэтиленовый сепаратор покрыт тонким ( $2$  мкм) слоем керамики Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> со структурой граната, поры которой заполнены литированным нафионом.

В работе [64] предлагается наносить покрытие из литированного нафиона толщиной  $10$  мкм непосредственно на положительный электрод литий-серного аккумулятора. Близкое решение описано в [65]. Здесь слой нафиона покрывает поверхность и края катода. В [66] литированный нафион использовался и как связующее (внутри серного катода), и как покрытие поверхности катода. Катод, состоящий из наноконпо-

зитов серы с функционализированными листами графена, где каждая отдельная частица покрыта литированным нафionом, описан в [67].

В то же время в работе [68] предлагалось наносить защитную пленку на поверхность литиевого анода. Для этого определенное количество порошка  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  диспергировали в разбавленном растворе литированного нафiona в N-метил-2-пирролидоне, затем эту дисперсию наносили по каплям на поверхность лития и сушили при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Такая защитная пленка подавляет образование дендритов и сильно уменьшает челночный перенос полисульфидов. В работе [69] описан оригинальный двухслойный искусственный пассивный слой (SEI) на поверхности лития. Для нанесения такого SEI литиевый анод сначала обрабатывают раствором  $\text{Li}_2\text{S}_8$  и  $\text{SiCl}_4$  в тетрагидрофуране. После высыхания этого внутреннего неорганического слоя на поверхность анода наносили раствор литированного нафiona в N-метил-2-пирролидоне и сушили с образованием внешнего органического слоя. Такой искусственный SEI существенно повышает стабильность металлического литиевого анода за счет подавления роста дендритов внутренним слоем и челночного переноса полисульфидов внешним слоем. Различные другие варианты SEI предлагаются в [70].

В работах [71–73], так же, как и в [59], предлагается использовать мембрану из литированного нафiona просто в качестве электролита в литий-серных аккумуляторах.

В [74] предлагаются мембраны из композитов литированного нафiona и литированного аквивиона (аквивион – аналог нафiona с короткой боковой цепью). Авторы [74] утверждают, что такие композиты проявляют некоторый синергетический эффект, обеспечивая более высокую ионную проводимость, чем отдельные компоненты, и лучшее циклирование литий-серного аккумулятора.

Усовершенствованию литий-серных аккумуляторов с использованием литированного нафiona посвящены также работы [75, 76].

Достаточно подробный обзор многофункциональных сепараторных материалов, в том числе на основе нафiona, для литий-серных аккумуляторов можно найти в [77].

Литературные данные по натрий-серным аккумуляторам с мембранами на основе нафiona немногочисленны. Первые лабораторные прототипы натрий-серных аккумуляторов, работающие при комнатной температуре, были описаны в работе [78]. Эти прототипы содержали положительные электроды из композитов серы с углеродом и стандартные пористые полипропиленовые сепараторы с нафionовым покрытием. Покрытие наносилось путем распыления дисперсии нафiona в спирто-водной смеси с последующей сушкой и натрированием. Для этого мембрану с покрытием нафion выдерживали в 1 М NaOH при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 14 часов.

В работах [79, 80] использовалась мембрана из натрированного нафiona с покрытием из активированных углеродных нановолокон (АУ-УНВ). Натрирование коммерческих мембран нафion проводили путем замачивания в жидком электролите (1.5 М  $\text{NaClO}_4$  + 0.2 М  $\text{NaNO}_3$  в тетраглиме) в течение 7 суток. Затем на эту мембрану наносили слой суспензии АУ-УНВ в тетраглиме толщиной 30 мкм. УНВ активировались углекислым газом, и такая обработка привела к увеличению площади удельной поверхности с 40 до  $700 \text{ м}^2/\text{г}$ . Показано, что использование мембраны из натрированного нафiona с покрытием АУ-УНВ существенно подавляет челночный перенос полисульфидов натрия и повышает циклический ресурс натрий-серного аккумулятора.

Как известно, основные проблемы при разработке литий-кислородных аккумуляторов связаны с образованием дендритов на литии и недостаточной обратимостью

кислородного электрода. Были неоднократные попытки решить обе эти проблемы путем использования полупроницаемых мембран или создания «искусственного SEI» на поверхности лития [81]. Недавно появилось несколько работ, посвященных использованию мембран на основе нафiona в таких аккумуляторах [82–85].

