

УДК 541(13+64)

## ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА, ПОЛИ(ВИНИЛИДЕНФТОРИД-*co*-ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА) И ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2023 г. Л. П. Сафонова<sup>а</sup>, Л. Э. Шмуклер<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук  
153045 Иваново, ул. Академическая, 1, Россия

\*e-mail: les@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 07.02.2023 г.

После доработки 17.04.2023 г.

Принята к публикации 03.07.2023 г.

Продолжительное время внимание исследователей привлекают ионные жидкости — соли с температурой плавления ниже 100°C. Введение ионных жидкостей в полимерную матрицу позволяет получить полимерные электролиты с высокой электропроводностью и электрохимической стабильностью, а мембраны на их основе характеризуются хорошими механическими свойствами. Многообразие полимеров/сополимеров, используемых в качестве матрицы, и практически безграничное количество ионных жидкостей, получаемых варьированием катион-анионного состава и дополнительной модификацией химической структуры ионов, позволяет получать полимерные электролиты с широким спектром физико-химических свойств. В данной работе основное внимание сосредоточено на результатах, опубликованных за последние 10 лет и посвященных исследованию электролитов для электрохимических устройств, в которых используются мембраны на основе полибензимидазола (meta-PBI), сополимера поливинилиденфторид-*co*-гексофторпропилена (PVdF-HFP) и аммониевых и имидазолиевых ионных жидкостей. В работе рассмотрены различные типы полимерных электролитов, различающихся составом и областями применения: полимер + ионная жидкость, полимер + ионная жидкость + кислота, полимер + ионная жидкость + соль лития/натрия. Кроме того, обсуждено влияние наполнителей, которые вводятся в приведенные выше полимерные электролиты для улучшения их свойств и решения проблемы удержания ионной жидкости внутри мембраны. В данной работе представлен обширный фактический материал (в виде таблиц) по электропроводности и термической стабильности более 100 полимерных электролитов, который будет востребован широкой аудиторией читателей журнала.

DOI: 10.31857/S2308112023700566, EDN: VDZUKH

### ВВЕДЕНИЕ

Продолжительное время внимание исследователей привлекают ионные жидкости — соли с температурой плавления ниже 100°C. Благодаря своим уникальным свойствам, таким как низкое давление паров, высокая термическая и электрохимическая стабильность, низкая воспламеняемость, высокая ионная проводимость, они находят применение в различных областях: в органическом синтезе, в качестве материалов для электрохимических накопителей и преобразователей энергии, для разделения и выделения веществ, в качестве катализаторов и теплоносителей [1–6]. В настоящее время стремительно растет количество обзоров, публикаций и патентов, посвященных приготовлению, свойствам и использованию ионных жидкостей [7–16]. С их помощью синтезируют новые материалы [5, 17–21], их исследуют как потенциальные растворители в

процессах экстракции и разделения веществ [22–26], а также в качестве электролитов для различных электрохимических устройств [27–34]. Широкое применение ионные жидкости нашли в биотехнологии и фармацевтике [35–38]. К сегодняшнему дню синтезировано и охарактеризовано достаточно большое количество ионных жидкостей, обзор по свойствам, структуре и применению которых дан в ряде работ [16, 39–48].

Ионные жидкости, используемые в различных электронных устройствах, могут выступать в качестве электролитов как в чистом виде, так и в составе полимерного электролита. Можно выделить два основных класса полимерных электролитов на основе ионных жидкостей: полимер + ионная жидкость и полимеризованная ионная жидкость. Полимеризованные ионные жидкости получают либо полимеризацией мономерной ионной жидкости, либо модификацией полиме-

ра. В данном обзоре рассмотрены полимерные электролиты типа полимер + ионная жидкость, а также композитные системы на их основе. В таких системах перенос заряда осуществляется преимущественно по жидкой фазе, при этом роль полимерной матрицы заключается в способности удерживать жидкий электролит в своих порах. В работе [49] рассмотрен механизм ионного транспорта в таких полимерных электролитах (liquid-like mechanism) и показано, что ионная проводимость коррелирует с сегментарной релаксацией полимерной цепи в отличие от суперионных стекол и кристаллов, в которых диффузия ионов происходит в практически замороженной структуре по механизму, реализуемому в твердых телах (solid-like mechanism). Поскольку ионная жидкость, введенная в полимерную матрицу, выполняет роль пластификатора, такие полимерные электролиты называют также гелевыми. Кроме того, введение ионной жидкости в полимерную матрицу позволяет получить полимерные электролиты с высокой электропроводностью и электрохимической стабильностью, а мембраны на их основе характеризуются гибкостью и хорошими механическими свойствами. Многообразие полимеров/сополимеров, используемых в качестве матрицы, и практически безграничное количество ионных жидкостей, получаемых путем варьирования катион-анионного состава или дополнительной модификацией химической структуры ионов, позволяет получать полимерные электролиты с широким спектром физико-химических свойств. По данным Scopus практически все 100% публикаций по полимерным электролитам на основе ионных жидкостей (выборка по ключевым словам Ionic Liquid Polymer Electrolytes) связана с их использованием в батареях, суперконденсаторах, топливных и солнечных ячейках. Если для суперконденсаторов не имеет значения, за счет каких ионов осуществляется транспорт заряженных частиц, то в топливном элементе важно обеспечить высокую проводимость протона. В связи с этим в суперконденсаторах чаще всего используются апротонные ионные жидкости, в то время как в топливных ячейках – протонные ионные жидкости. В протонпроводящих мембранах состава полимер + ионная жидкость + кислота ионная жидкость может выступать как в качестве пластификатора, так и участвовать в протонном переносе.

Благодаря своим свойствам ионные жидкости являются хорошей альтернативой органическим растворителям, используемым в полимерных электролитах для литиевых батарей (полимер + ионная жидкость + соль лития/натрия), поскольку эффективность использования органических растворителей ограничивается их летучестью, высокой воспламеняемостью и механической нестабильностью при высоких температурах. Кроме

того, одним из факторов, ограничивающих срок службы литий-металлических батарей, является рост дендритов лития. В работах [50–52] было показано, что полимерные электролиты на основе ионных жидкостей могут подавлять их рост.

Улучшение механических, термических и химических свойств полимерных электролитов возможно путем введения в их состав наполнителей, в качестве которых используются, например, диоксиды кремния, титана, циркония, оксид графена, углеродные нанотрубки, слоистые силикаты [53–59]. Наполнитель может быть как ковалентно связан с полимерной матрицей или ионной жидкостью, так и не связан с ними. Для увеличения электропроводности в состав полимерных электролитов могут вводиться пластификаторы, в качестве которых выступают такие органические растворители как РС, ЕС, ДМС.

В последнее время появился ряд обзоров, посвященных полимерным электролитам на основе ионных жидкостей (полимер–ионная жидкость) [60–64]. Так, в работе [64] приведена историческая справка по методам приготовления и исследования свойств таких полимерных электролитов, описаны способы их модификации и области практического применения. Отмечается, что ключевыми барьерами для широкого применения полимерных электролитов на основе ионных жидкостей все еще являются высокая стоимость и относительно низкая механическая прочность.

Среди основных направлений исследований в области создания надежных и высокоэффективных полимерных электролитов (полимер–ионная жидкость) рассматривается возможность использования природных макромолекул с целью снижения стоимости, композитных полимерных систем для усиления и повышения механической прочности, получение полимерных (полимеризованных) ионных жидкостей с улучшенными электрохимическими свойствами, внедрение наноматериалов для улучшения поверхностных контактов и ионного транспорта. В работах [65, 66] описана роль различных добавок (пластификаторов, наполнителей) для разработки полимерных электролитов с заданными свойствами.

В работе [61] обсуждаются последние достижения в области создания инновационных полимерных электролитов на основе ионных жидкостей (полимер–ионная жидкость) для их применения в производстве и хранении энергии. Особое внимание уделено влиянию ионной жидкости на изменение термической стабильности, температур плавления и стеклования, на степень кристалличности полимерной матрицы, а также на электропроводность полимерных электролитов. Было установлено, что при повышении содержания ионной жидкости в полимере происходит рост ионной проводимости как за счет увели-

чения количества свободных носителей заряда, так и за счет пластифицирующего эффекта ионной жидкости на кристаллические сегменты полимерной матрицы. Пластифицирующий эффект ионной жидкости также приводит к снижению температур плавления и стеклования, уменьшению степени кристалличности и механической стабильности полимерного электролита. Полимерные мембраны на основе ионной жидкости термически стабильны в широком температурном диапазоне ~200–400°C. Общий вывод данного обзора [61] заключается в том, что полимерные электролиты на основе ионной жидкости являются превосходной альтернативой полимерных электролитов, получаемым иммобилизацией жидких электролитов (растворов соли в апротонных полярных органических растворителях, таких как ЕС, РС, DMF и т.д.) в полимерную матрицу.

В работах [67–72] представлен обзор литературы по протоннообменным мембранам на основе протонных ионных жидкостей, иммобилизованных в полимер, для применения их в топливных ячейках. Авторами проанализированы текущие проблемы, стоящие перед развитием этой многообещающей категории мембран, а также рекомендованы направления для дальнейших исследований. Основное внимание в работах [67, 68, 70] уделено электролитным мембранам, изготовленным из ионных жидкостей в сочетании с полибензимидазолом. Показано, что увеличение электропроводности полимерных электролитных мембран может быть достигнуто как введением наполнителей, таких как материалы на основе углерода, неорганические наполнители, металлоорганические каркасы, так и модификацией структуры полибензимидазола [68]. В работах [69, 71] обсуждается роль протонных ионных жидкостей в полимерных мембранах разного типа: Нафион, сульфированный полиэфирэфиркетон, поливиниловый спирт, полибензимидазол, сульфированный полиимид, поли(винилиденфторид-*co*-гексафторпропилен). Поскольку наиболее распространенным и коммерчески доступным материалом полимерной электролитной мембраны является полимер перфторсульфоновой кислоты (Нафион), то часто свойства любого нового мембранного материала сравниваются с его характеристиками [73–78]. Однако при температурах свыше 100°C у мембраны Нафион проявляются недостатки, связанные с ее дегидратацией, приводящей к снижению проводимости. Использование ионных жидкостей позволяет создать полимерные электролиты, работающие при температурах выше 100°C в безводных условиях. В работе [69] рассмотрены и пути решения основных проблем, возникающих при использовании протонных ионных жидкостей в полимерной мембране, которые вызваны выщелачиванием и

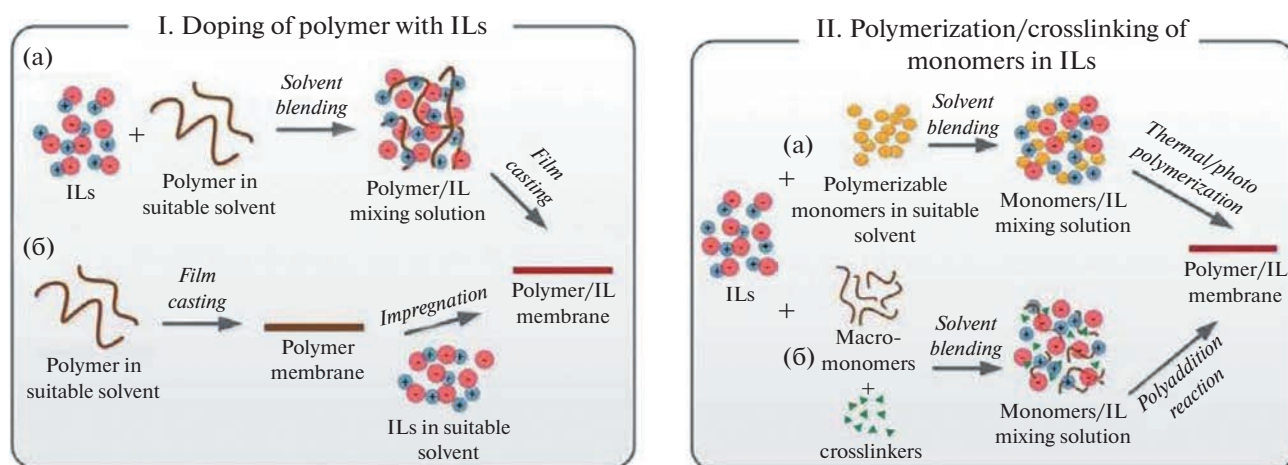
плохой механической стабильностью при повышенных температурах, показана перспективность использования гибридных (композиционных) мембран полимер–ионная жидкость–неорганический наполнитель для применения их в высокотемпературных топливных элементах.

В работах [28, 79–82] рассмотрены электрохимические и физико-химические свойства как самих ионных жидкостей, так и полимерных электролитов на их основе, которые имеют решающее значение для использования их в литий-ионных аккумуляторах и суперконденсаторах. В работе [81] обобщены последние достижения в области создания электролитов на основе ионных жидкостей для литий-ионных батарей. Показано, что физико-химические свойства таких электролитов, как правило, определяются химическим составом и катион-анионными взаимодействиями, а их термическая стабильность (температура начала разложения выше 200°C) обеспечивает превосходные электрохимические характеристики литий-ионных батарей в диапазоне высоких температур. Кроме того, показано, что многие электролиты на основе полимерных электролитов обладают более широким электрохимическим окном, чем коммерческие электролиты на органической основе, что позволяет использовать их в качестве высоковольтных катодных материалов. Более того, рациональный дизайн гибридных электролитов на основе ионных жидкостей, включая гибридный электролит ионная жидкость–органический растворитель, смешанный катион/анион электролит и гибридный электролит ионная жидкость–вода, может значительно улучшить электрохимические характеристики, что открывает большие перспективы для модификации литий-ионных батарей.

В обзоре [83] проведен сравнительный анализ свойств гибридных электролитов для суперконденсаторов, состав которых определяется различной комбинацией следующих компонентов: вода, органический растворитель, ионная жидкость, полимер. В новых гибридных электролитах отмечен синергетический эффект при смешении компонентов, приводящий к улучшению электрохимических характеристик суперконденсаторов, а именно расширению рабочего окна напряжений, увеличению ионной проводимости и стабильности.

#### *Методы получения и изучения полимерных электролитов на основе ионных жидкостей*

Методы получения полимерных электролитов, состоящих из полимерной матрицы и ионной жидкости, можно разделить на две категории: допирование полимера ионной жидкостью (рис. 1, I) и полимеризация или сшивка мономеров в ионной жидкости (рис. 1, II).



**Рис. 1.** Схематическое изображение процессов приготовления полимерных электролитов на основе ионной жидкости. Взято из работы [84]. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Допирование полимеров ионной жидкостью проводят либо методом пропитки (*swelling method*) полимера ионной жидкостью, либо методом отливки из раствора (*casting method*), при котором полимер и ионную жидкость сначала растворяют в органическом растворителе, затем разливают и сушат полученный раствор на подложке. Метод отливки позволяет управлять концентрацией ионной жидкости в полимерном электролите, а также создавать композитные материалы путем введения в раствор неорганических наполнителей. При этом следует отметить, что использование органических растворителей делает данный метод экологически небезопасным. Пропитка подготовленной полимерной матрицы ионной жидкостью – простой метод получения полимерных электролитов. Однако диапазон состава такого полимерного электролита ограничен максимальной способностью к набуханию полимера в ионной жидкости, в то же время при таком способе получения полимерных электролитов есть возможность управлять морфологией полимерной матрицы.

