

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глущенко, В. Н. Предупреждение и устранение асфальтеносмолопарафиновых отложений. Нефтепромысловая химия / В. Н. Глущенко, В. Н. Силин. – М. : Интерконтракт Наука, 2009. – 475 с.

2. Подоплелов, Е. В. Проектирование передвижной установки для депарафинизации нефтяных скважин / Е. В. Подоплелов, Н. В. Лебедев, В. А. Глотов // Современные

технологии и научно-технический прогресс. – 2023. – № 10. – С. 49-50.

3. Хохлов, Н. Г. Удаление асфальтосмолистых веществ и парафина из нефтепроводов НГДУ «Южарлан - нефть» / Н. Г. Хохлов, Р. Р. Вагапов, З. М. Шагитов, А. С. Муштафин // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 1. – С. 110-111.

УДК 621.352.6

Сазонов Алексей Олегович,

*магистрант кафедры «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: Alecs260797sssr@mail.ru*

Фомина Лариса Валерьевна,

*к.х.н., доцент кафедры «Химия»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: flvbaan@mail.ru*

Раскулова Татьяна Валентиновна,

*д.х.н., заведующий кафедрой «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: raskulova@list.ru*

СОВРЕМЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ИОНПРОВОДЯЩИХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МЕМБРАН

Sazonov A.O., Fomina L.V., Raskulova T.V.

MODERN COMPOSITE MATERIALS FOR THE FORMATION OF ION-CONDUCTING ORGANO-INORGANIC MEMBRANES

Аннотация. Рассмотрены основные достижения в области получения композиционных мембранных материалов. Приведена классификация представленных в литературных источниках структур композитных материалов, проанализированы преимущества и недостатки. Особое внимание уделено мембранным материалам на основе органо-неорганических (гибридных) структур, как наиболее перспективному классу протонпроводящих мембран.

Ключевые слова: композиционные мембранные материалы, органо-неорганические (гибридные) мембраны, органоорганические (комбинированные) мембраны, нанокмозиты, наночастицы, модификация, допирование.

Abstract. The main achievements in the field of obtaining composite membrane materials are considered. The classification of the structures of composite materials presented in the literature sources is given, the advantages and disadvantages are analyzed. Special attention is paid to membrane materials based on organo-inorganic (hybrid) structures as the most promising class of proton-conducting mem-branes.

Keywords: composite membrane materials, organo-inorganic (hybrid) membranes, organo-organic (combined) membranes, nanocomposites, nanoparticles, modification, doping.

В настоящее время вследствие быстрых темпов развития антропогенных факторов, влияющих на окружающую среду, всё большее значение уделяется экологически чистым и, по возможности, безотходным технологиям. К таким технологиям относится альтернативная энергетика. Данный вид

технологии, в сравнении с традиционными источниками энергии, характеризуется практически бесконечным запасом, а также, по мере освоения технологии, экономической рентабельностью. В этом плане привлекательной является и водородная энергетика [1]. Перспективность данного вида энергетиче-

ки обусловлена двумя факторами, во-первых, использование водорода и топливных элементов способствует получению «безопасной» энергии, выработка которой не влияет на окружающую среду и, во-вторых, обеспечивает повышение эффективности её использования в сравнении с традиционными источниками энергии. Однако стоит отметить, что, как и у всего в мире, у водородной энергетики есть свои плюсы и минусы. В данном случае, в особенности для широко применения, к минусам можно отнести высокую стоимость получаемой энергии и короткий срок службы топливного элемента. При детальном углублении в устройство топливного элемента можно сказать, что оба этих критерия во многом зависят от применяемого электролита. В современном низкотемпературном топливном элементе электролит представляет собой полимерную пленку (протонпроводящую мембрану), которая, действуя селективно, способствует перемещению протонов от анода к катоду, предотвращая при этом перемещение электронов, в результате чего между электродами возникает разность потенциалов [2]. Таким образом, большинство научных изысканий, связанных с топливными элементами, направлены на поиск и, как следствие, синтез высокопроводящих, мало проницаемых для реагентов, хемо-, механо-, термоустойчивых, влагеёмких и дешевых мембран, изготавливаемых как из индивидуальных полимеров, так и из композитных (нанокомпозитных) материалов.

Целью данной работы является оценка достигнутого на сегодняшний день уровня разработок, а также перспективных направлений в создании органо-неорганических (гибридных) материалов для твердополимерных протонпроводящих мембран топливных элементов.