В работе [81] рассматривалась литированная мембрана Нафion, пластифицированная диметилсульфоксидом. Такая мембрана имеет высокое число переноса  $\text{Li}^+$  (0.84) и проводимость по  $\text{Li}^+$  2.08 мСм/см при комнатной температуре, что сравнимо с проводимостью жидких электролитов. При контакте этой мембраны с металлическим литием образуются стабильные SEI, обогащенные LiF. Эти SEI подавляют рост дендритов и обеспечивают длительное циклирование литиевого отрицательного электрода. Лабораторные прототипы литий-кислородного аккумулятора продемонстрировали разрядную емкость около 9508 мА·ч/г при токе 200 мА/г и отличную способность к форсированным разрядам. Более того, такие аккумуляторы обладали достаточно низкой необратимой емкостью на первом цикле.

В работе [82] для подавления челночного переноса окислительно-восстановительного медиатора (в частности,  $\text{I}_3^-$ ) был использован полиэтиленовый сепаратор селгард с односторонним покрытием из литированного нафiona. (Медиатор вводился в литий-кислородный аккумулятор для улучшения циклируемости положительных электродов.) Аналогичный подход был применен в [84], но в этом случае вместо селгарда использовался полиэфирсульфоновый сепаратор, легированный наночастицами оксида алюминия и поливинилпирролидоном.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование твердых полимерных электролитов на основе нафiona с проводимостью по катионам  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  от-

крывает путь к созданию нового поколения литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. Переход от полимерных электролитов на основе ПЭО-подобных полимеров к электролитам на основе Нафiona дает существенные преимущества. Даже замена обычного жидкого электролита на твердый полимерный электролит повышает пожаровзрывобезопасность литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов как за счет исключения утечки горючих растворителей, так и за счет подавления образования дендритов на отрицательном электроде. Последнее обстоятельство позволяет не только повысить безопасность традиционных литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов с интеркаляционным отрицательным электродом, но и вернуться к идее использования металлических лития и натрия в качестве активного материала отрицательного электрода (иными словами, для реанимации литий-металлических аккумуляторов). Принципиальным преимуществом твердополимерных электролитов на основе нафiona перед традиционными электролитами на основе ПЭО является достаточно высокое число переноса катионов (иногда близкое к единице), что обеспечивает резкое снижение концентрационной поляризации и, как следствие, повышение энергетической эффективности аккумуляторов. Важно, что перевод коммерческих мембран нафion с протонной проводимостью в мембраны с проводимостью по ионам  $\text{Li}^+$  или  $\text{Na}^+$  может проводиться с помощью простых операций ионного обмена, при этом не технологические проблемы не возникают.