Благодаря хорошей растворимости большинства обычных мономеров в ионных жидкостях проведение процесса полимеризации/сшивки непосредственно в ионной жидкости позволяет получить полимерные электролиты с высокой ионной проводимостью. При данном подходе важным фактором является совместимость между полимером и ионной жидкостью.

Поскольку основными областями использования полимерных электролитов являются электрохимические устройства, наиболее важные характеристики для них – электропроводность, электрохимическое окно, числа ионного переноса. Для определения электрохимического окна применяют метод вольтамперометрии с линей-

ной разверткой, электропроводность оценивают методом импедансной спектроскопии. Чтобы найти числа переноса, можно использовать такие методы, как метод поляризации Максвелла–Вагнера, поляризационный тест постоянного тока, комбинированный метод Брюса–Винсента.

Наряду с важными электрохимическими свойствами полимерные электролиты должны обладать также высокой термической стабильностью, для анализа которой применяется метод термогравиметрии, и механической прочностью. Кроме того, метод дифференциальной сканирующей калориметрии позволяет определять температуру фазовых переходов, происходящих в полимерных электролитах при нагревании. Для оценки стабильности мембран в окислительной среде, имеющей важное значение при использовании их в топливных ячейках, применяется реактив Фентона.

Особое внимание при изучении полимерных электролитов уделяется выявлению зависимости их свойств от структуры и характера взаимодействий ионной жидкости с функциональными группами полимера. Так, метод рентгеновской дифракции дает возможность установить одновременное присутствие кристаллических и аморфных областей в полимерах, сканирующая электронная и просвечивающая микроскопия позволяют судить о морфологии поверхности и поперечного сечения мембран, с использованием спектральных методов (ИК, КР, ЯМР) исследуются возможные взаимодействия между компонентами полимерного электролита.

В данном обзоре основное внимание сосредоточено на работах, опубликованных за последние 10 лет и посвященных исследованию электролитов для электрохимических устройств, в которых используются мембраны на основе полибензими-

дазола (PBI), сополимера поли(винилиденфторид-*co*-гексафторпропилена) (PVdF-HFP) с алкиламмониевыми и алкилимидазолиевыми ионными жидкостями, которые являются наиболее широко изученными электролитами среди других ионных жидкостей. В качестве матриц в электролитных мембранах широко применяются полимеры PVdF-HFP и PBI благодаря своей высокой химической, термической и механической стабильности. Более 30% публикаций в приведенной выше выборке в Scopus посвящено изучению мембран на основе именно этих полимеров. Выбор алкиламмониевых и алкилимидазолиевых ионных жидкостей обусловлен тем, что их свойства являются наиболее широко изученными среди других ионных жидкостей.

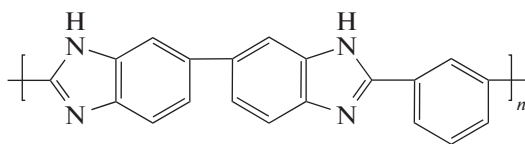
В настоящей работе рассмотрены различные типы полимерных электролитов на основе ионных жидкостей, различающихся составом и областями применения: полимер + ионная жидкость, полимер + ионная жидкость + кислота, полимер + ионная жидкость + соль лития/натрия, а также рассмотрено влияние различных наполнителей на свойства указанных выше полимерных электролитов.

#### Полимерные электролиты на основе полибензимидазола

Основной областью применения полимерных электролитов, в которых в качестве полимерной матрицы используются полибензимидазола ([поли(2,2'-(1,3-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол)] – *meta*-PBI, [поли(2,2'-(1,4-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол)] – *para*-PBI, [поли(2,5-бензимидазол)] – АВ-PBI, [PBI на основе пиридина] РРВІ, [поли-(2,2'-(2,5-дигидрокси-1,4-фенилен) 5,5'-бибензимидазол)] – 2ОН-PBI и другие), является топливный элемент (топливная ячейка).

Наиболее широко исследованными полибензимидазолами являются *meta*-PBI и АВ-PBI, первому из которых посвящен данный обзор.

Поли-(2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол) представляет собой ароматический гетероциклический полимер



Полибензимидазол имеет жесткую стержнеподобную молекулярную структуру с обширными Н-связями между молекулярными цепями и  $\pi$ - $\pi$  укладкой, что ограничивает его растворение во многих органических растворителях. Он отличается высокой химической и термической (до 310°C) стабильностью, обладает отличными механическими свойствами, хорошей влагоотдачей

и термоокислительной стабильностью (выше 80°C). В табл. 1 приведены состав и некоторые характеристики полимерных электролитов на основе полибензимидазола и ионной жидкости.

В работах [68–71, 104–106] обобщены последние достижения в области применения композитных мембран на основе полибензимидазола в высокотемпературных топливных элементах.

#### Полимерный электролит (полибензимидазол–ионная жидкость)–кислота

Чистый полибензимидазол имеет низкую протонную проводимость ( $10^{-9}$  мСм/см), поэтому для достижения высокой электропроводности его допируют кислотой. В полибензимидазоле, допированном кислотами, перенос протона происходит в основном по механизму Гротгуса через протяженную сеть водородных связей. Этот механизм обеспечивает протонную проводимость в отсутствие увлажнения. Полибензимидазол может быть допирован множеством различных неорганических кислот, однако наиболее часто используется фосфорная кислота из-за ее хорошей термической стабильности и низкого давления паров [105, 107–114]. Электропроводность PBI-мембраны, допированной фосфорной кислотой, зависит от температуры, уровня допирования и может достигать 140 мСм/см при 160°C [115]. Однако пиролиз фосфорной кислоты при температурах выше 90°C, коррозия катализатора, вымывание кислоты и ухудшение механических свойств в процессе эксплуатации приводит к снижению электропроводности мембран. Для улучшения механических свойств и повышения электропроводности мембраны PBI–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> полимерную матрицу допируют ионной жидкостью. Если ионная жидкость является протонной, она может также участвовать в процессе переноса протона. Так, в работе [88] была получена полимерная композиционная мембрана PBI–DEMA/TFSI с мольным соотношением ионная жидкость : полибензимидазол, равным 1 и 2, в которую в дальнейшем была инкорпорирована H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ионная жидкость в полученных мембранах действует как пластификатор, делая их более гибкими, а также препятствует процессу вымывания кислоты из мембраны. Для проверки эффективности работы полученных мембран в топливной ячейке проведено их тестирование в собранном мембранном электродном ансамбле. Максимальная удельная мощность была получена при 200°C и достигала 0.32 Вт/см<sup>2</sup> при 900 мА/см<sup>2</sup>.

В работе [100] аналогичным образом были получены мембраны (PBI–ионная жидкость)–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, где в качестве ионной жидкости выступали соли с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIm) и анионами различных кислот, а содержание ион-

**Таблица 1.** Состав мембран на основе PBI, относительная влажность  $RH$ , удельная электропроводность  $\kappa$  и температура декомпозиции  $T_{dec}$ 

Мембрана	$RH$ , %	$T$ , °C	$\kappa$ , мСм/см	$T_{dec}$ , °C	Применение	Литература
Полимер + ионная жидкость (мас. %)						
PBI-DEMA/TfO (1, 2, 3, 4) <sup>a</sup>	10–40	60–90	0.1 (80°C)	435	Топливная ячейка	[85]
PBI-DEMA/TfO (37.5–60%)	АН	100–250	108.9(250°C)	310	То же	[86]
PBI-DEMA/TfO (33–83%)	АН	40–160	20.73 (160°C)	230	«	[87]
PBI-DEMA/TFSI (1, 2) <sup>a</sup>	АН	80–180	0.3 (180°C)	250	«	[88]
PBI-DEA/HSO <sub>4</sub> (3–12) <sup>a</sup>	0–16	25–200	30 (160°C)*	200	«	[89]
PBI-SEMA/TfO (1.5) <sup>a</sup>	30	100	2.68	380	«	[90]
PBI-MIm/TFSI (37.5–60%)	АН	100–250	45 (250°C)*	335	«	[86]
PBI-EMIm/TfO (37.5–60%)	АН	100–250	46 (250°C)*	336	«	[86]
PBI-BIm/TfO (1.35, 2.2, 3.2) <sup>a</sup>	АН	30–145	1.55 (145°C)	180	«	[91]
PBI-OHEMIm/TFSI (37.5–60%)	АН	100–250	50 (250°C)*	383	«	[86]
PBI-BMIm/Cl (5%)	9**	20–200	0.1 (160°C)	300	Электропроводящая мембрана	[92]
PBI-BMIm/BF <sub>4</sub> (5%)	7**	20–200	$2 \times 10^{-3}$ (200°C)	300	То же	[92]
PBI-BMIm/TFSI (5%)	9**	20–200	0.65 (160°C)	300	«	[92]
PBI-BMIm/NCS (5%)	8**	20–200	$3 \times 10^{-4}$ (200°C)	300	«	[92]
PBI-HMIm/TfO (2, 3, 4) <sup>a</sup>	АН	80–250	16 (250°C)	348	Топливная ячейка	[93]
PBI-MIm/TFSI (N)	АН	130–190	1.86 (190°C)	300	То же	[94]
(PBI/ETS)-MIm/TFSI (73%)	АН	20–200	0.15 (180°C)		«	[95]
(PBI+SPEEK)-TESPA/HSO <sub>4</sub> (2.5, 5%)	60–100	25, 80	101 (80°C)	290	«	[96]
(PBI+SPEEK)-BIm/HSO <sub>4</sub> (2.5, 5%)	60–100	25, 80	94 (80°C)	355	«	[96]
(PBI-O-Ph)-EIm/TfO (40, 50, 70%)	N	25–160	5 (160°C)*		«	[97]
(PBI-O-Ph)-BMIm/TfO (40, 50, 70%)	N	25–160	2.35 (140°C)*		«	[97]
Полимер + ионная жидкость + кислота						
[PBI-DEMA/TFSI (1, 2)] <sup>a</sup> -H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1–9) <sup>a</sup>	5	80–180	60 (180°C)	200	Топливная ячейка	[88]
[PBI-MDA (0–2%)]-Pr(MIm) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (4.5%)-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (11–15%)	АН	25–180	224 (180°C)	180	То же	[98]
[pPBI-MsMIm/Cl (5–20%)]-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (N)	АН	110–170	103 (170°C)	250	«	[99]
[PBI-BMIm/Cl (5%)]-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (60%)	АН	0–200	26 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI-BMIm/Br (5%)]-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (60%)	АН	0–200	58 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI-BMIm/I (5%)]-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (60%)	АН	0–200	68 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI-BMIm/BF <sub>4</sub> (5%)]-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (60%)	АН	0–200	94 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI-BMIm/PF <sub>6</sub> (5%)]-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (60%)	АН	0–200	23 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI-BMIm/NCS (5%)]-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (60%)	АН	0–200	26 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI-BMIm/TFSI (5%)]-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (60%)	АН	0–200	65 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI/IPTS-BMIm/H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (3–10%)]-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (8–10) <sup>a</sup>	АН	100–170	133 (160°C)	160–250	«	[101]
PBI- $\alpha$ pMIm/Br-GO (5)-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2, 3, 5) <sup>a</sup>	АН	100–180	35 (175°C)	N	«	[102]

Таблица 1. Продолжение

Мембрана	$RH$ , %	$T$ , °C	$\kappa$ , мСм/см	$T_{dec}$ , °C	Применение	Литература
PBI-[NH <sub>4</sub> BEA+MtOHTMA/(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (29%)](3, 10, 20%)–H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (3.1, 3.4, 5.9) <sup>a</sup>	100, 0.05**	RT–200	65 (100°C) 5 (100°C)	20–200	«	[103]
PBI-[NH <sub>4</sub> BEA+DMEtОНА/TFSI (5%)](3, 10, 20%)–H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1.6, 3.4, 5.9) <sup>a</sup>	100, 0.05**	RT–200	61 (100°C) 0.15 (100°C)	20–200	«	[103]
PBI-[NaY+DMEtОНА/TFSI (17%)] (3, 10, 20%)–H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (8.5, 8.9, 12.1) <sup>a</sup>	100, 0.05**	RT–200	34 (100°C) 6(100°C)	20–200	«	[103]
PBI-[NaY+MIm/TFSI (19%)] (3, 10, 20%)–H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (4.6, 8.7, 12.0) <sup>a</sup>	0.05**	RT–200	32 (150°C)	20–200	«	[103]
(PBI/ETS)–MIm/TFSI (35%)–H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (40%)	АН	20–200	10 (170°C)	20–200	«	[95]

Примечание. RT – комнатная температура, АН – безводные условия, ГН – полностью увлажненные условия.

<sup>a</sup> Число молей ионная жидкость–кислота на 1 моль повторяющихся звеньев PBI.

N – не указано.

\* Значение взято из графика.

\*\*Поглощение, %.

ной жидкости в мембране составляло 5 мас. %. Проведен анализ влияния аниона (Cl, Br, I, NCS, TFSI, PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>) на структуру, морфологию, термическую, окислительную и механическую стабильность, протонную проводимость мембран. Все мембраны (PBI–ионная жидкость)–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> демонстрировали увеличение термической, окислительной и механической стабильности по сравнению с мембраной PBI–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. При этом электропроводность мембран, содержащих 5 мас. % BMIm/Cl и BMIm/I, была ниже электропроводности мембраны PBI–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, а электропроводность мембран, содержащих другие изученные соли, была выше электропроводности мембраны, допированной только фосфорной кислотой.

Сравнение мембран (PBI–ионная жидкость)–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, содержащих дикаатионные (*бис*-(трифторметилсульфонил)имид 1,3-ди(3-метилимидазолий) пропан, *бис*-(гексафторфосфат) 1,6-ди(3-метилимидазолий) гексан) и монокатионные (*бис*-(трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-3-метилимидазолия, гесафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия) ионные жидкости, проведено в работах [116, 117]. Все мембраны, содержащие как дикаатионные, так и монокатионные ионные жидкости, являются термически более стабильными и имеют электропроводность выше, чем у мембраны PBI–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, при этом электропроводность мембран с дикаатионными ионными жидкостями выше, чем с монокатионными ионными жидкостями. Проведенное тестирование мембран, содержащих ионную жидкость, в мембранном электродном ансамбле показало, что они превосходят по производительности мембраны PBI–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Это главным образом связано с более высокой

электропроводностью мембран (PBI–ионная жидкость)–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, а также пластифицирующим эффектом ионных жидкостей, в результате которого улучшается контакт мембраны с катодом и анодом.