В настоящее время перечень ионпроводящих полимеров и способов их синтеза значителен. Так, ионпроводящие материалы получают на основе полифениленов, полисилиленов, полифениленоксидов, полиэфиркетонов, полиариленэфиркетонов, полисульфонов, полиэфирсульфонов, полиариленэфирсульфонов, полифениленсульфидов, полифенилхиноксалинов, полибензимидазолов, полиимидов, полиамидов, полипирролов, полифосфазенов, триазолсодержащих и эпоксисодержащих полимеров, и многих других [2, 3, 4]. Однако, как показывает практика, основная часть перечисленных

выше индивидуальных высокомолекулярных соединений не используется для производства мембранных материалов, поскольку каждый из них не в полной мере удовлетворяет предъявляемым к такого рода материалам требованиям (ионная проводимость; влагоёмкость; термическая, механическая и химическая стабильность). Поэтому в последние годы особое внимание обращено в сторону композитных, особенно нанокомпозитных материалов, что связано, в первую очередь с широчайшей возможностью модификации их свойств путем изменения типа входящих в их структуру компонентов. При этом по целому ряду показателей такие материалы превосходят традиционные коммерческие мембраны типа Нафион и его аналоги [4].

На основе обобщения литературных источников по природе веществ, образующих полимерную матрицу, можно предложить следующую классификацию ионпроводящих материалов: органо-органические (комбинированные) и органо-неорганические (гибридные) композиционные мембранные материалы. Модификация мембран в первом случае осуществлена путем введения органических (в т.ч. высокомолекулярных соединений), во втором – неорганических добавок [7].

Композиционные (комбинированные) органо-органические мембранные материалы. Высокомолекулярные ионообменные материалы построены из гибких полимерных углеводородных или перфторированных цепочек, повторяющиеся звенья которых могут содержать такие функциональные группы, как: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ [5, 6]. Наличие подобных функциональных групп придаёт кислотную природу высокомолекулярным соединениям в составе протонпроводящей мембраны. Группировки $-\text{NH}_3\text{OH}$, $-\text{R}_3\text{NOH}$, $-\text{R}_3\text{POH}$, $-\text{RSOH}$ обеспечивают основные свойства полимеров. В качестве органических допантов к базовому полимеру мембраны используют способные к донорно-акцепторным взаимодействиям азотсодержащие гетероциклические соединения (например, имидазол, пиразол и их производные), амины и их производные, а также гетероароматические производные сульфокислот. Основное назначение органических допантов – повышение протонной проводимости исходного материала [8].

Органические мембраны по фазовому составу подразделяют на два основных типа – гомогенные и гетерогенные. Гомогенные

мембраны получают полимеризацией или сополимеризацией мономеров. При этом стоит отметить, что продукты этих реакций достаточно однородны по всему объему. В общем виде система организации гомогенных мембран хорошо описывается моделью Гирке. В состав же гетерогенных мембран могут входить частицы различных материалов. Гетерогенные мембранные системы представляют собой композиты из ионообменных смол и наполнителей и характеризуются более сложной структурой. Например, катионообменная мембрана МК-40 является композитом из частиц полистиролсульфата и полиэтилена. В такой мембране распределение пор является разнонаправленным. Локализацией пор радиусом от единиц до десятка нанометров являются частицы ионообменной смолы, а макропор с размером до 1000 нм – промежутки между частицами смолы и связующего полиэтилена [6].

Перспективным и относительно дешевым способом получения протонообменных мембран является иницируемая (радиационная или ультрафиолетовая) прививка мономеров в пленки полимеров, содержащих функциональные группы, с последующим допированием привитого компонента. Так, за счет прививки стирола или дивинилбензола (с их последующим сульфированием) во фторированный скелет макромолекул полимеров (политетрафторэтилена, поливинилиденфторида, сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом, сополимеров тетрафторэтилена с гексафторпропиленом) или прививки в скелет Нафiona поли-3,4-этилендиоксифена; полиэтилена; полигексафторпропилена; сополимеров гексафторпропилена с пропиленом и этиленом; сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом; феноло-формальдегидных смол, получены композитные мембраны с высокой термостабильностью, протонной проводимостью, хорошими экономическими показателями, в сравнении с обычными пленками Нафiona, МФ-4СК [7, 9, 10].