Публикации, касающиеся использования мембран нафion в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах, относятся в основном к последним десятилетиям, и их количество увеличивается с каждым годом. Можно предположить, что в ближайшем будущем мы станем свидетелями резкого расширения исследований в этом направлении.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. 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. <https://doi.org/10.1149/2.0191514jes>
2. Doyle M., Fuller T. F., Newman J. The importance of the lithium ion transference number in lithium/polymer cells. *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, pp. 2073–2081. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85091-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85091-7)
3. Kwon H., Baek J., Kim H. Building lithium metal batteries under lean electrolyte conditions: Challenges and progress. *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 55, pp. 708–726. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.12.016>
4. Woo S., Hwang E., Kang H., Lee H., Lee J., Kim H., Jeong G., Yoo D., Lee J., Kim S., Yu J., Choi J. W. High transference number enabled by sulfated zirconia superacid for lithium metal batteries with carbonate electrolytes. *Energy Environ. Sci.*, 2021, vol. 14, pp. 1420–1428. <https://doi.org/10.1039/d0ee03967e>
5. Quartarone E., Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, pp. 2525–2540. <https://doi.org/10.1039/c0cs00081g>
6. Zhang H., Li C., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L. M., Armand M., Zhou Z. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: Advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, vol. 46, pp. 797–815. <https://doi.org/10.1039/C6CS00491A>
7. Zhang Q., Liu K., Ding F., Liu X. Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries. *Nano Res.*, 2017, vol. 10, pp. 4139–4174. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1763-4>
8. Aziz S. B., Woo T. J., Kadir M. F. Z., Ahmed H. M. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models. *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, 2018, vol. 3, pp. 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.01.002>
9. Mauger A., Julien C. M., Paoletta A., Armand M., Zaghbi, K. Building Better Batteries in the Solid State: A Review. *Materials*, 2019, vol. 12, article no. 3892. <https://doi.org/10.3390/ma12233892>
10. Deng K., Zeng Q., Wang D., Liu Z., Qiu Z., Zhang Y., Xiao M., Meng Y. Single-ion conducting gel polymer electrolytes: Design, preparation and application. *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, pp. 1557–1577. <https://doi.org/10.1039/C9TA11178F>
11. Voropaeva D. Yu., Novikova S. A., Yaroslavtsev A. B. Polymer electrolytes for metal-ion batteries. *Russ. Chem. Rev.*, 2020, vol. 89, pp. 1132–1155. <https://doi.org/10.1070/RCR4956>
12. Armand M. Polymer solid electrolytes – an overview. *Solid State Ionics*, 1983, vol. 9–10, pp. 745–754. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90083-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90083-8)
13. Hooper A., North J. M. The fabrication and performance of all solid state polymer-based rechargeable lithium cells. *Solid State Ionics*, 1983, vol. 9–10, pp. 1161–1166. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90146-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90146-7)
14. Conolly D. J., Gresham W. F. *US Fluorocarbon vinyl ether polymers*, US Patent No. 3282875. November 01, 1966.
15. Mauritz K. A., Moore R. B. State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, pp. 4535–4585. <https://doi.org/10.1021/cr0207123>
16. Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *J. Membr. Sci.*, 2005, vol. 263, pp. 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.002>
17. Zhang H., Shen P. K. Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Chem. Rev.*, 2012, vol. 112, pp. 2780–2832. <https://doi.org/10.1021/cr200035s>
18. Yaroslavtsev A. B. Perfluorinated ion-exchange membranes. *Polym. Sci. Ser. A*, 2013, vol. 55, pp. 674–698. <https://doi.org/10.1134/S0965545X13110060>
19. Zawodzinski T. A. Jr., Derouin C., Radzinski S., Sherman R. J., Smith V. T., Springer T. E., Gottesfeld S. Water Uptake by and Transport Through Nafion 117 Membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 140, pp. 1041–1047. <https://doi.org/10.1149/1.2056194>
20. Aldebert P., Guglielmi M., Pineri M. Ionic Conductivity of Bulk, Gels and Solutions of Perfluorinated Ionomer Membranes. *Polym. J.*, 1991, vol. 23, pp. 399–406. <https://doi.org/10.1295/polymj.23.399>
21. 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. <https://doi.org/10.1039/C2EE22753C>
22. 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. <https://doi.org/10.1039/C2CC34529C>
23. 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. <https://doi.org/10.1039/c1ee02708e>
24. Doyle M., Lewittes M. E., Roelofs M. G., Perusich S. A., Lowrey R. E. Relationship between ionic conductivity of perfluorinated ionomeric membranes and nonaqueous solvent properties. *J. Membr. Sci.*, 2001, vol. 184, pp. 257–273. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00642-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00642-6)
25. Doyle M., Lewittes M. E., Roelofs M. G., Perusich S. A. Ionic Conductivity of Nonaqueous Solvent-Swollen Ionomer Membranes Based on Fluorosulfonate,