В ряде работ для улучшения свойств протонпроводящих мембран использовали модифицированный полибензимидазол или неорганический наполнитель, функционализированный ионной жидкостью. В работе [101] для предотвращения утечки дигидрофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIm/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> из композитной мембраны (PBI–ионная жидкость)–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и улучшения ее механических свойств была проведена модификация полибензимидазола. Для этого сначала был получен полибензимидазол, содержащий гидроксильные группы, который в дальнейшем взаимодействовал с изоцианатом 3-(триэтоксисилил) пропила (IPTS). Мембраны, полученные из такого модифицированного PBI (сPBI на рис. 2), имели клеточную поперечно-сшитую (*cage-like cross-linked*) структуру, образованную в результате реакции гидролиза за счет Si–O–Si сшивания. При одних и тех же условиях электропроводность мембран, содержащих BMIm/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (5, 8, 10 мас. %), была выше электропроводности мембран PBI–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В мембранах (PBI–ионная жидкость)–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> возможны два пути переноса протона: первый – это прыжки протонов между молекулами H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и имидазольными кольцами PBI (синий путь на рис. 2), второй – перенос протонов между молекулами H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, BMIm/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и имидазольными кольцами PBI (розовый путь на рис. 2). Захваченная в клетку ионная жидкость не только способствовала по-

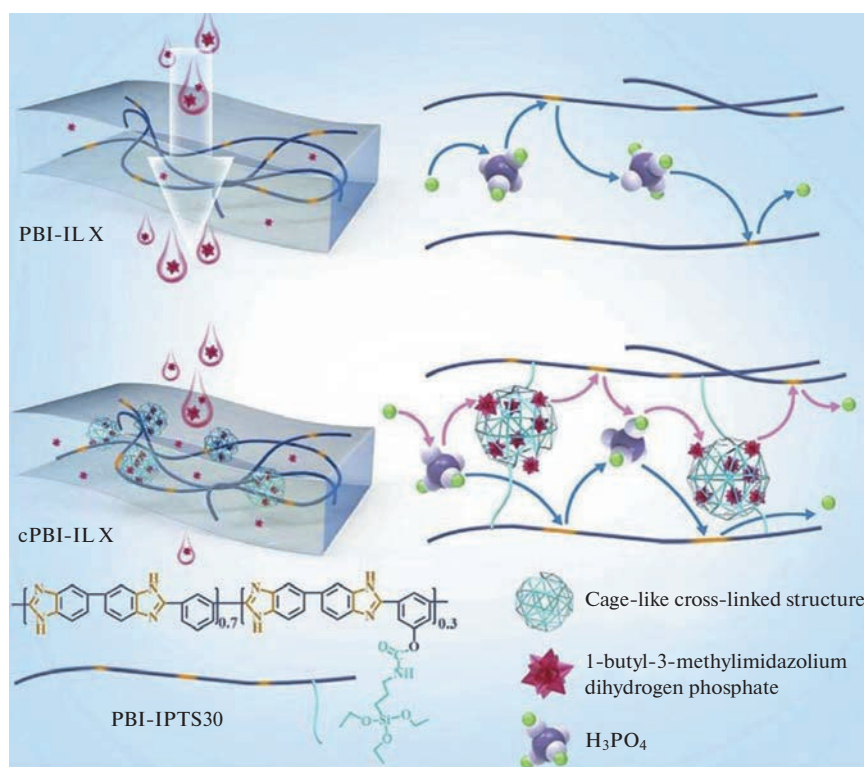


Рис. 2. Возможные пути переноса протона в мембранах. Взято из работы [101].

глощению  $H_3PO_4$ , но и служила акцептором протонов, сокращая расстояние передачи протонов и тем самым ускоряя протонную проводимость.

В работе [95] при изготовлении мембраны также использовался модифицированный полибензимидазол. Сначала готовили пористую PBI-мембрану, затем путем связывания гидроксильных групп титаносиликатного микропористого материала ETS-10 и аминогрупп полибензимидазол “пришивали” ETS-10 к полибензимидазолу. При проведении этой реакции использовали функционализированный ETS-10, который был получен взаимодействием с 3-(2,3-эпоксипропоксипропил)триметоксисиланом. Большое внимание в работе уделено влиянию последовательности стадий функционализации полибензимидазола, а также допирования фосфорной кислотой и ионной жидкостью (MIm/TFSI) в полученную мембрану на ее электропроводящие свойства. Гидрофильный характер MIm/TFSI обеспечивает абсорбцию воды из газовой фазы, задерживает олигомеризацию фосфорной кислоты и изменяет профиль проводимости при температурах выше  $160^\circ C$ . ETS-10, ковалентно связанный с полибензимидазолом, предотвращает вытекание протонного проводника из мембраны и в то же время предотвращает перетекание топлива  $H_2$  и метанола.

В работе [103] ионная жидкость (диметилфосфат 2-гидрометил триметиламмония, бис-(трифторметилсульфонил)имид N,N-диметил-N-(2-гидроксиэтил) аммония и 1-Н-3-метилимидазолия) были инкорпорированы в цеолиты ( $NH_4BEA$  и  $NaY$ ) и изучено их влияние на степень допирования PBI-мембран фосфорной кислотой, их морфологические, физико-химические и электрохимические свойства. Среди испытанных мембран лучшими электролитами являются мембраны, содержащие MIm/TFSI- $NaY$ . Проводимость и селективность транспорта  $H^+/H_2$  мембран PBI-[ $NaY$ -MIm/TFSI]- $H_3PO_4$  превосходят аналогичные характеристики мембран PBI- $H_3PO_4$  и PBI- $NaY$ - $H_3PO_4$ . Полученный результат авторы связывают с присутствием на поверхности  $NaY$  катионов MIm и анионов TFSI, которые способны к кислотно-основным взаимодействиям с компонентами системы PBI- $H_3PO_4$  и участвуют в процессе переноса протона по механизму Гротгуса. Полученная мембрана также показала хорошую работоспособность при тестировании в мембранном электродном ансамбле.

В работе [102] была получена композитная мембрана, в которой в качестве наполнителя использовался функционализированный ионной жидкостью оксид графена (ILGO). Мембрана (PBI-ILGO)- $H_3PO_4$  имеет высокие значения электропроводности при низком содержании



фосфорной кислоты, что предотвращает ее утечку и способствует использованию мембраны в топливных элементах. Топливный элемент с мембраной (PBI-ILGO)-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> имеет максимальную удельную мощность 320 мВт/см<sup>2</sup> при 175°C, что выше, чем удельная мощность топливного элемента с мембраной PBI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

В работе [99] была разработана мембрана (PBI-ионная жидкость)-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> для гибкого суперконденсатора, в которой использовался пористый полибензимидазол и хлорид (1-(3-триметоксисилилпропил)-3-метилимидазолия (MsMIm/Cl)). Ионная жидкость в полимерной матрице (PBI-ионная жидкость) подвергалась гидролизу с образованием связей Si-O-Si. Электропроводность композитной мембраны достигает 103 мСм/см при 170°C, и она обладает хорошими механическими свойствами и термической стабильностью. Высокое значение электропроводности обусловлено пористой структурой полимерной матрицы, что позволяет поглощать больше H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ионная жидкость также выступает как переносчик протонов, что приводит к эффективному увеличению протонной проводимости. Приготовленный суперконденсатор с такой мембраной сохраняет стабильные электрохимические характеристики в условиях изгиба, и его удельная емкость достигает 85.5 Ф/г при 120°C, что в 3 раза выше, чем при комнатной температуре.

Подводя итог сказанному выше, можно отметить, что введение ионной жидкости в полимерную мембрану PBI-кислота позволяет не только улучшить механические свойства мембран, но и повышает термическую стабильность и электропроводность, значение которой достигает 10<sup>-1</sup> См/см.

#### *Полимерный электролит (PBI-ионная жидкость)*

Перспективы использования протонных ионных жидкостей в качестве донора протонов в протонпроводящих мембранах обсуждается в ряде работ [62, 69, 71, 85, 86, 91].

Наиболее изученной протонной ионной жидкостью, используемой для приготовления мембран на основе PBI, является коммерчески доступный трифлат диэтилметиламмония (DEMA/TfO). В работе [85] были получены мембраны PBI-DEMA/TfO, содержащие от 1 до 4 моль DEMA/TfO на повторяющееся звено PBI. На основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии обнаружено слабое взаимодействие катионов и анионов DEMA/TfO с имидазольными фрагментами PBI. В публикации также достаточно подробно обсуждается термическая стабильность мембран. Потерю массы на кривых ТГА при 250°C авторы связывают с потерей избытка (свободного) DEMA/TfO и диэтил-

метиламина за счет протонирования PBI с образованием (PBI-H<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>x</sub> · (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>2x</sub>, при 380°C с потерей TfOH за счет разложения (PBI-H<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>x</sub> · (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>2x</sub> и, наконец, при 500°C с полным разложением PBI с образованием CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, углеводородов и остатков, богатых углеродом. В работе изучено влияние остаточной воды, которая может накапливаться в процессе работы топливной ячейки. Было показано, что при увеличении относительной влажности с 10 до 40% электропроводность мембраны PBI-DEMA/TfO увеличивается на порядок.

С использованием модельной системы, состоящей из смеси DEMA/TfO и мономера бензимидазола (BIm вместо полимера PBI), изучен механизм переноса протонов методами ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР с импульсным градиентом поля. При отсутствии воды наблюдается быстрый процесс протонного обмена между NH<sub>DEMA</sub><sup>+</sup> и NH<sub>BIm</sub>. В присутствии воды в модельной системе проводимость осуществляется по кооперативному механизму, в котором участвуют все виды частиц NH<sub>DEMA</sub><sup>+</sup>, NH<sub>BIm</sub>, H<sub>2</sub>O, что приводит к повышению скорости совместного переноса протона. На основании полученных данных предложена модель процессов переноса протонов в мембране PBI-DEMA/TfO (рис. 3).

Мембраны для H<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> топливных ячеек на основе PBI, допированные DEMA/TfO, были изучены также в работе [87]. Содержание ионной жидкости в мембране изменялось от 33 до 83%. На основании ИК-спектров сделан вывод, что при увеличении концентрации DEMA/TfO происходит взаимодействие между C=N PBI и N-H аммонийного катиона, в результате чего протонируется имидная группа имидазола. На термограммах ДСК мембран, содержащих менее 67% DEMA/TfO, эндотермических пиков, связанных с плавлением свободной DEMA/TfO, не наблюдается. Однако дальнейшее повышение содержания DEMA/TfO показывает, что небольшое количество свободной ионной жидкости присутствует в структуре PBI-мембраны. Мембраны с высоким содержанием DEMA/TfO имеют электропроводность, которая достигает >10<sup>-3</sup> См см<sup>-1</sup> при 40°C. Такие высокие значения электропроводности авторы связывают как с увеличением ионной подвижности, так и с образованием хорошо развитых ионных каналов. Низкие значения энергии активации электропроводности (ΔG<sub>акт</sub><sup>#</sup>) 14–27 кДж/моль указывают на то, что в этих мембранах доминирует протонный механизм протонного переноса. В то же время при высокой концентрации ионной жидкости в мембране, когда существует свободная DEMA/TfO, перенос протона может осуществляться также и

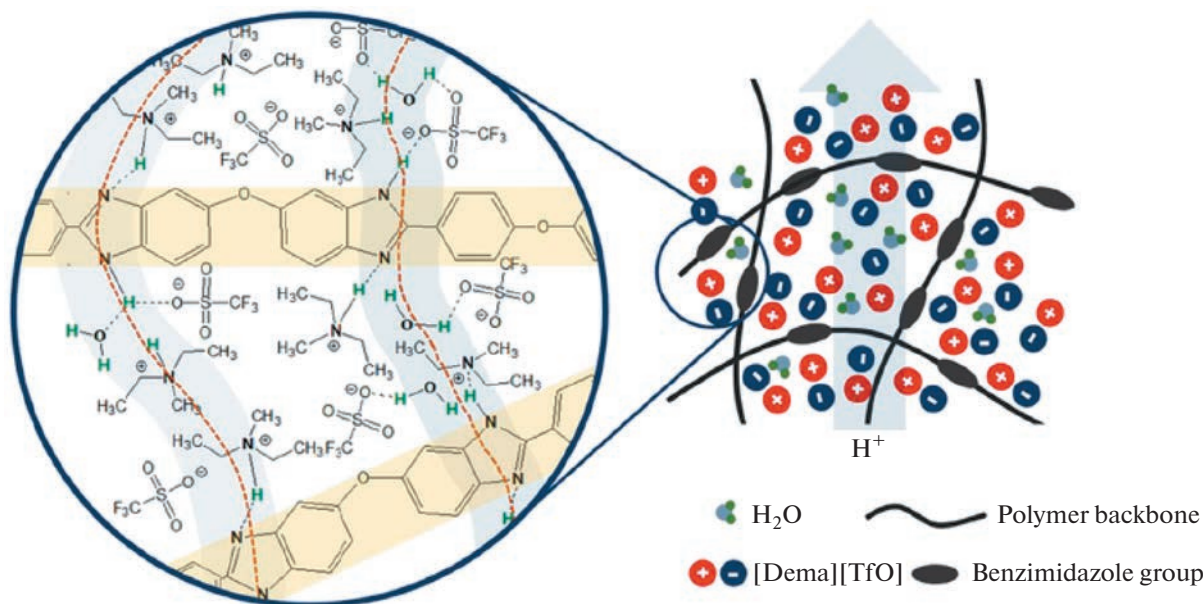


Рис. 3. Транспорт протона в мембране PBI–DEMA/TfO. Взято из работы [85].

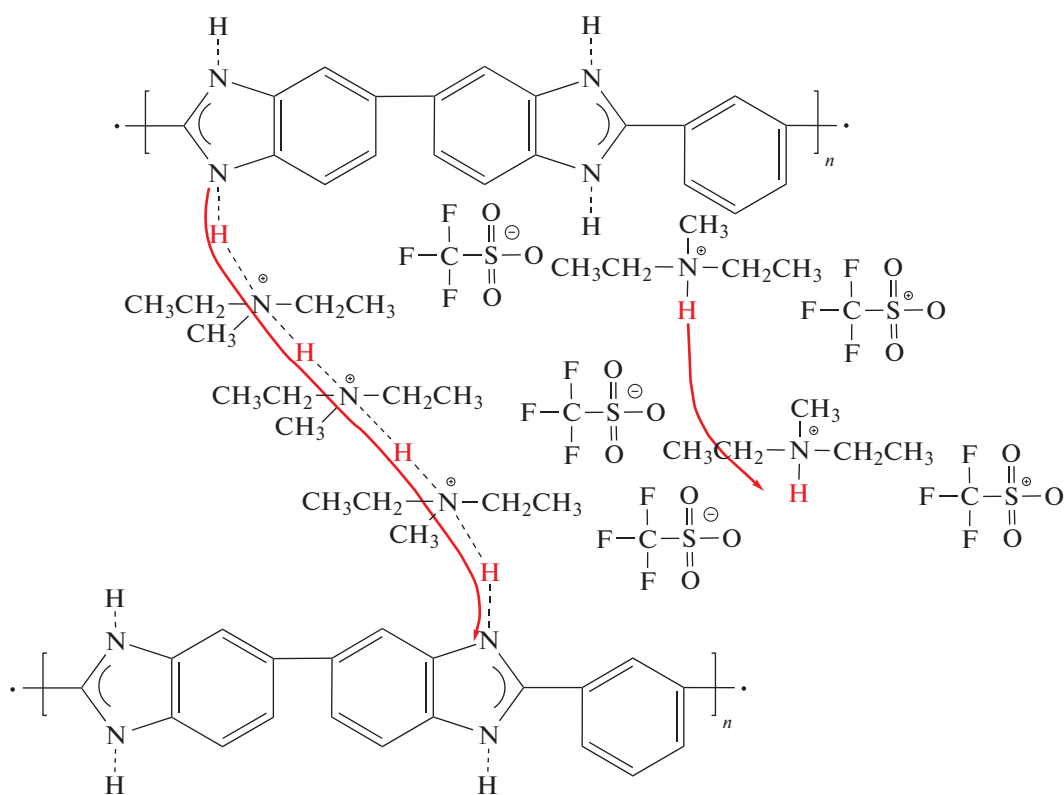


Рис. 4. Гипотеза ионной электропроводности в мембране PBI–DEMA/TfO. Взято из [87].

по транспортному механизму. На рис. 4 приведена предложенная гипотеза ионной электропроводности.  $\text{H}_2/\text{Cl}_2$  топливная ячейка с мембраной PBI–DEMA/TfO, содержащей 83% DEMA/TfO, дает удельную мощность 26.50 и 29.64 мВт/см<sup>2</sup> при 120 и 140°C.