В качестве еще одного примера можно привести пленку на основе гомополимера поливинилиденфторида с привитым сульфированным полистиролом. Обменная емкость поливинилиденфторид-сульфированный полистирол зависит от степени сульфирования полистирола, содержания сульфированного полистирола в мембране, толщины матрицы поливинилиденфторида и толщины самой мембраны. Так, максимальная обменная ем-

кость (1,96 мг-экв/г) зарегистрирована при степени сульфирования полистирола 93 %, содержании сульфированного полистирола 35 %, толщине матрицы 90 мкм и толщине мембраны 170 мкм (при относительной влажности 75 % и температуре 90 °С). По термической стабильности данная мембрана относится к низкотемпературной (до 100 °С). Значения влагоемкости и протонной проводимости данной мембраны сравнимы с таковыми для мембраны МФ-4СК, а проницаемость по метанолу в 1,5-1,8 раз ниже, что является значимым, особенно при использовании такой мембраны в топливных элементах с прямым окислением метанола [10].

К перспективным органо-органическим композитам, содержащим ковалентно-связанные протогенные и кислотные группы можно отнести смеси сульфированного полисульфона и полибензимидазола, или сульфированного полисульфона и ароматических полиэфиров, состоящих из фенилфосфиноксидных и пиридиновых фрагментов, как в кислотной, так и в солевой форме, после допирования которых фосфорной кислотой образуются пленки с хорошими показателями термической и механической стабильности, ионной проводимости. Свойства таких пленок зависят от соотношения компонентов, степени сульфирования, температуры и количества допанта [2, 11].

Так же как и предыдущие композитные материалы, композиты на основе поливинилфосфиновой кислоты и азотсодержащих гетероциклов (например, имидазолов, пиразолов), композиты на основе сополимеров 3,3',4,4'-тетрааминобифенила, 4,4'-оксис(бензойной кислоты) и сульфированных карбоновых кислот: 5-сульфоизофталевой кислоты и 4,8-дисульфонила-2,6-нафталиндикарбоновой кислоты с допированием полимерной матрицы полифосфорной кислотой, показывают высокие значения проводимости, порядка $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 150 °С в сухой атмосфере, обладают хорошей механической, гидrolитической, химической и термической стабильностью и перспективны для топливных элементов [2, 6, 7, 12].

В последние годы в качестве модифицирующих компонентов внимание исследователей привлекли наночастицы полианилина, полипиррола, политиофена и интерполиэлектролитных комплексов их с Нафionом и МФ-4СК, обладающих уникальными оптическими и транспортными свойствами, высо-

кой химической и механической стабильностью, селективностью переноса, прочностью, а также повышенной ионно-электронной проводимостью. Вклад проводимостей в таких комплексах зависит: электронной – от способа получения (полимеризация в готовой матрице или в растворе, с последующим её формированием), а ионной – от концентрации полианилина в растворе. Однако, необходимо точное дозирование, так как, с одной стороны, введение небольшого количества полианилина улучшает микроструктуру мембран, увеличивает число центров, участвующих в процессе переноса, а с другой стороны, после преодоления критического значения концентрации полианилина протонная проводимость, механические свойства, число активных носителей тока, диффузионная проницаемость, числа переноса воды снижаются. Ключом к решению данных проблем является взгляд на асимметрию процессов переноса. Так, неоднородное распределение допанта по толщине приводит к асимметричной диффузионной проницаемости в различных направлениях. Аналогичные свойства были также зарегистрированы в мембранах МК-40, МА-40, модифицированных тетрабутиламмонием, тетрапропиламмонием и додецилсульфатом [5, 6, 13-16].

К перспективным представителям интерполимерных термостабильных композитов также можно отнести пленки, полученные: а) в водной среде из модифицированного сульфокислотной функцией поливинилглицидилового эфира этиленгликоля и поливинилового спирта, обладающие после допирования фосфорной кислотой протонной проводимостью $(1,4-2,8) \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, термостойкостью до 180 °С, обменной емкостью 4,02 мг-экв/г [17]; б) путем сополимеризации стиролсульфокислоты и 4-винилпиридина, обладающие, в зависимости от соотношения компонентов, протонной проводимостью от $2,52 \cdot 10^{-3}$ до $1,32 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, термостойкостью до 400 °С, обменной емкостью 2,91-5,97 мг-экв/г, водопоглощением до 166,5 % (при температуре от 30 до 80 °С); в) путем сополимеризации поли-1-винил-1,2,4-триазола и фенол-2,4-дисульфокислоты, обладающие протонной проводимостью $(0,62-5,98) \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, водопоглощением 50-200 %, обменной емкостью 0,9-3,4 мг-экв/г (при температуре 80 °С); г) путем сополимеризации поли-1-винил-1,2,4-триазола и 3-пиридинсульфокислоты, обладающие протонной проводимостью

$(0,13-0,5) \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, обменной емкостью 1,2-2,5 мг-экв/г, водопоглощением 40-160 % (при температуре 80 °С); д) путем внедрения в сополимер бутилакрилат-стирол-метакриловой кислоты анионного поверхностно-активного вещества, обладающие протонной проводимостью $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 30 °С; е) из неводного сополимера акриловой кислоты-стирола-метакриловой кислоты, обладающие протонной проводимостью $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 30 °С ($5,0 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ после модификации) [7].