- Fluorocarboxylate, Sulfonate Fixed Ion Groups. *J. Phys. Chem. B*, 2001, vol. 105, pp. 9387–9394. <https://doi.org/10.1021/jp0038308>
26. Sachan S., Ray C. A., Perusich S. A. Lithium Ion Transport Through Nonaqueous Perfluoroionomeric Membranes. *Polim. Eng. Sci.*, 2002, vol. 42, pp. 1469–1480. <https://doi.org/10.1002/pen.11044>
27. Lu Y., Tikekar M., Mohanty R., Hendrickson K., Ma L., Archer L. A. Stable Cycling of Lithium Metal Batteries Using High Transference Number Electrolytes. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, article no. 1402073. <https://doi.org/10.1002/aenm.201402073>
28. Thomas K. E., Sloop S. E., Kerr J. B., Newman J. Comparison of lithium-polymer cell performance with unity and nonunity transference numbers. *J. Power Sources*, 2000, vol. 89, pp. 132–138. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00420-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00420-1)
29. Diederichsen K. M., McShane E. J., McCloskey B. D. Promising Routes to a High Li<sup>+</sup> Transference Number Electrolyte for Lithium Ion Batteries. *ACS Energy Lett.*, 2017, vol. 2, pp. 2563–2575. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.7b00792>
30. Su L., Darling R. M., Gallagher K. G., Xie W., Thelen J. L., Badel A. F., Barton J. L., Cheng K. J., Balsara N. P., Moore J. S., Brushett F. R. An Investigation of the Ionic Conductivity and Species Crossover of Lithiated Nafion 117 in Nonaqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, pp. A5253–A5262. <https://doi.org/10.1149/2.03211601jes>
31. Sanginov E. A., Evshchik E. Yu., Kayumov R. R., Dobrovolskii Yu. A. Lithium-Ion Conductivity of the Nafion Membrane Swollen in Organic Solvents. *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, pp. 986–990. <https://doi.org/10.1134/s1023193515100122>
32. Sanginov E. A., Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Lesnichaya V. A., Karelin A. I., Dobrovolsky Y. A. Study of the transport of alkali metal ions in a nonaqueous polymer electrolyte based on Nafion. *Solid State Ionics*, 2017, vol. 300, pp. 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.017>
33. Voropaeva D. Yu., Novikova S. A., Kulova T. L., Yaroslavtsev A. B. Conductivity of Nafion-117 membranes intercalated by polar aprotic solvents. *Ionics*, 2018, vol. 24, pp. 1685–1692. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2333-1>
34. Voropaeva D. Yu., Yaroslavtsev A. B. Polymer Electrolyte for Lithium Metal Batteries Based on Nafion and N,N-Dimethylacetamide. *Membr. Membr. Technol.*, 2022, vol. 4, pp. 276–279. <https://doi.org/10.1134/S2517751622040102>
35. Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Evshchik E. Yu., Sanginov E. A., Popov N. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Yu. A. Conductivity of Lithium-Conducting Nafion Membranes Plasticized by Binary and Ternary Mixtures in the Sulfolane–Ethylene Carbonate–Diglyme System. *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, pp. 911–920. <https://doi.org/10.1134/S1023193521060045>
36. Istomina A. S., Yaroslavtseva T. V., Reznitskikh O. G., Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Sanginov E. A., Dobrovolsky Y. A., Bushkova O. V. Li-Nafion Membrane Plasticised with Ethylene Carbonate/Sulfolane: Influence of Mixing Temperature on the Physicochemical Properties. *Polymers*, 2021, vol. 13, article no. 1150. <https://doi.org/10.3390/polym13071150>
37. Sanginov E. A., Borisevich S. S., Kayumov R. R., Istomina A. S., Evshchik E. Yu., Reznitskikh O. G., Yaroslavtseva T. V., Melnikova T. I., Dobrovolsky Yu. A., Bushkova O. V. Lithiated Nafion plasticised by a mixture of ethylene carbonate and sulfolane. *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 373, article no. 137914. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137914>
38. Karelin A. I., Kayumov R. R., Sanginov E. A., Dobrovolsky Yu. A. Structure of Lithium Ion-Conducting Polymer Membranes Based on Nafion Plasticized with Dimethylsulfoxide. *Pet. Chem.*, 2016, vol. 56, pp. 1020–1026. <https://doi.org/10.1134/S0965544116110074>
39. Liang H. Y., Qiu X. P., Zhang S. C., Zhu W. T., Chen L. Q. Study of lithiated Nafion ionomer for lithium batteries. *J. Appl. Electrochem.*, 2004, vol. 34, pp. 1211–1214. <https://doi.org/10.1007/s10800-004-1767-0>
40. Navarrini W., Scrosati B., Panero S., Ghielmi A., Sanguineti A., Geniram G. Lithiated short side chain perfluorinated sulfonic ionomeric membranes: Water content and conductivity. *J. Power Sources*, 2008, vol. 178, pp. 783–788. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.110>
41. Kusoglu A., Weber A. Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, pp. 987–1104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
42. Krupina A. A., Kayumov R. R., Nechaev G. V., Lapshin A. N., Shmygleva L. V. Polymer Electrolytes Based on Na-Nafion Plasticized by Binary Mixture of Ethylene Carbonate and Sulfolane. *Membranes*, 2022, vol. 12, article no. 840. <https://doi.org/10.3390/membranes12090840>
43. Wang M., Zhao F., Dong S. A Single Ionic Conductor Based on Nafion and Its Electrochemical Properties Used As Lithium Polymer Electrolyte. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, pp. 1365–1370. <https://doi.org/10.1021/jp036661a>
44. Li S., Huang J., Cui Y., Liu S., Chen Z., Huang W., Li C., Liu R., Fu R., Wu D. A robust all-organic protective layer towards ultrahigh-rate and large-capacity Li metal anodes. *Nat. Nanotechnol.*, 2022, vol. 17, pp. 613–621. <https://doi.org/10.1038/s41565-022-01107-2>
45. Nicotera I., Simari C., Agostini M., Enotiadis A., Brutti S. A Novel Li<sup>+</sup>-Nafion-Sulfonated Graphene Oxide Membrane as Single Lithium-Ion Conducting Polymer Electrolyte for Lithium Batteries.