В работе [86] были изучены мембраны, полученные на основе PBI и нескольких ионных жидкостей: трифторметансульфоната диэтилметил-аммония (DEMA/TfO), трифторметансульфоната 1-этил-3-метилимидазолия (EMIm/TfO), бис-(трифторметансульфонил)имида 1-метилимида-

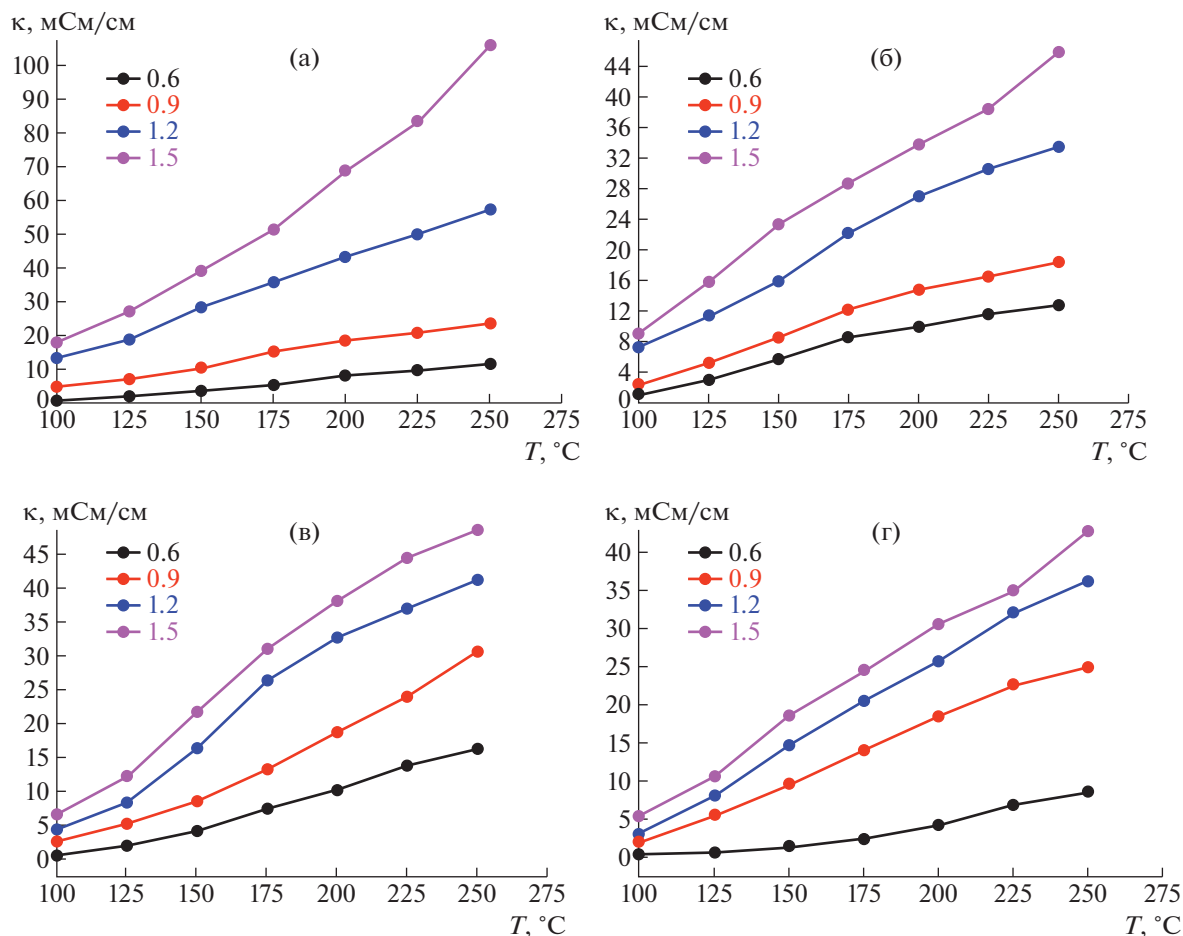


Рис. 5. Температурная зависимость удельной электропроводности безводных мембран PBI—ионная жидкость с различным содержанием ионной жидкости: а – DEMA/TfO, б – EMIm/TfO, в – OHEMIm/TFSI, г – MIm/TFSI. Массовое соотношение PBI : ионная жидкость = 1.0 : 0.6, 1.0 : 0.9, 1.0 : 1.2, 1.0 : 1.5. Взято из работы [86].

золия (MIm/TFSI), бис-(трифторметансульфонил)имида 1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолия (OHEMIm/TFSI). Качественный анализ химической структуры мембран на основе ИК-спектров показал, что DEMA/TfO, MIm/TFSI и OHEMIm/TFSI образуют водородную связь с полимером, в то время как EMIm/TfO физически адсорбируется на PBI и не образует H-связей. Зависимость электропроводности изученных в работе [86] мембран различного состава при 100–250 $^{\circ}\text{C}$  приведена на рис. 5.

Рассчитанные значения энергии активации электропроводности лежат в пределах от 16.0 до 26.8 кДж/моль, на основании чего авторы сделали заключение, что перенос протона осуществляется по механизму Гротгуса, при котором  $\Delta G_{\text{H}}^{\ddagger}$  находится в пределах 14–40 кДж/моль.

Мембраны на основе PBI, допированного методом набухания сильнокислотной протонной ионной жидкостью трифторметансульфонатом 2-сульфоэтилметиламмония (SEMA/TfO), изуче-

ны в работе [90]. В результате взаимодействия кислотного катиона ионной жидкости с основными группами полимера происходит их протонирование с образованием нейтральной молекулы N-метилтаурина. Кроме того, наблюдается быстрый протонный обмен между кислотным катионом SEMA и молекулами воды. В результате протонная проводимость осуществляется как по транспортному механизму катионом протонной ионной жидкости и  $\text{H}_3\text{O}^+$ , так и по кооперативному механизму с участием обоих видов ионов. При этом электропроводность полученных мембран довольно слабая, что объясняется низким уровнем допирования полимера. Степень поглощения полимерной ионной жидкостью полибензимидазолом методом набухания зависит от кислотности катиона: чем ниже кислотность катиона, тем меньше степень набухания. Несмотря на некоторые особенности таких мембран авторы считают, что протонные ионные жидкости с высокой кислотностью по Бренстеду являются

многообещающими кандидатами для использования в качестве неводных электролитов.

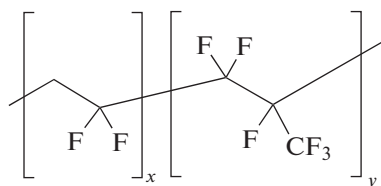
В работе [92] обсуждается влияние природы аниона (Cl, NCS, TFSI, BF<sub>4</sub>) в ионной жидкости с катионом BMIm на электропроводность полимерной мембраны PVI–ионная жидкость. Величины энергии активации электропроводности в зависимости от аниона лежат в такой последовательности  $\Delta G_{\kappa}^{\ddagger}(\text{TFSI}) < \Delta G_{\kappa}^{\ddagger}(\text{Cl}) < \Delta G_{\kappa}^{\ddagger}(\text{BF}_4) < \Delta G_{\kappa}^{\ddagger}(\text{NCS})$ . Они находятся в диапазоне 65–84 кДж/моль, что позволяет сделать предположение о транспортном механизме ионного переноса.

Протонпроводящие мембраны PVI–BMIm/TfO с различным мольным соотношением ИЖ и единичных звеньев полимера (1.35/1, 2.2/1, 3.2/1) были получены в [91]. Изучено их фазовое поведение, термическая и электрохимическая стабильность, измерена удельная электропроводность в широком температурном интервале. Проведенное ДСК-исследование в диапазоне –80...+150°C показало, что никаких фазовых переходов, которые характерны для чистой BMIm/TfO, в мембране не наблюдается. Электропроводность мембран растет с увеличением содержания в них ионной жидкости, но остается ниже электропроводности чистого трифторметансульфоната N-бутилимидазолия.

Подводя итог сказанному выше, можно отметить следующее. Поскольку значения удельной электропроводности полимерных протонпроводящих мембран выше 10<sup>–2</sup> См/см считается достаточной для использования в топливном элементе [118], анализ величин электропроводности мембран PVI–ионная жидкость (табл. 1) показывает, что такие мембраны могут составить серьезную конкуренцию мембранам Нафион. Использование протонной ионной жидкости в PVI-мембране как протонного проводника позволяет существенно расширить температурный интервал работы топливного элемента в высокотемпературную область по сравнению с мембранами PVI–кислота.

*Полимерные электролиты на основе поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилена)*

Сополимер поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилен)



является распространенным фторированным сополимером, который широко применяется в качестве полимерной матрицы благодаря своей вы-

сокой термической и химической стойкости, гидрофобности, способности хорошо удерживать жидкие электролиты в мембранах на его основе.

PVdF–HFP имеет полукристаллическую структуру, т.е. представляет смесь аморфных и кристаллических областей. Кристаллические звенья винилиденфторида обеспечивают структурную целостность, поддерживающую образование самостоятельной пленки, а звенья аморфного гексафторпропилена помогают улавливать большое количество ионных частиц. Группа (–C–F), присутствующая в PVdF–HFP, действует как электроноакцепторная группа, обеспечивающая анодную стабильность. Сополимер PVdF–HFP также показывает высокую растворимость в органических растворителях, что имеет большое значение при изготовлении мембран методом отливки из раствора. В табл. 2 приведены литературные данные по составу и некоторым свойствам полимерных электролитов на основе PVdF–HFP и ионной жидкости.

Среди электрохимических устройств полимерный электролит (PVdF–HFP)–ионная жидкость наиболее широко применяется в конденсаторах, а также при изготовлении полимерных электролитных мембран для батареек/аккумуляторов, где ионная жидкость часто используется в качестве растворителя для солей лития/натрия.

В многочисленных работах [2, 119, 123, 129, 135, 139, 141, 142, 144, 145, 151, 170, 175] было показано, что в результате взаимодействия ионной жидкости с полярными –CF<sub>3</sub>-группами PVdF–HFP происходят значительные конформационные изменения в полимере, приводящие к снижению степени его кристалличности и, как следствие, к росту электропроводности. Так, в работе [2] была выявлена корреляция между изменением проводимости и степенью кристалличности PVdF–HFP в зависимости от концентрации бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIm/Br) (рис. 6).

*Полимерный электролит (PVdF–HFP)–ионная жидкость*

Поскольку основной областью применения полимерного электролита (PVdF–HFP)–ионная жидкость являются суперконденсаторы, в таких электролитах чаще всего используется апротонная ионная жидкость.

Во многих работах было показано, что с увеличением концентрации ионной жидкости электропроводность полимерного электролита (PVdF–HFP)–ионная жидкость растет, достигая определенного предела, а при дальнейшем повышении концентрации ионной жидкости может уменьшаться. В работе [134] было показано, что с увеличением содержания BMIm/I проводимость полимерного электролита (PVdF–HFP)–ионная

**Таблица 2.** Состав мембран на основе PVdF–HFP, относительная влажность  $RH$ , удельная электропроводность  $\kappa$  и температура декомпозиции  $T_{dec}$ 

Мембрана	$RH, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{мСм/см}$	$T_{dec}, ^\circ\text{C}$	Применение	Литература
Полимер + ионная жидкость (мас. %)						
(PVdF-HFP)–EMIm/BF <sub>4</sub> (75%)	N	–60–40	16.8 (30°C)		Электрохимический двуслойный конденса- тор	[119]
[(PVdF-HFP)–EMIm/BF <sub>4</sub> (75%)] + ZnO (5%)	N	–60–40	2.57 (30°C)		То же	[119]
[(PVdF-HFP)–EMIm/BF <sub>4</sub> (75%)] + TiO <sub>2</sub> (5%)	N	–60–40	3.75 (30°C)		«	[119]
(PVdF-HFP)–EMIm/BF <sub>4</sub> (75%)	N	25–65	8.6 (RT)		Суперконденсатор	[120]
(PVdF-HFP)–EMIm/BF <sub>4</sub> (90%)	N	RT	25		Микросуперконденса- тор	[121]
(PVdF-HFP)–BMIIm/BF <sub>4</sub> (80%)	АН	–30–80	1.79 (20°C)	250–350	Суперконденсатор	[122]
(PVdF-HFP)–BMIIm/BF <sub>4</sub> (25–75%)– SN (25–75%)	АН	–30–80	6.4 (20°C)	250–350	«	[122]
(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI (85%)	АН	RT	3.3	350	«	[123]
(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI (96%)	>50 ppm	25–100	8.6 (25°C)		«	[124]
(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI (75%)	N	25	0.95	333	«	[125]
(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI (75%)– LASGP (9%)	N	25	5.22	346	«	[125]
(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI (83%)	АН	RT	11	300	«	[126]
[(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI (83%)]– GO (1%)	АН	RT	25	300	«	[126]
[(PVdF-HFP)/TAIC (5%)]– EMIm/TFSI (75%)	N	RT	1.4	420	Электрохимическое устройство	[127]
(PVdF-HFP)/P(MMA-co-BMA)– EMIm/TFSI (70%)	N	–40–80	1.02 (RT)	300	То же	[3]
[(PVdF-HFP)–GNSs (0.03–0.3%)]– EMIm/TFSI (80%)	N	RT	6.7	400	Суперконденсатор	[128]
(PVdF-HFP)–EMIm/TCM (9–82%)	N	RT	37.6	261	Электрохимическое устройство	[129]
(PVdF-HFP)–EMIm/TfO (80%)	N	20–100	5.2 (RT)		Натрий-серная бата- рея	[130]
(PVdF-HFP)–EMIm/TfO (60%)	0–22	20–160	85 (90°C, RH)* 5 (140°C, АН)*		Топливная ячейка	[131]
(PVdF-HFP)–EMIm/TCB (80%)	АН	20–90	9 (RT)	310	Суперконденсатор	[132]
(PVdF-HFP)–BMIIm/TfO (40, 50, 70%)	N	25–160	19 (160°C)		Топливная ячейка	[90]
(PVdF-HFP)–BMIIm/TfO (60%)	0–22	20–160	18 (140°C, RH)* 17 (160°C, АН)*		То же	[131]
(PVdF-HFP)–BMIIm/TFSI (20–80%)	АН	30–160	0.66 (RT)	300–350	Перезаряжаемая батарея	[133]
(PVdF-HFP)–BMIIm/I (2–5) <sup>a</sup>	N	RT	4		Суперконденсатор	[134]
(PVdF-HFP)–BMIIm/Br (10–50%)	N	25–90	6.3 (RT)	235–325	Электрохимическое устройство	[2]
(PVdF-HFP)–BMIIm/NCS (40%)	N	25–100	0.15 (RT)		Литий-ионная батарея	[135]