Органо-неорганические (гибридные) композиционные мембранные материалы. Для преодоления ограничений мембран для низкотемпературных топливных элементов проводятся многочисленные исследования по их модификации. Актуальными направлениями исследований являются области синтеза гибридных материалов на основе полимерных мембран, содержащих неорганические наночастицы [2, 6-8].

Гибридными принято называть системы, в которых одновременно присутствует органические и неорганические компоненты, формирующие при химическом взаимодействии определенную пространственную структуру, отличную от структур исходных веществ, но с преимущественностью определенных функций [18]. Отличительной особенностью гибридных композитов является наноразмерность частиц дисперсной фазы [7].

Все неорганические армирующие элементы принято условно подразделять на две группы: наноразмерные оксиды, соли, не генерирующие протоны и прочно удерживающие структурно связанную воду (например, оксиды кремния, церия, алюминия, гафния, тантала, цинка, вольфрама; цеолиты; глины и т.д.) и твердые протонообменные электролиты (например, вольфраматы цинка; гидросульфаты цезия; гетерополикислоты и т.д.). Роль первой группы армирующих элементов сводится к улучшению транспортных свойств, а второй – к прочному удержанию структурной воды в объеме кристаллов элементов с генерацией дополнительного количества протонов, участвующих в процессах ионного транспорта [2, 7].

При всем многообразии подходов к модификации мембран кардинально различают два: модификацию в объеме или на поверхности полимера.

Самым простым решением повышения диффузионной проницаемости ионами явля-

ется профилирование мембран, за счет которого увеличивается площадь активной поверхности, её электропроводность, а также обеспечиваются высокие числа переноса противоионов в ходе электродиализа. Перспективные же подходы улучшения свойств мембран сопряжены с модификацией поверхности (например, плазменной обработкой) дополнительным компонентом (например, тонким слоем хитозана или акрилата уретана, нанесенным на поверхность коммерческих мембран), придающей им специфические свойства, в частности повышение их селективности и проводимости. Так, например, при активировании поверхности катионообменных мембран типа МК-40, МА-40 тонким слоем МФ-4СК без допантов или её же с неорганическими допантами достигается приближение свойств этих мембран к цельным дорогим гомогенным мембранам МФ-4СК [5, 6].

Существенный прогресс в последние годы достигнут в изучении модифицирования объема полимеров. Так, в гибридных мембранах частицы (наночастицы) неорганических веществ диспергированы в полимерной органической матрице. Эти вещества могут быть представлены как инертными, так и генерирующими подвижные ионы соединениями [6].

Способов формирования композитных материалов несколько. Так, внедрение неорганических наночастиц в мембраны может быть организовано в растворах, содержащих нанодисперсные присадки, а также путем синтеза наночастиц непосредственно в мембране («*approach in-situ*»). Первый способ более прост в исполнении, однако характеризуется склонностью частиц к формированию агрегатов, снижающих эффективность допирования и механическую прочность, а также приводящих к росту макропористости и газопроницаемости. Часть этих проблем возможно решить путем стабилизации наночастиц поверхностно-активными веществами. Однако тут возникает новая проблема – удаление их из сформированной мембраны. Привлекательность второго способа определена уникальностью матриц для синтеза наночастиц. Так, функциональные группировки в порах матриц способны сорбировать один из исходных реагентов (например, катионы поливалентных элементов или молекулы металлоорганических соединений), а при подводе другого реагента в них возможно осу-

ществление синтеза наночастиц. В данном случае поры выполняют функцию нанореакторов, ограничивая реакционный объем и тем самым влияя на размер образующихся частиц, а стенки мембран выступают в роли изолятора, не давая соприкоснуться сформированным частицам, тем самым снижая поверхностное натяжение и обеспечивая термодинамическую устойчивость мембран. Проведя грань сравнения, можно заключить, что в настоящее время второй способ является наиболее перспективным, в частности для промышленного получения наночастиц и гибридных материалов [5, 6, 13].