*J. Phys. Chem. C*, 2019, vol. 123, pp. 27406–27416. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08826>

46. Tu Z., Choudhury S., Zachman M. J., Wei S., Zhang K., Kourkoutis L. F., Archer L. A. Designing Artificial Solid-Electrolyte Interphases for Single-Ion and High-Efficiency Transport in Batteries. *Joule*, 2017, vol. 1, pp. 394–406. <https://dx.doi.org/10.1016/j.joule.2017.06.002>

47. Cao C., Wang H., Liu W., Liao X., Li L. Nafion membranes as electrolyte and separator for sodium-ion battery. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, pp. 16110–16115. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.119>

48. Simari C., Tuccillo M., Brutti S., Nicotera I. Sodiated Nafion membranes for sodium metal aprotic batteries. *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 410, article no. 139936. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139936>

49. Kulova T., Skundin A., Chekannikov A., Novikova S., Voropaeva D., Yaroslavtsev A. Sodium Rechargeable Batteries with Electrolytes Based on Nafion Membranes Intercalated by Mixtures of Organic Solvents. *Batteries*, 2018, vol. 4, article no. 61. <https://doi.org/10.3390/batteries4040061>

50. Garsuch R.R., Le D.-B., Garsuch A., Li J., Wang S., Farooq A., Dahn J. R. Studies of Lithium-Exchanged Nafion as an Electrode Binder for Alloy Negatives in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, pp. A721–A724. <https://doi.org/10.1149/1.2956964>

51. Novikov D. V., Evschik E. Yu., Berestenko V. I., Yaroslavtseva T. V., Levchenko A. V., Kuznetsov M. V., Bukun N. G., Bushkova O. V., Dobrovolsky Yu.A. Electrochemical performance and surface chemistry of nanoparticle Si@SiO<sub>2</sub> Li-ion battery anode in LiPF<sub>6</sub>-based electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 208, pp. 109–119. <https://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.179>

52. Yan T., Li F., Xu C., Fang H.-T. Highly uniform lithiated nafion thin coating on separator as an artificial SEI layer of lithium metal anode toward suppressed dendrite growth. *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 410, article no. 140004. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140004>

53. Li S., Fan L., Lu Y. Rational design of robust-flexible protective layer for safe lithium metal battery. *Energy Storage Mater.*, 2018, vol. 18, pp. 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.09.015>

54. Xu R., Xiao Y., Zhang R., Cheng X., Zhao C., Zhang X., Yan C., Zhang Q., Huang J. Dual-Phase Single-Ion Pathway Interfaces for Robust Lithium Metal in Working Batteries. *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, article no. 1808392. <https://doi.org/10.1002/adma.201808392>

55. Song J., Lee H., Choo M., Park J. and Kim H. Ionomer-Liquid Electrolyte Hybrid Ionic Conductor for High Cycling Stability of Lithium Metal Electrodes. *Sci. Rep-UK*, 2015, vol. 5, article no. 14458. <https://doi.org/10.1038/srep14458>

56. Xiang J., Zhao Y., Yuan L., Chen C., Shen Y., Hu F., Hao Z., Liu J., Xu B., Huang Y. A strategy of selective and dendrite-free lithium deposition for lithium batteries. *Nano Energy*, 2017, vol. 42, pp. 262–268. <https://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.10.065>