Таблица 2. Продолжение

Мембрана	<i>RH</i> , %	<i>T</i> , °C	$\kappa$ , мСм/см	<i>T</i> <sub>dec</sub> , °C	Применение	Литература	
(PVdF-HFP)–BmIm/Cl (50–80%)	N	30–90	4.1 (30°C) 15 (90°C)	300–400	Электрохимический двуслойный конденса- тор	[136]	
[(PVDF-HFP)+PVP]–BmIm/HSO <sub>4</sub> (50–70%)	60	30–130	3.9 (30°C)		Топливная ячейка	[137]	
(PVdF-HFP)–BmIm/Cl (60%)–(1M TetEA/BF <sub>4</sub> в EC/PC(1:1)) (20%)	N	30–100	8.9 (30°C)		Электрохимический двуслойный конденса- тор	[138]	
(PVdF-HFP)–BmIm/BF <sub>4</sub> (10–90%)	N	30–90	5.9 (30°C)		Электрохимическое устройство	[139]	
[(PVdF-HFP)–BmIm/I (4) <sup>a</sup> ] + CNTs (1 × 10 <sup>-3</sup> –4 × 10 <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	N	RT	17.6		Суперконденсатор	[134]	
(PVdF-HFP)–EIm/TfO (40, 50, 70%)	N	25–160	9.5 (100°C)		Топливная ячейка	[97]	
(PVdF-HFP)–EIm/Br (10–80%)	N	RT	4.82		Суперконденсатор	[140]	
(PVdF-HFP)–AEIm/TFSI (33.3– 85.7%)	N	RT	0.052		Электрохимический двухслойный конденса- сатор	[141]	
(PVdF-HFP)–AMIm/TFSI (33.3– 85.7%)	N	RT	0.029		Электрохимический двуслойный конденса- тор	[141]	
(PVdF-HFP)–AMEtIm/TFSI (33.3– 85.7%)	N	RT	0.039		То же	[141]	
(PVdF-HFP)–DMEA/TFA (0.005) <sup>b</sup>	АН	50, 100	2.1 (50°C)		190	Электрохимическое устройство	[142]
(PVdF-HFP)–DEA/TFA (0.005) <sup>b</sup>	АН	50, 100	2.97 (50°C)		212	То же	[142]
(PVdF-HFP)–TEA/TFA (0.005) <sup>b</sup>	АН	50, 100	1.76 (50°C)		186	«	[142]
(PVdF-HFP)–TEOA/TFA (0.005) <sup>b</sup>	АН	50, 100	1.02 (50°C)		203	«	[142]
(PVdF-HFP)–DIPEA/TFA (0.005) <sup>b</sup>	АН	50, 100	1.68 (100°C)	194	«	[142]	
(PVdF-HFP)–TBA/TFA (0.005) <sup>b</sup>	АН	50, 100	0.36 (50°C)		«	[142]	
(PVdF-HFP)–AMEtA/TFSI (33.3– 85.7%)	N	RT	0.13		Электрохимический двуслойный конденса- тор	[141]	
(PVdF-HFP)–MMEtA/TFSI (33.3– 85.7%)	N	RT	0.145		То же	[141]	
((PVdF-HFP)+Nafion) (32%)+SWCNT (20%)–DEMMsA/BF <sub>4</sub> (48%)	N	RT	0.17		Устройства преобразо- вания энергии	[1, 143]	
((PVdF-HFP)+Nafion) (32%)+SWCNT (20%)–DEMMsA/CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> (48%)	N	RT	0.16		То же	[1, 143]	
((PVdF-HFP)+Nafion) (32%)+SWCNT (20%)–DEMMsA/C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> (48%)	N	RT	0.07		«	[1, 143]	
((PVdF-HFP)+Nafion) (32%)+SWCNT (20%)–DEMMsA/TFSI (48%)	N	RT	0.11		«	[1, 143]	
Полимер + ионная жидкость + кислота							
(PVdF-HFP)–DEMA/TfO (0–80%)– H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (40%)	АН	RT	0.63	100–200	Топливная ячейка	[144]	

Таблица 2. Продолжение

Мембрана	$RH, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{мСм/см}$	$T_{dec}, ^\circ\text{C}$	Применение	Литература
(PVdF-HFP)–DEMA/TfO(10–80%)– HClO <sub>4</sub> ·SiO <sub>2</sub> (N)	АН	RT, 100	0.6 (100°C)		Топливная ячейка суперконденсатор	[145]
Полимер + ионная жидкость + Li(Na) соль						
[(PVdF-HFP)–EMIm/TfO (80%)]– (0.5M Na/TfO в EMIm/TfO)	N	20–100	5.7 (RT)		Натрий-серная батарея	[130]
((PVdF-HFP)+TiO <sub>2</sub> )–(0.5M Na/TfO в BMIm/TfO)	АН	35–80	0.4 (RT)		«	[146]
(PVdF-HFP)–(0.5M Na/TfO в BMIm/TfO)	N	25–50	0.21 (30°C)	400	Натрий-ионная батарея	[147]
(PVdF-HFP)–(0.5M Na/TfO в EMIm/TfO)	N	25–50	0.25 (30°C)	400	«	[147]
(PVdF-HFP)–(1M Na/TFSI в BMIm/TFSI) (20–70%)	N	30–100	1.9 (30°C)	368–394	«	[148]
(PVdF-HFP)–[1M Na/TFSI в (EC- DEC/TEGDME/EMIm/BF <sub>4</sub> )] (75%)	N	30–70	4.7 (70°C)		«	[149]
(PVdF-HFP)–Na/NCS (30%)– EMIm/TCM (0–10%)	N	RT	0.78		Электрохимический двуслойный конденса- тор	[150]
[(PVdF-HFP)+rGO-PEG-NH <sub>2</sub> (0– 5%)]–EMIm/TFSI (30–50%)–Li/TFSI (20%)	АН	30–100	2.1 (30°C)	315–342	Литий-ионная батарея	[151]
(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI(0–50%)– (1M Li/TFSI в DME/DOL(1:1))(40– 60%)	N	25–75	0.88 (RT)	400	Перезаряжаемая литий-металлическая батарея	[152]
(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI (33%)– Li/TFSI (23.5%)–SiO <sub>2</sub> (20%)	N	25–100	0.74 (25°C)	300	Литий-ионная батарея	[153]
[(PVdF-HFP)–Li/TFSI (20%)]– EMIm/TFSI (80%)	АН	30–50	0.64 (30°C)	200	То же	[154]
[(PVdF-HFP)–Li/TFSI (20%)]– BMIm/BF <sub>4</sub> (0–60%)	0.5 ppm	RT	1.7	300–400	Перезаряжаемая литий-ионная батарея	[155]
[(PVdF-HFP)–Li/TFSI (20%)]– BMIm/BF <sub>4</sub> (0–70%)	0.5 ppm	RT	3.2	300–400	Литий-металлическая батарея	[156]
(PVdF-HFP)–(0.5M Li/TFSA в EMIm/TFSA) (90%)	0.5 ppm	10–50	1.7 (20°C)		Литий-ионная батарея	[157]
(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI (20–60%)– Li/TFSI (20%)	АН	25	4.3		То же	[158]
[(PVdF-HFP)–Li/TFSI(20%)]– BMIm/TFSI(0–70%)	АН	30–160	2.07 (30°C)	300–350	«	[133]
(PVdF-HFP)–Li/TFSI (25.33%)– EMIm/TFSI (33–50%)	N	20–80	4.6 (30°C)		«	[159]
(PVdF-HFP)–BMIm/TFSI (60%)– Li/TFSI (20%)	АН	30–90	1.8 (30°C)		«	[160]
[(PVdF-HFP)+SiO <sub>2</sub> (2%)]– BMIm/TFSI(60%)–Li/TFSI(20%)	АН	30–90	5.23 (30°C)		«	[160]
[(PVdF-HFP)+SiO <sub>2</sub> (2.8%)]– EMIm/TFSI(55.6%)–Li/TFSI(13.9%)	АН	20–60	1.53 (20°C)		Суперконденсатор	[161]

Таблица 2. Продолжение

Мембрана	$RH, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{мСм/см}$	$T_{dec}, ^\circ\text{C}$	Применение	Литература
[(PVdF-HFP)+Poly(VPIM/TFSI)]–EMIm/TFSI–Li/TFSI	N	25–85	0.92 (RT)	352	Литий-ионная батарея	[162]
[(PVdF-HFP) + SiO <sub>2</sub> + Poly(VPIM/TFSI)]–EMIm/TFSI–Li/TFSI	N	25–85	1.69 (RT)	368	То же	[162]
[(PVdF-HFP)+Poly(VPIM/TFSI)]–BMIm/TFSI–Li/TFSI	N	25–85	0.7 (RT)	362	«	[163]
[(PVdF-HFP)+TiO <sub>2</sub> ](–0.1–0.5M Li/TFSI в C <sub>3</sub> CNMIm/TFSI)	АН	20–70	0.3 (20°C)	200	«	[164]
[(PVdF-HFP)+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.5–1.8%)]–BMIm/BF <sub>4</sub> (11–27%)–Li/TFSI (12–14.5%)–(PC+EC)(1:1) (30–36%)	N	25–75	5.26 (25°C)	150	«	[165]
(PVdF-HFP)–PDEIm/TFSI (60%)–(1M Li/TFSI в EC/DMC(1:1))	N	25–80	1.78 (25°C)	350	«	[166]
[(PVdF-HFP)+SiO <sub>2</sub> (30%)]–[1M Li/TFSI в [EMIm/TFSI (25–100%)+EC/DEC]	0.1	25–100	4.0 (RT)*	145–198	Литий-металлическая батарея	[167]
[(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI (75%)]–[1M Li/PF <sub>6</sub> в EC:DEC(1:1)]	N	25	14.8		Суперконденсатор	[125]
[(PVdF-HFP)–LASGP (9%)–EMIm/TFSI (75%)]–[1M Li/PF <sub>6</sub> в EC:DEC(1:1)]	N	25	78		«	[125]
[(PVdF-HFP)–Li/BF <sub>4</sub> (15%)]–BMIm/BF <sub>4</sub> (5–20%)	N	30–90	0.02 (RT)		Литий-ионная батарея	[168]
(PVdF-HFP)–(0.3M Li/BF <sub>4</sub> в BMIm/BF <sub>4</sub> ) (20–80%)	АН	30–160	5 (30°C)*	300–380	Электрохимическое устройство	[169]
[(PVdF-HFP)+SiO <sub>2</sub> ](–0.3M Li/TfO в EMIm/TfO)(50–65%)	АН	–30–80	3 (30°C)	320–330	Литий-ионная батарея	[170]
(PVdF-HFP)–(0.3M Li/TfO в EMIm/TfO) (80%)	N	25–85	4.5 (RT)		Суперконденсатор	[171]
(PVdF-HFP)–(0.3M Li/TfO в EMIm/TfO) (65%)–EC/PC(1:1) (15%)	N	25–85	8 (RT)		«	[171]
(PVdF-HFP)–(1M Li/NfO в EMIm/NfO) (60–80%)	АН	–50–100	3.09 (30°C)	330	Литий-ионная батарея	[172]
(PVdF-HFP)–(1M Li/NfO в BMIm/NfO) (60–80%)	АН	–50–100	26.1 (100°C)	336	Перезаряжаемая литий-ионная батарея	[173]
(PVdF-HFP)–EMIm/DCA (60%)–LiClO <sub>4</sub> (10%)	N	RT	0.6	300	Литий-ионная батарея	[174]

Примечание. RT – комнатная температура, АН – безводные условия, FH – полностью увлажненные условия.

<sup>a</sup> Число молей ионная жидкость–кислота на 1 моль повторяющихся звеньев PVI.

<sup>b</sup> Число молей ионной жидкости на 1 грамм полимера/сополимера.

N – не указано.

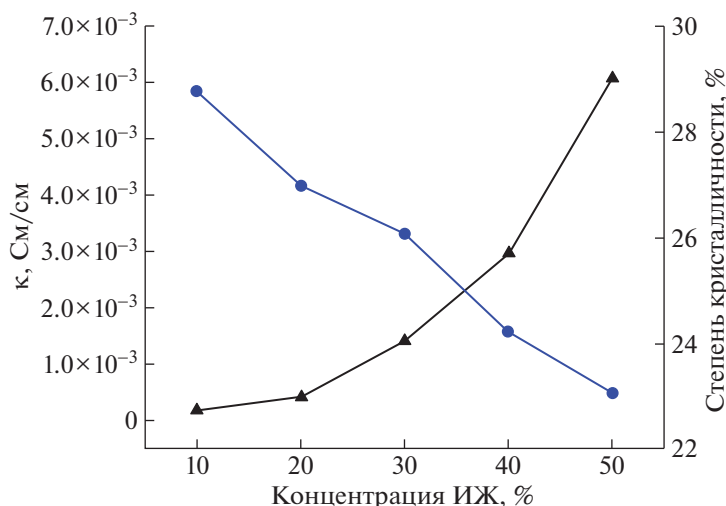
\*Значение взято из графика.

\*\*Поглощение, %.

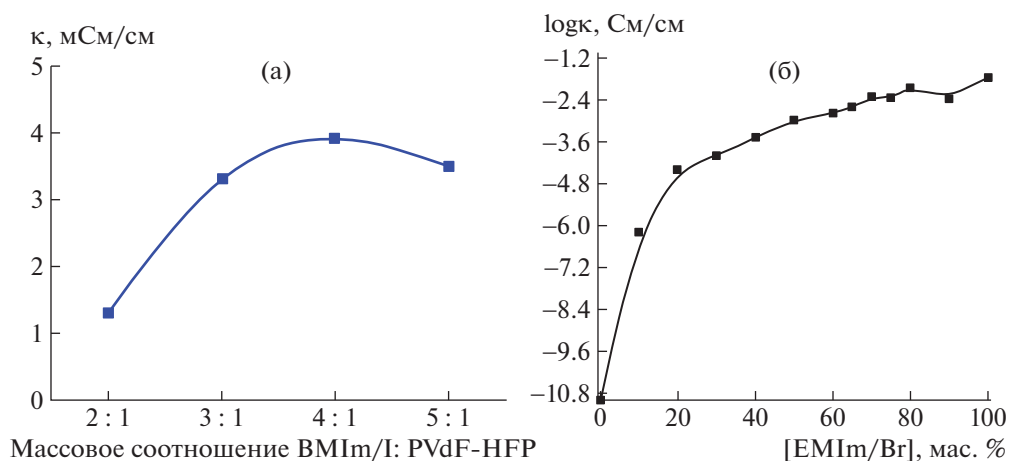
жидкость возрастает за счет увеличения числа ионных частиц, достигая значения 3.9 мСм/см при массовом соотношении BMIm/I : (PVdF-HFP),

равном 4 : 1. Однако дальнейший рост ионной жидкости приводит к уменьшению ионной проводимости из-за ионной агрегации (рис. 7а).





**Рис. 6.** Изменение электропроводности и степени кристалличности полимерного электролита (PVdF–HFP)–BMIm/Br в зависимости от концентрации ионной жидкости (ИЖ). Взято из работы [2].



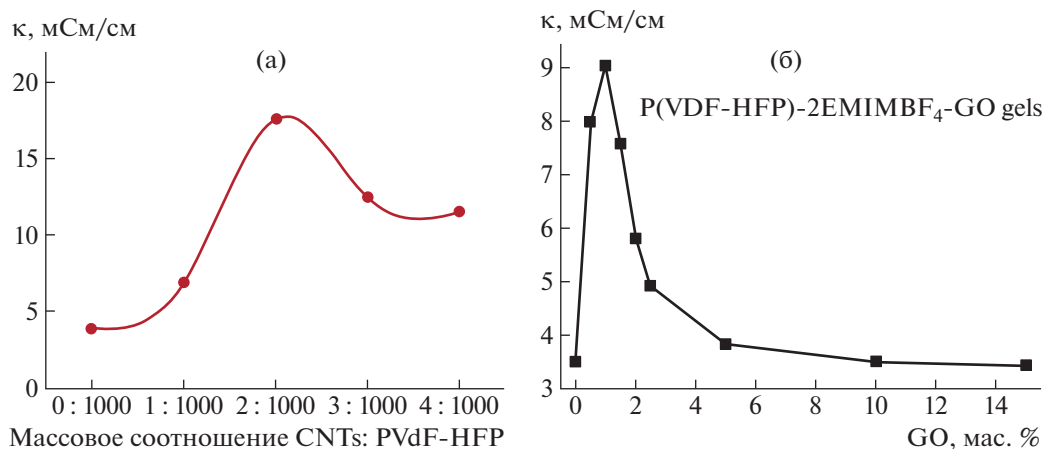
**Рис. 7.** Электропроводность полимерного электролита (PVdF–HFP)–ионная жидкость при комнатной температуре как функция концентрации ионной жидкости. а – BMIm/I [134], б – EMIm/Br [140].