Модификация объема гибридных мембран наночастицами металлов. Данные типы гибридных материалов получают для различных целей: синтеза наночастиц металлов со специфическими физическими свойствами; электрокатализа; катализа; окислительно-восстановительной сорбции; изготовления промежуточного проводящего слоя в ионоселективных электродах и т.д. Получают такие материалы в основном за счет введения катионов металла в матрицу ионита с последующим их восстановлением. Так, например, в мембранах МФ-4СК металлические частицы имеют размер около 1-5 нм, а их общая концентрация достигает порядка $1 \cdot 10^{22}$ атомов в 1 г мембраны. Малый размер таких частиц определяет их особые свойства: реакционную способность, восстановительную активность, легкость окисления кислородом (например, меди, серебра) в матрице ионитов, суперпарамагнитные свойства. В мембранах, модифицированных наночастицами металлов, как и в случае модификации полианилином, присутствует электронная составляющая проводимости, что не желательно для твердополимерных электролитов. Их востребованность для топливных элементов изучается [6].

Модификация объема гибридных мембран гетерополикислотами. Гетерополикислоты были использованы как для модификации композитов, так и в качестве единственной добавки к полимеру. Так, мембраны, синтезированные из гетерополикислот (например, гидратированной фосфорновольфрамовой ($H_3PW_{12}O_{40}$), кремневольфрамовой ($H_4SiW_{12}O_{40}$), фосфорномолибденовой ($H_3PMo_{12}O_{40}$)), содержащие анион Кеггина, обладают хорошей проводимостью, высокой каталитической и электрокаталитической активностью, толерантностью к примесям моноокси-

да углерода в топливе, однако имеют сильную зависимость от влажности и температуры окружающей среды, плохие механические свойства. Поэтому в чистом виде такие мембраны не применяют, а используют гетерополиосоединения только в виде матриц [7, 12].

Композитные мембраны Нафион-гетерополиокислота с замененными, для стабилизации системы, ионами (Cs^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Tl^+), обладают высокой протонной проводимостью при температурах выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ в условиях низкой влажности. Так, например, проводимость систем Нафион- или МФ-4СК- SiO_2 -(фосфорномолибденовая; фосфорновольфрамовая; кремневольфрамовая кислота) при замене ионами Cs^+ , 35 % влажности и температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$ составляет соответственно, $(1,5; 2,5; 9,5) \cdot 10^{-2}\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Такие системы обладают хорошими влагоудерживающими свойствами – (95; 70; 60) %, соответственно, гидролитической стабильностью и зарекомендовали себя при работе в топливных элементах с прямым окислением метанола [6, 7, 12, 19-21].

Помимо Нафиона модификации гетерополиокислотами были подвергнуты и другие мембранные материалы, такие как: сульфированный полиэфирэфиркетон; сульфокислоты на основе полиэфира, сульфированный полистирол и др. Проводимость всех полученных мембран лежала в области $(1,0-9,0) \cdot 10^{-2}\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $80\text{ }^\circ\text{C}$ и относительной влажности 100 % [5-7].

Модификация объема гибридных мембран наночастицами оксидов и солей. Исследователи в стремлениях улучшить некоторые характеристики Нафиона, к настоящему времени перебрали целый перечень различных допантов и присадок. Потребность перехода от высокомолекулярных мембран к гибридным определена желанием снять ограничения рабочих параметров при эксплуатации мембран в топливном элементе. В качестве матриц гибридных композитов наиболее часто используют протонообменные (например, перфторированные, ароматические конденсационные полимеры и др.) и промышленные непротонообменные (например, поливинилхлорид, сульфированный полистирол, поливиниловый спирт, а также их производные, и др.) полимеры, в качестве добавок неорганические твердые электролиты, либо наноразмерные оксиды или соли, а также модифицирующие группы (например, эпоксидные) и объемные боковые заместители [9]. К значимым особен-

ностям нанодисперсных неорганических присадок относят то, что они оказывают бифункциональное воздействие, повышая как системную гидрофильность, так и общую способность проводить протоны [5, 6].

При детальном рассмотрении синтеза гибридных мембран стоит отметить вариативность модификаций неорганическими частицами как гомогенных, так и гетерогенных мембран, приводящих к различным результатам. Так, синтез наночастиц, например кислого фосфата циркония, в матрицах гетерогенных мембран (МК-40) позволяет увеличить их ионную проводимость, однако это улучшение всегда сопровождается ростом диффузионной проницаемости, а также понижением селективности ионного переноса. Совершенно иные результаты наблюдаются при модификации гомогенных мембран (МФ-4СК), в которых удается добиться не только увеличения ионной проводимости, но и селективности ионного переноса. Причиной этих различий являются размеры пор (для гомогенных – 2-5 нм, для гетерогенных – около 10 нм), влияющие на транспортные свойства мембран [6].