57. Evshchik E. Yu., Sanginov E. A., Kayumov R. R., Zhuravlev V. D., Bushkova O. V., Dobrovolsky Yu.A. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiFePO<sub>4</sub> Solid-State Lithium-Ion Full Cell with Lithiated Nafion membrane. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, vol. 15, pp. 2216–2225. <https://doi.org/10.20964/2020.03.06>

58. Voropaeva D. Yu., Novikova S. A., Kulova T. L., Yaroslavtsev A. B. Solvation and sodium conductivity of nonaqueous polymer electrolytes based on Nafion-117 membranes and polar aprotic solvents. *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324, pp. 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.06.002>

59. 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*, 2012, vol. 218, pp. 163–167. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.100>

60. Bauer I., Thieme S., Brückner J., Althues H., Kaskel S. Reduced polysulfide shuttle in lithium-sulfur batteries using Nafion-based separators. *J. Power Sources*, 2014, vol. 251, pp. 417–422. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.090>

61. Huang J., Zhang Q., Peng H., Liu X., Qian W., Wei F. Ionic Shield for Polysulfides toward High-Stable Lithium Sulfur Battery. *Energ. Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 347–353. <https://doi.org/10.1039/c3ee42223b>

62. Xu W.-T., Peng H.-J., Huang J.-Q., Zhao C.-Z., Cheng X.-B., Zhang Q. Towards Stable Lithium-Sulfur Batteries with a Low Self-Discharge Rate: Ion Diffusion Modulation and Anode Protection. *ChemSusChem*, 2015, vol. 8, pp. 2892–2901. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500428>

63. Huang B., Hua H., Lai P., Shen X., Li R., He Z., Zhang P., Zhao J. Constructing Ion-Selective Coating Layer with Lithium Ion Conductor LLZO and Binder Li-Nafion for Separator Used in Lithium-Sulfur Batteries. *ChemElectroChem*, 2022, vol. 9, article no. e202200416. <https://doi.org/10.1002/celec.202200416>

64. 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. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.076>

65. Song J., Choo M.-J., Noh H., Park J.-K., Kim H.-T. Perfluorinated Ionomer-Enveloped Sulfur Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries. *ChemSusChem*, 2014, vol. 7, pp. 3341–3346. <https://dx.doi.org/10.1002/cssc.201402789>

66. Schneider H., Garsuch A., Panchenko A., Gronwald O., Janssen N., Novák P. Influence of different electrode compositions and binder materials on the performance of lithium-sulfur batteries. *J. Power*