При добавлении бромида 1-этил-3-метилимидазолия (EMIm/Br) (~10 мас. %) в исходный полимер PVdF–HFP проводимость системы также возрастает, достигая значения  $4.82 \times 10^{-3}$  См/см при концентрации ионной жидкости 70 мас. %, а при дальнейшем увеличении концентрации EMIm/Br остается практически неизменной [140] (рис. 7б).

В работе [129] были получены полимерные электролитные пленки на основе PVdF–HFP с различным содержанием ионной жидкости трицианометанида 1-этил-3-метилимидазолия (EMIm/TCM). Ионная проводимость полимерных электролитных пленок увеличивается с повышением содержания ионной жидкости в исходном полимере, достигая максимальной величины 37 мСм/см при

степени допирования 300 мас. %, что выше электропроводности чистой ионной жидкости. Установлено, что пленки, содержащие до 400 мас. % ионной жидкости (максимум) механически устойчивы, но при более высоком содержании ионной жидкости (т.е. при 450 мас. %) полимер становится очень хрупким и трудно обрабатываемым. Электрохимическое окно пленки оптимизированного состава с позиций электропроводности и механической прочности составило 2 В.

Влияние эфирных заместителей в ионных жидкостях на основе имидазолия и аммония на характеристики электрохимических конденсаторов с двойным слоем, состоящих из гелевого полимерного электролита (PVdF–HFP)–ионная жидкость и электрода из восстановленного оксида графена исследовано в работе [141]. Несмотря



**Рис. 8.** а – Электропроводность полимерного электролита (PVdF-HFP)–BMIm/I–CNTs с различным массовым соотношением CNTs : PVdF–HFP при массовом соотношении BMIm/I : PVdF–HFP, равном 4 : 1 [134]; б – электропроводность полимерного электролита (PVdF–HFP)–EMIm/BF<sub>4</sub>–оксид графена (GO) в зависимости от содержания оксида графена. Массовое соотношение EMIm/BF<sub>4</sub> : PVdF–HFP равно 2 [126].

на то, что размер аммонийных катионов и вязкость ионной жидкости с ними больше, чем у солей, содержащих имидазольные катионы, электропроводность полимерного электролита с ними выше. По мнению авторов, имеются две причины и обе приводят к уменьшению физического взаимодействия между полимерной матрицей и ионной жидкостью: 1) гидрофобный характер PVdF–HFP, возможно, позволил мобилизовать катионные эфирные группы, которые имеют относительно более высокий гидрофильный характер, и 2) трехмерная структура катионов на основе аммония предотвратила вероятность стэкинга, который может произойти в  $\pi$ -системе из-за относительно плоской структуры катионов имидазолия. Кроме того, ионные жидкости, содержащие аммонийные катионы, в большей степени уменьшают степень кристалличности PVdF–HFP по сравнению с ионными жидкостями, содержащими имидазольные катионы. Результаты показали, что присутствие эфирных групп в ионной жидкости на основе имидазола и более длинных эфирных групп в ионной жидкости на основе аммония может увеличить емкость из-за более плотной упаковки ионов на поверхности электрода.

В работе [142] исследовано влияние алкиламмонийных катионов на термические (температур фазовых переходов и разложения) и электрохимические (электропроводность, электрохимическое окно) характеристики мембран из PVdF–HFP, допированных протонрацетат-аниона и диэтил-, диметилэтил-, триэтил-, трибутил-, диизопропилэтил-, триэтаноламмония. Электропроводность полученных мембран возрастает в ряду катионов TBA(DIPEA)–TEA(TEOA)–DMEA(DEA).

Мембраны имеют широкое электрохимическое окно, которое лежит в пределах 6.1–7.6 В при 50°C и сужается по мере повышения температуры. Наибольшее значение ЭХО имеет мембрана с TBA/TFA, а наименьшее – мембрана с DMEA/TFA.

Для получения полимерного электролита (PVdF–HFP)–BMIm/I с более высокой ионной проводимостью в него вводят углеродные нанотрубки (CNTs) [134]. По мере увеличения массового отношения CNTs/PVdF–HFP ионная проводимость сначала возрастает, а затем падает (рис. 8а). При массовом соотношении CNTs/PVdF–HFP, равном 2 : 1000 была достигнута максимальная ионная проводимость 17.6 мСм/см, которая почти в 4.5 раза выше электропроводности полимерного электролита (PVdF–HFP)–BMIm/I без CNTs. Увеличение ионной проводимости при добавлении CNTs, возможно, связано с тем, что CNTs формирует сеть каналов в полимерном электролите для быстрого переноса ионов, а также способствует диссоциации ионной жидкости, что приводит к более высокой концентрации ионов. Однако добавление слишком большого количества CNTs может блокировать перенос ионов, что вызывает снижение ионной проводимости.

Аналогичное влияние добавки оксида графена (GO) на электропроводность полимерного электролита (PVdF–HFP)–EMIm/BF<sub>4</sub> было изучено в работе [126]. При введении лишь небольшого количества оксида графена (1 мас. %) в полимерный электролит резко увеличивается ионная проводимость (на ~260%) по сравнению с чистым полимерным электролитом. Из-за обилия кислородсодержащих функциональных групп на поверхности и краях листов оксид графена взаи-

действует с сополимером, образуя аморфную фазу и таким образом увеличивая ионную проводимость полимерного электролита. Кроме того, благодаря однородному распределению оксида графена в виде трехмерной сетки в (PVdF–HFP)–EMIm/BF<sub>4</sub> создается сеть непрерывных и взаимосвязанных транспортных каналов для облегчения переноса ионов, что так же приводит к значительному увеличению ионной проводимости. При дальнейшем повышении содержания оксида графена в полимерном электролите его избыточное количество блокирует эти транспортные каналы, в результате чего снижается электропроводность (рис. 86). Изготовленный с использованием (PVdF–HFP)–2EMIm/BF<sub>4</sub>–оксид графена в качестве полимерного электролита твердотельный суперконденсатор демонстрирует меньшее внутреннее сопротивление, более высокую емкость и лучшую стабильность цикла, чем суперконденсатор с (PVdF–HFP)–2EMIm/BF<sub>4</sub> и суперконденсатор с EMIm/BF<sub>4</sub>. Эти превосходные характеристики обусловлены высокой ионной проводимостью, отличной совместимостью с углеродными электродами и долгосрочной стабильностью полимерного электролита, допированного оксидом графена.

При увеличении концентрации наполнителя, многослойных графеновых нанолитов (ad-GNSs), электропроводность полимерного электролита (PVdF–HFP)–EMIm/TFSI также сначала возрастает почти в 2 раза, а при дальнейшем повышении концентрации ad-GNSs незначительно снижается [128]. Полученный полимерный электролит (PVdF–HFP)–EMIm/TFSI–(ad-GNSs) имеет очень хорошую термическую стабильность до 400°C и широкое электрохимическое окно (3 В). Твердотельный суперконденсатор на основе коммерческого активированного угля с использованием модифицированного полимерного электролита показывает улучшенные электрохимические характеристики по сравнению с соответствующим полностью твердотельным суперконденсатором, использующим полимерный электролит (PVdF–HFP)–EMIm/TFSI без добавок ad-GNSs. В частности, достигается меньшее внутреннее сопротивление и сопротивление переноса заряда, более высокая удельная емкость, лучшие показатели скорости и стабильности циклирования.

В работе [119] при изучении влияния неорганических наполнителей, наночастиц TiO<sub>2</sub> и ZnO, на свойства полимерного электролита (PVdF–HFP)–EMIm/BF<sub>4</sub> было показано, что не только ионная жидкость, но и наночастицы снижают степень кристалличности PVdF–HFP при введении их в полимерную матрицу. Однако при этом значительного увеличения электропроводности не наблюдалось. Изготовленная ячейка электрического двуслойного конденсатора (EDLC) с по-

лимерным электролитом с добавкой TiO<sub>2</sub> демонстрирует более высокую удельную емкость по сравнению с EDLC с наночастицами ZnO из-за более высокой диэлектрической проницаемости TiO<sub>2</sub>, который способствует диссоциации ионной жидкости. В первом цикле удельная плотность энергии и удельная мощность для элемента EDLC, изготовленного с использованием электролита с наполнителем TiO<sub>2</sub>, полученные при удельном токе 1 А/г, составляют 33.19 Вт · ч/кг и 1.17 кВт/кг соответственно.

В отличие от приведенной работы выше [119] добавление в полимерный электролит (PVdF–HFP)–EMIm/TFSI керамического наполнителя Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.33</sub>Sc<sub>0.17</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LASGP) приводит к значительному росту электропроводности [125], повышает как механическую прочность, так и электрохимическую стабильность пленок.

В работе [122] был получен композитный полимерный электролит на основе PVdF–HFP, ионной жидкости EMIm/BF<sub>4</sub> и органического наполнителя сукцинонитрила. Частичная замена ионной жидкости в полимерном электролите (PVdF–HFP)–BMIm/BF<sub>4</sub> на сукцинонитрил повышает электропроводность. Присутствие неионогенного и высокополярного сукцинонитрила, обладающего высокой молекулярной диффузией, воскообразной природой, хорошей сольватирующей способностью и высокой диэлектрической проницаемостью, снижает кристалличность PVdF–HFP, способствует диссоциации ионной жидкости и увеличивает подвижность ионов. Полимерный электролит, содержащий оптимизированное соотношение ионная жидкость : сукцинонитрил, имеет ионную проводимость 6.40 мСм/см при комнатной температуре и диапазон электрохимической стабильности 2.9–2.5 В. Симметричная углерод–углеродная твердотельная суперконденсаторная ячейка с данным полимерным электролитом обладает удельной емкостью 176 Ф/г при 0.18 А/г и 138 Ф/г при 8 А/г, показала максимальную мощность 24.5 кВт/кг и плотность энергии 36 Вт ч/кг при удельном токе 1.5 А/г.

Таким образом, к свойствам, позволяющим рассматривать (PVdF–HFP)–ионная жидкость в качестве перспективных полимерных электролитов для использования в различных электрохимических устройствах, относятся главным образом их достаточно высокая ионная проводимость при комнатной температуре (10<sup>-2</sup> См/см), высокая электрохимическая стабильность (до 5В), широкий диапазон рабочих температур (до 300–400°C).

*Полимерный электролит (PVdF–HFP)–ионная жидкость–соль Li/Na*

Изучению полимерных электролитов для литиевых источников тока, в которых в качестве по-

лимерной матрицы используется PVdF–HFP, посвящено большое количество работ. Ионные жидкости в таких полимерных электролитах выступают или в качестве растворителя солей лития, или в качестве пластификатора, когда используется соль лития в органическом растворителе.

В работе [147] проведено сравнение электрохимических характеристик полимерных электролитов, полученных пропиткой пористого PVdF–HFP растворами солей натрия в ионных жидкостях (EMIm/TFSI, BMIm/TFSI) и в органических растворителях (пропиленкарбонате и фторэтиленкарбонате). Электролит на основе ионных жидкостей обладает такими преимуществами, как высокая термическая стабильность, нелетучесть и большое электрохимическое окно, однако его высокая вязкость сдерживает подвижность ионов натрия как в самой жидкости, так и в полимерной матрице. Кроме того, ион натрия в полимерном электролите на основе ионных жидкостей подвергается сильному взаимодействию с другими ионами, что так же приводит к снижению подвижности. Значения электропроводности такого полимерного электролита в пять раз ниже (около 0.21 и 0.25 мСм см<sup>-1</sup> при 30°C) по сравнению с величинами для полимерного электролита на основе солей натрия в органических растворителях. При комнатной температуре значения электропроводности для полимерных электролитов на основе PVdF–HFP, допированных растворами LiTFSI в тетрафтороборате 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIm/BF<sub>4</sub>) [155, 156, 165], в *бис*-(трифторметилсульфонил)имиде 1-этил-3-метилимидазолия (EMIm/TFSI) [151–153, 157–159, 161, 162, 167], в *бис*-(трифторметилсульфонил)имиде 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIm/TFSI) [133, 160, 163], в зависимости от концентрации ионной жидкости и способа допирования лежат в пределах 1–5 мСм см<sup>-1</sup>. С увеличением содержания ионной жидкости в полимерном электролите (PVdF–HFP)–ионная жидкость–соль лития электропроводность сначала возрастает, а потом снижается [152, 167] аналогично рассмотренному выше влиянию концентрации ионной жидкости на электропроводность полимерного электролита (PVdF–HFP)–ионная жидкость. Как показано в работах [151, 160, 164, 170], введение наполнителей в полимерную матрицу также увеличивает электропроводность, однако оно не столь значительно, и электропроводность полимерного электролита имеет тот же порядок величин, что и без добавления наполнителя. В то же время необходимо отметить, что введение наполнителей повышает термическую и электрохимическую стабильность полимерных электролитов. Более значительное увеличение электропроводности на один–два порядка наблюдается в системах, где ионные жидкости используются в качестве пластификато-

ра, а допирование полимерной матрицы проводят раствором соли лития в органическом растворителе [125].

Аналогичные результаты были получены в работе [148] для полимерного электролита, в котором раствор соли натрия (NaTFSI) в ионной жидкости (BMIm/TFSI) был включен в полимерную матрицу PVdF–HFP. С повышением содержания раствора в полимерном электролите ионная проводимость увеличивается, и самое высокое значение  $1.9 \times 10^{-3}$  См см<sup>-1</sup> при 30°C было достигнуто при содержании раствора 70%, при этом полимерный электролит термически стабилен до 368°C и имеет широкое электрохимическое окно 4.2 В. Сообщается об образовании полярной β-фазы в матрице в присутствии раствора, которая увеличивается с повышением его содержания. Кроме того, обнаружено снижение температуры стеклования с увеличением содержания раствора из-за пластифицирующего эффекта ионной жидкости. Исследована электрохимическая эффективность полуэлемента (Na–NMC/PE/Na), где PE – полимерный электролит оптимизированного состава, выступающий в качестве сепаратора, Na–NMC катод и Na–металлическим анодом. Ячейка обеспечивает удельную разрядную емкость 108 мА ч г<sup>-1</sup> при скорости 0.1°C. После 200 циклов заряда–разряда емкость сохраняется на 94%, что служит показателем высокой циклируемости.

Сравнительный анализ результатов исследования полимерных электролитов на основе матриц из полиэтиленоксида, PVdF, PVdF–HFP, полиметилметакрилата, полиакрилонитрила, поливинилхлорида, полиакрилатов показал [176], что среди рассмотренных полимеров PVdF–HFP является наиболее перспективным полимером при разработке новых электролитов для литиевых источников тока.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимерные электролиты на основе ионной жидкости благодаря хорошей ионной проводимости, механической, термической, химической и электрохимической стабильности составляют превосходную альтернативу жидким электролитам и могут быть использованы в различных электрохимических устройствах. В настоящей работе представлен обзор литературы в области полимерных электролитов типа полимер+ионная жидкость, а также композитных систем на их основе, применяемых в качестве мембран в топливных элементах, батарейках и суперконденсаторах. В качестве полимерной матрицы рассмотрены полибензимидазол и поли(винилиденфторид-*co*-гексафторпропилен), а среди ионных жидкостей основное внимание уделено элект-

тролитам, содержащим алкиламмониевые и алкилимидазольные катионы.