К неоднозначным относятся и результаты исследований допирования мембран Нафион и некоторых аналогов наночастицами кислого фосфата циркония. Так как с одной стороны достигается улучшение свойств – повышение влагосодержания и термостабильности, а с другой – некоторое снижение протонной проводимости, уменьшаемое прямопропорционально содержанию допанта. Стоит отметить, что подвижность воды в мембранах Нафион и аналогах в присутствии наночастиц допанта практически не меняется, что даёт эффект повышения проводимости мембран при высоких температурах. В сравнении с этими результатами, допирование мембран МФ-4СК является в разы более положительным и ведет к повышению проводимости, селективности и прочностных характеристик [6].

Модифицирование мембран на основе Нафиона наноразмерным оксидом кремния способствует: повышению рабочей температуры со 100 до $140\text{ }^\circ\text{C}$, протонной проводимости до $1,07 \cdot 10^{-2}\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ (при 10-12 % масс. оксида кремния), мощности в 5 раз (Нафион-1135), снижению влажности с 95 до 18 %, диффузии по метанолу, деградации мембраны в топливном элементе до 20 раз (Нафион-212). Однако, стоит отметить, что

недостатком модификатора (оксида кремния) является низкая кислотность. Поэтому, при модификации целесообразно добавлять к такому модификатору сильные кислоты (например, 2-гидрокси-1,2,2'-трифтор-1-трифторметилэтансульфокислоту, способствующую росту проводимости до значений $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и снижению газопроницаемости). Аналогичные тенденции свойств зарегистрированы для мембран на основе Нафиона и фосфата циркония, сульфобенилфосфата циркония, диоксида титана, частиц мезопористого кремнезема, улучшенных наиболее эффективными для коммерческих мембран модификаторами – сульфоновыми кислотами, алкоксидами (в т.ч. перфторалкилсульфокислотой, дифенилдиметоксисиланом, винилтриметоксисиланом, винилтриэтоксисиланом, 3-(триметоксисилил)пропилметакрилатом, 3-глицидил-оксипропил (триметокси)силаном с привитыми SO_3H -группами) [6, 7, 9, 19, 22].

К не менее перспективным, чем гибридные мембраны на основе Нафиона, можно отнести полимерные электролиты на основе следующих полимеров: сульфированного полиариленаэфирсульфона с диоксидом титана и гетерополикислотой, проводимость которого достигает при 90-120 °С и относительной влажности 35 % значений вплоть до $(1,6-9,0) \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; сульфированный полиэфиркетон с оксидом кремния, галлуазитом (в виде нанотрубок) или мезопористым кремнеземом, проводимость которых достигает значений более $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при относительной влажности 100 %, с поддержанием высоких значений в безводных условиях; сополимера 5-винил-2-метилпиридина и винилхлорида с оксидом кремния, проводимость которого достигает значений до $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [5-7].

Альтернативой нафионоподобным материалам также является Аквивион. Аквивион обладает более короткой боковой цепью и меньшим эквивалентным весом, что значительно влияет на протонную проводимость, диффузионную проницаемость, механические свойства. Кроме того, такие мембраны способны хорошо сорбировать воду, обладают высокой степенью кристалличности и большей температурой стеклования, имеют повышенную ионную проводимость в условиях низкой увлажненности. На основе Аквивиона созданы композиты, включающие в качестве наполнителей волокна карбида

кремния, бинарных оксидов, фосфаты циркония, деагломерированные детонационные наноплазмы. Допантами для Аквивиона являются углеродные наноматериалы (фуллерены, фуллеренолы и их водорастворимые производные, одно- и многостенные углеродные нанотрубки, оксид графена), способствующие увеличению протонной проводимости (в частности, фуллерены – в 2-3 раза (при низкой влажности)) [23, 24].

Принципиально новый подход к созданию гибридных мембран, используемых в топливных элементах, описан в работе [25]. Данные гибридные мембраны синтезированы из перфторированных сульфокатионитовых ионообменных матриц с модифицированными и градиентно распределенными по толщине мембран наночастицами допантов, в качестве которых использованы мелкодисперсные (10-100 нм) гидратированные кислые фосфаты циркония, оксиды кремния, олова, полианилин. Градиентное распределение допантов в них получено путем непосредственного их синтеза в полимерных матрицах. Данный тип гибридных мембран обладает уникальным достоинством – неэквивалентным ионным транспортом в двух различных направлениях. За счет такого распределения в мембране происходит легкая диффузия ионов со стороны концентрационного максимума допанта к противоположной стороне. К недостаткам этих видов мембран относится крупнозернистость модифицирующих частиц, приводящая к уменьшению количества сорбционных центров.