- Sources, 2012, vol. 205, pp. 420–425. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.061>
67. Cao Y., Li X., Aksay I. A., Lemmon J., Nie Z., Yang Z., Liu J. Sandwich-type functionalized graphene sheet-sulfur nanocomposite for rechargeable lithium batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, pp. 7660–7665. <https://doi.org/10.1039/C0CP02477E>
68. Cai Y., Jin Q., Zhao K., Shen K., Wu L., Zhang X. Imbedding  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in Li-nafion film to protect Li anode from unexpected dendrites growth. *J. Alloys Compds.*, 2022, vol. 900, article no. 163444. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163444>
69. Jin Q., Zhang X., Gao H., Li L., Zhang Z. Novel  $\text{Li}_x\text{SiS}_y/\text{Nafion}$  as an Artificial SEI Film to Enable Dendrite-Free Li Metal Anodes and High Stability Li-S Batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, pp. 8979–8988. <https://doi.org/10.1039/D0TA02999H>
70. Tu Z., Choudhury S., Zachman M. J., Wei S., Zhang K., Kourkoutis L. F., Archer L. A. Designing Artificial Solid-Electrolyte Interphases for Single-Ion and High-Efficiency Transport in Batteries. *Joule*, 2017, vol. 1, pp. 1–13. <https://dx.doi.org/10.1016/j.joule.2017.06.002>
71. Yu X., Joseph J., Manthiram A. Polymer Lithium-Sulfur Batteries with a Nafion Membrane and an Advanced Sulfur Electrode. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 15683–15691. <https://doi.org/10.1039/C5TA04289E>
72. Gao J., Sun C., Xu L., Chen J., Wang C., Guo D., Chen H. Lithiated Nafion as polymer electrolyte for solid-state lithium sulfur batteries using carbon-sulfur composite cathode. *J. Power Sources*, 2018, vol. 382, pp. 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.063>
73. Yaroslavtsev A. B., Novikova S. A., Voropaeva D. Y., Li S. A., Kulova T. L. Perfluorosulfonic Acid Membrane for Lithium-Sulfur Batteries with S/C Cathodes. *Batteries*, 2022, vol. 8, article no. 162. <https://doi.org/10.3390/batteries8100162>
74. Dombaycıoğlu S., Günsel H., Aydın A. O. Nafion/Aquivion-Based Composite Lithium Ion Exchange Membranes for High Capacity Li-S Batteries. *ChemistrySelect*, 2022, vol. 7, article no. e202202910. <https://doi.org/10.1002/slct.202202910>
75. Yu X., Joseph J., Manthiram A. Polymer Lithium-Sulfur Batteries with a Nafion Membrane and an Advanced Sulfur Electrode. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 15683–15691. <https://doi.org/10.1039/c5ta04289e>
76. Luo J., Lee R., Jin J., Weng Y., Fang C., Wu N. Dual-Functional Polymer Coating on Lithium Anode for Suppressing Dendrite Growth and Polysulfide Shuttling in Li-S Batteries. *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, pp. 963–966. <https://doi.org/10.1039/c6cc09248a>
77. Huang J.-Q., Zhang Q., Wei F. Multi-functional separator/interlayer system for high-stable lithium-sulfur batteries: Progress and Prospects. *Energy Storage Mater.*, 2015, vol. 1, pp. 127–145. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.09.008>
78. Bauer I., Kohl M., Althues H., Kaskel S. Shuttle suppression in room temperature sodium-sulfur batteries using ion selective polymer membranes. *Chem. Commun.*, 2014, vol. 50, pp. 3208–3210. <https://doi.org/10.1039/C4CC00161C>
79. Yu X., Manthiram A. Ambient-Temperature Sodium-Sulfur Batteries with a Sodiated Nafion Membrane and a Carbon Nanofiber-Activated Carbon Composite Electrode. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, article no. 1500350. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500350>
80. Yu X., Manthiram A. Performance Enhancement and Mechanistic Studies of Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries with a Carbon-Coated Functional Nafion Separator and a  $\text{Na}_2\text{S}$ /Activated Carbon Nanofiber Cathode. *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 896–905. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04588>
81. Kraysberg A., Ein-Eli Y. Review on Li-air batteries – Opportunities, limitations and perspective. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 886–893. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.031>
82. Xiong Q., Huang G., Yu Y., Li C.-L., Li J.-C., Yan J.-M., Zhang X.-B. Soluble and Perfluorinated Polyelectrolyte for Safe and High-Performance Li- $\text{O}_2$  Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, vol. 61, article no. e202116635. <https://doi.org/10.1002/anie.202116635>
83. Zhang Y., Xie S., Li D., Liu Y., Li C., Liu J., Xie H. Suppressing Redox Shuttling with Lithiated Nafion-Modified Separators for Li- $\text{O}_2$  Batteries. *ChemSusChem*, 2022, vol. 15, article no. e202200769. <https://doi.org/10.1002/cssc.202200769>
84. Liu J., Song F., He J., Hong Z., Li Q., Chen Y., Bai L., Zeng F., Cheng C., Chen Z. A novel Nafion-Functionalized Polyethersulfone(PES)-based ion-permselective separator for high performance Li- $\text{O}_2$  batteries using LiI as a redox mediator. *Int. J. Energy Res.*, 2022, vol. 46, pp. 19357–19367. <https://doi.org/10.1002/er.8533>
85. Kwak W., Park J., Nguyen T. T., Kim H., Byon H. R., Jang M. and Sun Y. Dendrite- and Oxygen-Proof Protective Layer for Lithium Metal in Lithium-Oxygen Batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, pp. 3857–3862. <https://doi.org/10.1039/C8TA11941D>

Поступила в редакцию 17.04.2024; одобрена после рецензирования 15.05.2024; принята к публикации 30.05.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 17.04.2024; approved after reviewing 15.05.2024; accepted for publication 30.05.2024; published 30.09.2024