Полибензимидазолы, допированные протон-генерирующими добавками, являются на сегодняшний день наиболее перспективными материалами для изготовления протонпроводящих мембран, для среднетемпературных топливных элементов. Использование протонной ионной жидкости как протонного проводника в PBI-мембране дает возможность существенно расширить температурный интервал работы топливного элемента в высокотемпературную область по сравнению с мембранами PBI-кислота. Введение ионной жидкости в полимерную мембрану PBI-кислота приводит не только к улучшению механических свойств мембран, но и повышает термическую стабильность и электропроводность.

Использование PVdF-HFP в качестве матрицы при изготовлении полимерных электролитов позволило увеличить растворимость в различных органических растворителях, понизить кристалличность, увеличить механическую прочность. Полимерные электролиты (PVdF-HFP)-ионная

жидкость обладают достаточно высокой ионной проводимостью при комнатной температуре и электрохимической стабильностью, широким диапазоном рабочих температур.

Многочисленные исследования показали, что ионные жидкости в составе полимерного электролита (PVdF-HFP)-ионная жидкость-соль Li/Na для химических источников тока благодаря своим уникальным свойствам (высокая ионная проводимость, широкое электрохимическое окно, невоспламеняемость, незначительное давление пара, отличная смешиваемость с традиционными жидкими электролитами и хорошая термостабильность) являются перспективной альтернативой традиционным органическим пластификаторам (этиленкарбонату, пропиленкарбонату, диэтилкарбонату, полиэтиленгликолю и т.д.).

Показано, что введение в состав рассмотренных полимерных электролитов неорганических наполнителей (диоксидов кремния, титана, циркония, оксида графена, углеродных нанотрубок, слоистых силикатов) улучшает их механические, термические и химические свойства.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Список использованных в статье сокращений

Катионы	
AEIm	3-аллил-1-этилимидазолий
AMIm	3-аллил-1-метилимидазолий
AMEtA	N-метил-2-(2-метоксиэтокси)-N,N-бис[2-(2-метоксиэтокси)этил]этан-1-аммоний
AMEtIm	N-метил-2-(2-метоксиэтокси)-N,N-бис[2-(2-метоксиэтокси)этил] имидазолий
ApMIm	1-(3-аминопропил)-3-метилимидазолий
BIm	1-бутилимидазолий
BMIm	1-бутил-3-метилимидазолий
C <sub>3</sub> CNMIm	1-цианометил-3-метилимидазолий
DEA	диэтиламмоний
DEMA	диэтилметиламмоний
DEMMsA	N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил) аммоний
DIPEA	диизопропилэтиламмоний
DMEA	диметилэтиламмоний
DMEtOHА	N,N-диметил-N-(2-гидроксиэтил)аммоний
EIm	1-N-3-этилимидазолий
EMIm	1-этил-3-метилимидазолий
HMIm	1-гексил-3-метилимидазолий
MIm	1-N-3-метилимидазолий
MMEtA	N-метил-N-трис(2-метоксиэтил) аммоний
MsMIm	1-(3-триметоксисилилпропил)-3-метилимидазолий
MtOHTMA	(2-гидроксиметил) триметиламмоний
OHEMIm	1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолий

PDEIm	поли(1,2-диэтоксиэтилимидазолий)
Pr(MIm) <sub>2</sub>	1,3-ди(3-метилимидазолия) пропан
SEMA	2-сульфоэтилметиламмоний
TBA	трибутиламмоний
TEA	триэтиламмоний
TEOA	триэтаноламмоний
TESPA	триэтил(3-сульфопропил)аммоний
TetEA	тетраэтиламмоний
<b>Анионы</b>	
BF <sub>4</sub>	тетрафтороборат
Br	бромид
CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub>	трифтор(трифторметил)борат
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub>	(перфторэтил)трифторборат
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	диметилфосфат
Cl	хлорид
DCA	дицианамид
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	дигидрофосфат
HSO <sub>4</sub>	гидросульфат
I	иодид
NCS	тиоцианат
NfO	нонафтор-1-бутансульфонат
PF <sub>6</sub>	гексафторфосфат
TCB	тетрацианоборат
TCM	трицианометанид
TFA	трифторацетат
TfO	трифторметансульфонат
TFSI	бис-(трифторметилсульфонил)имид
<b>Наполнители</b>	
CNTs	углеродные нанотрубки
ETS	функционализированный микропористый материал титаносиликатного типа
GNSs	нанолиты графена
GO	оксид графена
rGO-PEG-NH <sub>2</sub>	ковалентно связанный 2,2''-(этилендиокси)бис(этиламин) с восстановленным оксидом графена
IPTS	3-(триэтоксисилил)пропил изоцианат
LASGP	Li <sub>1.5</sub> Al <sub>0.33</sub> Sc <sub>0.17</sub> Ge <sub>1.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
MDA	дендример на основе меламин, функционализированный мезопористым кремнезем SBA-15
NaY	цеолит натриевого типа
NH <sub>4</sub> BEA	крупнопористый цеолит
SiO <sub>2</sub> -Poly(VPIM/TFSI)	ионная жидкость, ковалентно связанная с наночастицами кремнезема
SN	сукцинонитрил
SWCNT	одностенная углеродная нанотрубка
TAIC	триаллилизотиоцианурат
<b>Полимеры</b>	
PBI	поли-2,2'-(м-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол)
PBI-O-Ph	производное полибензимидазола, содержащее бензофурановые фрагменты

P(MMA-co-BMA)	поли(метилметакрилат-co-бутилметакрилат)
pPBI	пористый полибензимидазол
PVdF-HFP	поли(винилиденфторид-co-гексафторпропилен)
PVP	поли(винилпирролидон)
SPEEK	сульфированный полиэфирэфиркетон
<b>Растворители</b>	
DEC	диэтиленкарбонат
DMC	диметилкарбонат
DME	диметоксиэтан
DMF	диметилформамид
DOL	диоксолан
EC	этиленкарбонат
PC	пропиленкарбонат
TEGDME	диметилловый эфир тетраэтиленгликоля

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Terasawa N., Asaka K.* // Mater. Today: Proc. 2020. V. 20. P. 265.
2. *Natha A.K., Talukdar R.* // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2020. V. 25. № 8. P. 597.
3. *Lan J., Li Y., Yan B., Yin C., Ran R., Shi L.-Y.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 37597.
4. *Ullah Z., Khan A.S., Muhammad N., Ullah R., Alqahatani A.S., Sha S.N., Ghanem O.B., Bustam M.A., Man Z.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 266. P. 673.
5. *Singhal S., Agarwal S., Singh M., Rana S., Arora S., Singhal N.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 285. P. 299.
6. *Черникова Е.А., Глухов Л.М., Красовский В.Г., Кустов Л.М., Воробьева М.Г., Коротеев А.А.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. С. 875.
7. *Fabre E., Murshed S.M.S.* // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 15861.
8. *Alashkar A., Al-Othman A., Tawalbeh M., Qasim M.* // Membranes. 2022. V. 12. № 2. P. 178.
9. *Liu C., Chen B., Shi W., Huang W., Qian H.* // Mol. Pharmaceutics. 2022. V. 19. № 4. P. 1033.
10. *Sun L., Zhuo K., Chen Y., Du Q., Zhang S., Wang J.* // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. № 27. P. 2203611.
11. *Zhuang W., Hachem K., Bokov D., Ansari M.J., Nakhjiri A.T.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 349. P. 118145.
12. *Kaur G., Kumar H., Singla M.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 351. P. 118556.
13. *Jiang W., Li X., Gao G., Wu F., Luo C., Zhang L.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 445. P. 136767.
14. *Yudaev P.A., Chistyakov E.M.* // Chem. Eng. 2022. V. 6. № 1. P. 6.
15. *Singh S.K., Savoy A.W.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 297. P. 112038.
16. *Lebedeva O., Kultin D., Kustov L.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 12. P. 3270.
17. *Dhameliya T.M., Nagar P.R., Bhakhar K.A., Jivani H.R., Shah B.J., Patel K.M., Patel V.S., Soni A.H., Joshi L.P., Gajjar N.D.* // J. Mol.
18. *Karimi B., Tavakolian M., Akbari M., Mansouri F.* // ChemCatChem. 2018. V. 10. № 15. P. 3173.
19. *Richter J., Ruck M.* // Molecules. 2020. V. 25. № 1. P. 78.
20. *Noroozi-Shad N., Gholizadeh M., Sabet-Sarvestani H.* // J. Mol. Struct. 2022. V. 1257. P. 132628.
21. *Ponkratov D.O., Shaplov A.S., Vygodskii Y.S.* // Polymer Science C. 2019. V. 61. № 1. P. 2.
22. *Asrami M.R., Tran N.N., Nigam K.D.P., Hessel V.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 262. P. 118289.
23. *Yan W.-W., Wei X.-Y., Wang M.-X., Zong Z.-M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2022. V. 61. № 13. P. 4481.
24. *Quijada-Maldonado E., Romero J.* // Curr. Opin. Green Sustainable Chem. 2021. V. 27. P. 100428.
25. *Kazmi B., Taqvi S.A.A., Ali S.I.* // ChemBioEng Rev. 2022. V. 9. № 2. P. 190.
26. *Guo J., Tucker Z.D., Wang Y., Ashfeld B.L., Luo T.* // Nat. Commun. 2021. V. 12. P. 437.
27. *Xu C., Yang G., Wu D., Yao M., Xing C., Zhang J., Zhang H., Li F., Feng Y., Qi S., Zhuo M., Ma J.* // Chem. Asian. J. 2021. V. 16. P. 549.
28. *Osada I., de Vries H., Scrosati B., Passerini S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 500.
29. *Sultana S., Ahmed K., Jiwanti P.K., Wardhana B.Y., Shiblee MD N.I.* // Gels. 2022. V. 8. № 1. P. 2.
30. *Elwan H.A., Thimmappa R., Mamlouk M., Scott K.* // J. Power Sources. 2021. V. 510. P. 230371.
31. *Yin L., Li S., Liu X., Yan T.* // Sci. China Mater. 2019. V. 62. № 11. P. 1537.
32. *Eshetu G.G., Mecerreyes D., Forsyth M., Zhang H. Armand M.* // Mol. Syst. Des. Eng. 2019. V. 4. P. 294.
33. *Ray A., Saruhan B.* // Materials. 2021. V. 14. P. 2942.
34. *Shaplov A.S., Ponkratov D.O., Vlasov P.S., Lozin-skaya E.I., Malyskhina I.A., Vidal F., Aubert P.-H., Armand M., Vygodskii Y.S.* // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 2. P. 164.
35. *Egorova K.S., Ananikov V.P.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 272. P. 271.
36. *Dinis T.B.V., e Silva F.A., Sousa F., Freire M.G.* // Materials. 2021. V. 14. № 21. P. 6231.
37. *Gandhewar N., Shende P.* // Ionics. 2021. V. 27. P. 3715.

38. *Curreri A.M., Mitragotri S., Tanner E.E.L.* // *Adv. Sci.* 2021. V. 8. P. 2004819.
39. *Hayes R., Warr G.G., Atkin R.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 6357.
40. *Hunt P.A., Ashworth C.R., Matthews R.P.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 1257.
41. *Abe H.* // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 332. P. 115189.
42. *Nordness O., Brennecke J.F.* // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. P. 12873.
43. *Shmukler L.E., Fedorova I.V., Fadeeva Yu.A., Safonova L.P.* // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 321. P. 114350.
44. *Fabre E., Murshed S.M.S.* // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. P. 15861.
45. *Buettner C.S., Cognigni A., Schröder C., Bica-Schröder K.* // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 347. P. 118160.
46. *Shaplov A.S., Ponkratov D.O., Vygodskii Y.S.* // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 2. P. 73.
47. *Kazakov A., Magee J.W., Chirico R.D., Paulechka E., Diky V., Muzny C.D., Kroenlein K., Frenkel M.* "NIST Standard Reference Database 147: NIST Ionic Liquids Database – (ILThermo)", Version 2.0, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
48. *Zhang S., Lu X., Zhou Q., Li X., Zhang X., Li S.* // *Ionic Liquids: Physicochemical Properties.* Elsevier, 2009.
49. *Bocharova V., Sokolov A.P.* // *Macromolecules.* 2020. V. 53. № 11. P. 4141.
50. *Yue K., Zhai C., Gu S., Yeo J., Zhou G.* // *Electrochim. Acta.* 2022. V. 401. P. 139527.
51. *Atik J., Thienenkamp J.H., Brunklaus G., Winter M., Paillard E.* // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 398. P. 139333.
52. *Yang Y., Wu Q., Wang D., Ma C., Chen Z., Su Q., Zhu C., Li C.* // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 612. P. 118424.
53. *Musa M.T., Shaari N., Kamarudin S.K.* // *Int. J. Energy Res.* 2021. V. 45. P. 1309.
54. *Khatmullina K.G., Baimuratova G.R., Lesnichaya V.A., Shuvalova N.I., Yarmolenko O.V.* // *Polymer Science A.* 2018. V. 60. № 2. P. 222.
55. *Ahmad S., Nawaz T., Ali A., Orhan M.F., Samreen A., Kannan A.M.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. V. 47. P. 19086.
56. *Guo Z., Chen J., Byun J.J., Perez-Page M., Ji Z., Zhao Z., Holmes S.M.* // *J. Membr. Sci.* 2022. V. 641. P. 119868.
57. *Kim J., Kim K., Ko T., Han J., Lee J.-C.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. P. 12254.
58. *Kumar S., Manikandan V.S., Palai A.K., Mohanty S., Nayak S.K.* // *Solid State Ionics.* 2019. V. 332. P. 10.
59. *Vinoth S., Kanimozhi G., Hari Prasad K., Harish Kumar, Srinadhu E.S., Satyanarayana N.* // *Polym. Compos.* 2019. V. 40. P. 1585.
60. *Jamil R., Silvester D.S.* // *Curr. Opin. Electrochem.* 2022. V. 35. P. 101046.
61. *Shalu, Singh R.K., Dhar R.* // *Int. J. Energy Res.* 2021. V. 45. P. 15646.
62. *Ebrahimi M., Kujawski W., Fatyeyeva K., Kujawa J.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. P. 5430.
63. *Shaari N., Ahmad N.N.R., Bahru R., Leo C.P.* // *Int. J. Energy Res.* 2022. V. 46. P. 2166.
64. *Rathnayake R.M.L.L., Perera K.S., Vidanapathirana K.P.* // *AIMS Energy.* 2020. V. 8. № 2. P. 231.
65. *Sharma J.P., Bharti V.* // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 961. P. 012005.
66. *Yang G., Song Y., Wang Q., Zhang L., Deng L.* // *Mater. Des.* 2020. V. 190. P. 108563.
67. *Khoo K.S., Chia W.Y., Wang K., Chang C.-K., Leong H.Y., Maaris M.N.B., Show P.L.* // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 793. P. 148705.
68. *Escorihuela J., Olvera-Mancilla J., Alexandrova L., del Castillo L.F., Vicente Compañ V.* // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 1861.
69. *Wong C.Y., Wong W.Y., Loh K.S., Lim K.L.* // *React. Funct. Polym.* 2022. V. 171. P. 105160.
70. *Seng L.K., Masdar M.S., Shyuan L.K.* // *Membranes.* 2021. V. 11. P. 728.
71. *Elwan H.A., Mamlouk M., Scott K.* // *J. Power Sources.* 2021. V. 484. P. 229197.
72. *Bakonyi P., Koók L., Rózsenberszki T., Tóth G., Bélafi-Bakó K., Nemestóthy N.* // *Membranes.* 2020. V. 10. P. 16.
73. *Vázquez-Fernández I., Raghbi M., Bouzina A., Timperman L., Bigarré J., Anouti M.* // *J. Energy Chem.* 2021. V. 53. P. 197.
74. *Vázquez-Fernández I., Bouzina A., Raghbi M., Timperman L., Bigarré J., Anouti M.* // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. P. 16697.
75. *Mondal S., Papiya F., Ash S.N., Kundu P.P.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 104945.
76. *Kumar S.R., Wang J.-J., Wu Y.-S., Yang C.-C., Lue S.J.* // *J. Power Sources.* 2020. V. 445. P. 227293.
77. *Hou C., Zhang X., Li Y., Zhou G., Wang J.* // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 550. P. 136.
78. *Kumar P., Bharti R.P.* // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166. № 15. P. F1190.
79. *Karuppasamy K., Theerthagiri J., Vikraman D., Yim C.-J., Hussain S., Sharma R., Maiyalagan T., Qin J., Kim H.-S.* // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 918.
80. *Josef E., Yan Y., Stan M.C., Wellmann J., Vizintin A., Winter M., Johansson P., Dominko R., Guterman R.* // *Isr. J. Chem.* 2019. V. 59. P. 832.
81. *Tang X., Lv S., Jiang K., Zhou G., Liu X.* // *J. Power Sources.* 2022. V. 542. P. 231792.
82. *Park M.J., Choi I., Hong J., Kim O.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 129. P. 2363.
83. *Ye W., Wang H., Ning J., Zhong Y., Hu Y.* // *J. Energy Chem.* 2021. V. 57. P. 219.
84. *Ye Y.-S., Rick J., Hwang B.* // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 2719.
85. *Lin J., Willbold S., Zinkevich T., Indris S., Korte C.* // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 342. P. 116964.
86. *Niu B., Luo S., Lu C., Yi W., Liang J., Guo S., Wang D., Zeng F., Duan S., Liu Y., Zhang L., Xu B.* // *Solid State Ionics.* 2021. V. 361. P. 115569.
87. *Liu S., Zhou L., Wang P., Zhang F., Yu S., Shao Z., Yi B.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. P. 3195.
88. *Skorikova G., Rauber D., Aili D., Martin S., Li Q., Henskensmeier D., Hempelmann R.* // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 608. P. 118188.