Модификация объема ионообменных мембран по механизму образования взаимопроницающих сеток. В синтезе гибридных ионообменных материалов используются кремнийорганические соединения. Перспективным методом формирования гибридных мембран на их основе с органическими полимерами является золь-гель синтез, приводящий к получению высокооднородных материалов, содержащих полимерную матрицу и неорганическую сетку из диоксида кремния. Формирование композитов по механизмам образования полу- и взаимопроницающих сеток открывает широкие возможности для функционализации гибридных структур разнообразными группировками и заместителями [7, 26].

Так, золь-гель методом при гидролитической конденсации тетраэтоксисилана ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) в водном растворе поливинилово-

го спирта получены органо-неорганические полимерные гибридные пленки. Пленки представляют собой полимерные сетки, содержащие межцепные связи O–Si–O, образованные взаимодействием OH-групп спирта и Si–OH-групп продуктов гидролиза тетраэтоксисилана. Появившиеся в структурах гибридных полимеров межцепные связи способствуют образованию пространственных сеток, снижая способность к набуханию в жидких средах [26].

Также при помощи сульфирования сополимеров стирола и аллилглицидилового эфира в присутствии кремнийорганического прекурсора – тетраэтоксисилана, его гидролитической поликонденсации, получены звенья стиролсульфоуксиды, 1-(аллилокси)пропан-1,2-дисульфоновой кислоты и переплетенных с ними блоков полисилесквиоксанов состава $\text{SiO}_{(2-k)}(\text{OH})_{2k}$. Полученный за счет такого взаимодействия гибридный материал обладает протонной проводимостью $(1,35-4,0) \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (при относительной влажности 70-75 % и температуре 30-70 °C) и водопоглощением от 6,2 до 51,4 % (при температуре 30-70 °C). Для сравнения, в мембранах стирол-аллилглицидиловый эфир протонная проводимость варьируется в пределах от $5,1 \cdot 10^{-4}$ до $9,79 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (при температуре 25 °C и 75 % влажности), а водопоглощение от 9,56 до 67,3 % (при температуре 25-70 °C) [7-9, 27].

Новые перспективные гибридные мембраны, применимые в высокотемпературных топливных элементах, основаны на органо-неорганической сетке, состоящей из привитых к алкоксисиланам, через короткую мягкую цепь, колец имидазола, дающей последним высокую подвижность. В качестве привитых и допированных фосфорной кислотой соединений использовали: 2-((3-триэтоксисилилпропил)тио)-1-имидазол, 2-триэтоксисилилпропилтиоэтил-1H-бензимидазол, 2-[(*n*-триэтоксисилилэтилфенилматил) тио]-1-имидазол. Все приведенные гибридные мембраны показали высокую протонную проводимость (от $3,2 \cdot 10^{-3}$ до $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 110 °C и 20 % влажности), термостабильность (до 250 °C в сухом воздухе), хорошие механические и адгезионные свойства [5, 6, 12].

В последнее время для создания гибридных органо-неорганических протонообменных мембран используют способные к золь-гель превращениям протонодонорные агенты, встраиваемые в неорганическую

составляющую с образованием структуры иономера, наиболее исследуемыми из которых являются наночастицы органо-неорганической природы – полиэдральные олигомерные силесквиоксаны кислотной и амфолитной природы. Благодаря такому подходу, образующиеся наноструктурированные органо-неорганические протонообменные мембраны (реакция октаминопропилолигосилесквиоксана с циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты; α, ω -ди(триэтоксисилил)олигооксиэтиленуретанм очевиной; фенилтриэтоксисиланом) способны функционировать в безводных или маловлажных условиях при повышенной температуре (до 219 °C). Протонная проводимость таких систем связана с сегментальной подвижностью олигооксиэтиленовых фрагментов и концентрацией допантов. Обменная емкость систем находится в интервале от 2,3 до 3,15 мг-экв/г [7, 28].

Применение полиэдральных олигомерных силесквиоксанов в качестве допантов к мембранам Нафион и мембранам на основе сульфированных полиэфирсульфонов уменьшает влагопоглощение, однако позволяет повышать термическую стабильность, механическую прочность, а также уровень проводимости при низкой относительной влажности. Так, проводимость исходной мембраны Нафион-117 и допированной сульфопроизводным полиэдрального олигомерного силесквиоксана при относительной влажности 20 % и температуре 80 °C составляет $(0,8$ и $3,5) \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, соответственно. Проводимость мембраны на основе сульфированного полифенилсульфона и её гибридного аналога с применением сульфопроизводного полиэдрального олигомерного силесквиоксана при относительной влажности 25 % и температуре 90 °C составляет $5,04 \cdot 10^{-4}$ и $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, соответственно [28].