89. Mamlouk M., Ocon P., Scott K. // *J. Power Sources*. 2014. V. 245. P. 915.
90. Lin J., Korte C. // *Fuel Cells*. 2020. V. 20. № 4. P. 461.
91. Fadeeva Yu.A., Kuzmin S.M., Shmukler L.E., Safonova L.P. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. № 1. P. 56.
92. Compañ V., Escorihuela J., Olvera J., García-Bernabe A., Andrio A. // *Electrochim. Acta*. 2020. V. 354. P. 136666.
93. Wang J.T.-W., Hsu S.L.-C. // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56. P. 2842.
94. Van de Ven E., Chairuna A., Merle G., Benito S.P., Borneman Z., Nijmeijer K. // *J. Power Sources*. 2013. V. 222. P. 202.
95. Eguizabal A., Lemus J., Roda V., Urbiztondo M., Barreras F., Pina M.P. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2012. V. 37. P. 7221.
96. Trindade L.G., Zanchet L., Martins P.C., Borba K.M.N., Santos R.D.M., Paiva R.S., Vermeersch L.A.F., Ticianelli E.A., Souza M.O., Martini E.M.A. // *Polymer*. 2019. V. 179. P. 121723.
97. Schauer J., Sikora A., Plíšková M., Mališ J., Mazúr P., Paidar M., Bouzek K. // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 367. P. 332.
98. Rajabi Z., Javanbakht M., Hooshyari K., Badiel A., Adibi M. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 5001.
99. Mao T., Wang S., Wang X., Liu F., Li J., Chen H., Wang D., Liu G., Xu J., Wang Z. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019. V. 11. P. 17742.
100. Escorihuela J., García-Bernabé A., Montero Á., Sahuquillo Ó., Giménez E., Compañ V. // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 732.
101. Wang X., Wang S., Liu C., Li J., Liu F., Tian X., Chen H., Mao T., Xu J., Wang Z. // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 283. P. 691.
102. Xu C., Liu X., Cheng J., Scott K. // *J. Power Sources*. 2015. V. 274. P. 922.
103. Eguizábal A., Lemus J., Pina M.P. // *J. Power Sources*. 2013. V. 222. P. 483.
104. Xiao T., Wang R., Chang Z., Fang Z., Zhu Z., Xu C. // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2020. V. 30. P. 743.
105. Aili D., Henkensmeier D., Martin S., Singh B., Hu Y., Jensen J.O., Cleemann L.N., Li Q. // *Electrochem. Energy Rev.* 2020. V. 3. P. 793.
106. Araya S.S., Zhou F., Liso V., Sahlin S.L., Vang J.R., Thomas S., Gao X., Jeppesen C., Kær S.K. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 21310.
107. Quartarone E., Mustarelli P. // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 6436.
108. Li J., Li X., Yu S., Hao J., Lu W., Shao Z., Yi B. // *Energy Convers. Manage.* 2014. V. 85. P. 323.
109. Perry K.A., More K.L., Payzant E.A., Meisner R.A., Sumpter B.G., Benicewicz B.C. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2014. V. 52. P. 26.
110. Maiti T.K., Singh J., Majhi J., Ahuja A., Maiti S., Dixit P., Bhushan S., Bandyopadhyay A., Chattopadhyay S. // *Polymer*. 2022. V. 255. P. 125151.
111. Qu E., Hao X., Xiao M., Han D., Huang S., Huang Z., Wang S., Meng Y. // *J. Power Sources*. 2022. V. 533. P. 231386.
112. Haque M.A., Sulong A.B., Loh K.S., Majlan E.H., Husaini T., Rosli R.E. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 9156.
113. Subianto S. // *Polym. Int.* 2014. V. 63. P. 1134.
114. Leikin A.Y., Bulycheva E.G., Rusanov A.L., Likhachev D.Yu. // *Polymer Science B*. 2006. V. 48. № 5–6. P. 144.
115. Yang J.S., Cleemann L.N., Steenberg T., Terkelsen C., Li Q.F., Jensen J.O., Hjuler H.A., Bjerrum N.J., He R.H. // *Fuel Cells*. 2014. V. 14. P. 7.
116. Hooshyari K., Javanbakht M., Adibi M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 42. P. 10870.
117. Hooshyari K., Javanbakht M., Adibi M. // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 205. P. 142.
118. Dobrovolsky Y.A., Chikin A.I., Sanginov E.A., Chub A.V. // *Altern. Energy Ecol. (ISJAEE)*. 2015. V. 168. P. 22.
119. Das S., Ghosh A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. № 22. P. 48757.
120. Shi M., Yang C., Yan C., Jiang J., Liu Y., Sun Z., Shi W., Jian G., Guo Z., Ahn J.-H. // *NPG Asia Mater.* 2019. V. 11. P. 61.
121. Zhou F., Huang H., Xiao C., Zheng S., Shi X., Qin J., Fu Q., Bao X., Feng X., Müllen K., Wu Z.-S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 8198.
122. Pandey G.P., Liu T., Hancock C., Li Y., Sun X.S., Li J. // *J. Power Sources*. 2016. V. 328. P. 510.
123. Hor A.A., Yadav N., Hashmi S.A. // *J. Energy Storage*. 2022. V. 47. P. 103608.
124. Zhang X., Kar M., Mendes T.C., Wu Y., MacFarlane D.R. // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. P. 1702702.
125. Redda H.G., Nikodimos Y., Su W.-N., Chen R.-S., Jiang S.-K., Abrha L.H., Hagosb T.M., Bezabh H.K., Weldeyohannes H.H., Hwang B.J. // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 26. P. 102102.
126. Yang X., Zhang F., Zhang L., Zhang T., Huang Y., Chen Y. // *Adv. Funct. Mater.* 2013. V. 23. P. 3353.
127. Guan J., Li Y., Li J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 12456.
128. Shi M.-J., Kou S.-Z., Shen B.-S., Lang J.-W., Yang Z., Yan X.-B. // *Chin. Chem. Lett.* 2014. V. 25. P. 859.
129. Kumar S., Singh P.K., Agarwal D., Dhapola P.S., Sharma T., Savilov S.V., Arkhipova E.A., Singh M.K., Singh A. // *Phys. Status Solidi A*. 2022. V. 219. № 7. P. 2100711.
130. Kumar D., Kanchan D.K. // *J. Energy Storage*. 2019. V. 22. P. 44.
131. Mališ J., Mazúr P., Schauer J., Paidar M., Bouzek K. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. P. 4697.
132. Pandey G.P., Hashmi S.A. // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. P. 3372.
133. Shalu, Singh V.K., Singh R.K. // *J. Mater. Chem. C*. 2015. V. 3. P. 7305.
134. Fan L.-Q., Tu Q.-M., Geng C.-L., Wang Y.-L., Sun S.-J., Huang Y.-F., Wu J.-H. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 17131.
135. Serra J.P., Pinto R.S., Barbosa J.C., Correia D.M., Gonçalves R., Silva M.M., Lanceros-Mendez S.,

- Costa C.M. // Sustainable Mater. Technol. 2020. V. 25. P. e00176.
136. Tripathi M., Bobade S.M., Gupta M., Kumar Y. // Macromol. Symp. 2019. V. 388. P. 1900029.
137. Mishra K., Hashmi S.A., Rai D.K. // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. P. 2255.
138. Tripathi M., Tripathi S.K. // Ionics. 2017. V. 23. P. 2735.
139. Shalu, Chaurasia S.K., Singh R.K., Chandra S. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. P. 897.
140. Gupta A., Jain A., Tripathi S.K. // J. Energy Storage. 2020. V. 32. P. 101723.
141. Siyahjani S., Oner S., Diker H., Gultekin B., Varlikli C. // J. Power Sources. 2020. V. 467. P. 228353.
142. Shmukler L.E., Glushenkova E.V., Fadeeva Yu.A., Gruzdev M.S., Kudryakova N.O., Safonova L.P. // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 338.
143. Terasawa N. // Diamond Relat. Mater. 2019. V. 95. P. 77.
144. Nair M.G., Mohapatra S.R., Garda M.-R., Patanair B., Saiter-Fourcin A., Thomas S. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 064005.
145. Nair M.G., Mohapatra S.R. // Mater. Lett. 2019. V. 251. P. 148.
146. Harshlata, Mishra K., Rai D.K. // Mater. Sci. Eng. B. 2021. V. 267. P. 115098.
147. Vo D.T., Do H.N., Nguyen T.T., Nguyen T.T.H., Tran V.M., Okada S., Le M.L.P. // Mater. Sci. Eng., B. 2019. V. 241. P. 27.
148. Mishra R., Singh S.K., Gupta H., Tiwari R.K., Meghnani D., Patel A., Tiwari A., Tiwari V.K., Singh R.K. // Energy Fuels. 2021. V. 35. P. 15153.
149. Syali M.S., Mishra K., Kanchan D.K., Kumar D. // J. Mol. Liq. 2021. V. 341. P. 116922.
150. Manfo A.T., Singh P.K., Mehra R.M., Singh R.C., Gupta M. // Recent Innovations Chem. Eng. 2021. V. 14. P. 21.
151. Xu P., Chen H., Zhou X., Xiang H. // J. Membr. Sci. 2021. V. 617. P. 118660.
152. Chen T., Kong W., Zhang Z., Wanga L., Hu Y., Zhu G., Chen R., Ma L., Yan W., Wang Y., Liu J., Jin Z. // Nano Energy. 2018. V. 54. P. 17.
153. Guo Q., Han Y., Wang H., Xiong S., Liu S., Zheng C., Xie K. // Solid State Ionics 2018. V. 321. P. 48.
154. Singh S.K., Gupta H., Balo L., Shalu, Singh V.K., Tripathi A.K., Verma Y.L., Singh R.K. // Ionics. 2018. V. 24. P. 1895.
155. Shalu-Kataria, Balo L., Gupta H., Singh V.K., Singh S.K., Tripathi A.K., Verma Y.L., Singh R.K. // ECS Trans. 2016. V. 73. № 1. P. 183.
156. Shalu, Balo L., Gupta H., Singh V.K., Singh R.K. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 73028.
157. Hofmann A., Schulz M., Hanemann T. // Electrochim. Acta. 2013. V. 89. P. 823.
158. Bai J., Lu H., Cao Y., Li X., Wang J. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 30603.
159. Yang P.X., Cui W.Y., Li L.B., Liu L., An M.Z. // Solid State Sci. 2012. V. 14. P. 598.
160. Kataria S., Verma Y.L., Gupta H., Singh S.K., Srivastava N., Dhar R., Singh R.K. // Polym.-Plast. Technol. Mater. 2020. V. 59. № 9. P. 952.
161. Yao M., Liu A., Xing C., Li B., Pan S., Zhang J., Su P., Zhang H. // Chem. Eng. J. 2020. V. 394. P. 124883.
162. Huang T., Long M.-C., Wu G., Wang Y.-Z., Wang X.-L. // ChemElectroChem. 2019. V. 6. P. 3674.
163. Huang T., Long M.-C., Wang X.-L., Wu G., Wang Y.-Z. // Chem. Eng. J. 2019. V. 375. P. 122062.
164. Zaleska A., Dumińska J., Langwald N., Syzdek J., Zawadzki M. // Electrochim. Acta. 2014. V. 121. P. 337.
165. Huang K., Wang Y., Mi H., Ma D., Yong B., Zhang P. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 20593.
166. Hu Z., Chen J., Guo Y., Zhu J., Qu X., Niu W., Liu X. // J. Membr. Sci. 2020. V. 599. P. 117827.
167. Guo Q., Han Y., Wang H., Hong X., Zheng C., Liu S., Xie K. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 101638.
168. Tang J., Muchakayala R., Song S., Wang M., Kumar K.N. // Polym. Test. 2016. V. 50. P. 247.
169. Shalu, Chaurasia S.K., Singh R.K., Chandra S. // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. P. 41456.
170. Khurana S., Chandra A. // Solid State Ionics. 2019. V. 340. P. 115027.
171. Kumar Y., Pandey G.P., Hashmi S.A. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 26118.
172. Karuppasamy K., Anil Reddy P., Srinivas G., Sharma R., Tewari A., Kumar G.H., Gupta D. // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. P. 1145.
173. Karuppasamy K., Reddy P.A., Srinivas G., Tewari A., Sharma R., Shajan X.S., Gupta D. // J. Membr. Sci. 2016. V. 514. P. 350.
174. Li Q., Ardebili H. // J. Power Sources. 2016. V. 303. P. 17.
175. Liu L., Wang X., Yang C., Han P., Zhang L., Gao L., Wu Z., Liu B., Liu R. // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) 2021. V. 34. P. 417.
176. Baskakova Yu.V., Yarmolenko O.V., Efimov O.N. // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 4. P. 367.