Модификация объема ионообменных мембран с использованием углерод- и силикат-содержащих наночастиц. Гибридные материалы на основе перфторированных, нефторированных, ароматических полимерных компонентов, содержащие в качестве добавок наноразмерные сульфированные углеродсодержащие частицы, а также частицы природных, синтетических минералов, повышают транспортные, механические свойства, химическую стабильность, а также снижают проницаемость по метанолу [18, 23]. Например, транспортные характеристики мембран

толщиной 50 мкм из композита на основе Нафiona с содержанием 1 % углеродных нанотрубок, были близки к свойствам чистого Нафiona, а механические значительно выше. Включение до 0,05 % оксида графена в мембрану на основе Нафiona и морденита увеличивает её удельной электропроводность примерно в 2 раза [7].

Гибридные мембраны на основе полианилина, углеродных нанотрубок (30-80 % масс.), а также иммобилизованных наночастиц металлической платины, соединений переходных металлов, обладают хорошими показателями проводимости ($1,0 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), термостабильности (до 200 °C), гидрофильности, удельной поверхности и пористости. Легирование полианилина сильными многоосновными кислотами (например, нафталинсульфоновой, додецилбензенсульфоновой, камфорсульфурной, фосфорной, фосфорновольфрамовой, кремневольфрамовой) позволяет несколько повышать значения протонной проводимости [7].

Направления комплексного подхода к работе топливных элементов. Принимая во внимание различные виды проводимости, а также безусловно присутствующие в любом топливе примеси, влияющие на работу катализатора, принципиальным становится не столько вопрос о поддержании баланса между проводимостью и механическими свойствами в мембране, сколько стремление повысить рабочую температуру у неё для снижения требований к примесям в топливе, ускорения электродных реакций. Однако, стоит отметить, что повышение рабочей температуры ведет к деградиационным процессам – резкому снижению увлажнения в системе, что в свою очередь пропорционально влияет на показатель проводимости. Поэтому, предложены следующие, касающиеся только композитных мембран, стратегии: генерация воды в мембране («самоувлажнение»); введение в мембрану регуляторов присутствия воды; введение в мембрану жидких или твердых протонпроводящих допантов.

Так, в концепции «самоувлажнения» подразумевается введение в толщу мембраны наноразмерных платиновых частиц в сочетании с ультрадисперсными частицами оксидов. Роль частиц платины состоит в улавливании молекулярных реагентов, проникающих через мембрану в результате кроссовера, и их конверсии в воду. Частицы оксидов служат «резервуарами» для генерируемой

воды. Применение такого дизайна дополнительно позволяет уменьшить толщину мембраны. Недостатками подхода являются: увеличенное использование благородного металла; генерация пероксидных радикалов в толще мембраны.

Более долговременной, в плане стабильности матрицы, является концепция введения регуляторов присутствия воды. К таким регуляторам относятся высокодисперсные гидрофильные частицы без электрокаталитической активности. Введение неорганической фазы в полимерную матрицу производят либо поливом пленок из смеси раствора полимера и дисперсий частиц оксидов, либо вводя в состав пленки элементоорганические прекурсоры с последующим отщеплением лиганда. Излишнее содержание неорганической фазы ведет к охрупчиванию, хотя механические свойства композита можно варьировать, используя иные типы прекурсоров с различными боковыми группами. Подобным образом модифицированные композиты более гидратированы и структурированы, что дает сформированной неорганической фазе фиксацию протонпроводящих каналов, не позволяющую им исчезнуть при уменьшении количества воды.

Иным подходом является направленное придание функциональности. Т.е. улучшенной протонной проводимости за счет внедрения протонпроводящих добавок, которые помимо улучшения протонного транспорта, способствуют улучшению механических свойств, степени гидратации [29].

Проведённый литературный анализ позволяет сказать, что наибольшие значения удельной проводимости композитных органоорганических мембран ($(1,4-2,80) \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) достигнуты для материала из модифицированного сульфокислотной функцией поливинилглицидилового эфира этиленгликоля и поливинилового спирта после допирования фосфорной кислотой. В сравнении с этими данными композитные органо-неорганические мембраны по величине протонной проводимости на порядок уступают, но превосходят по термостабильности (в 1,5-2,5 раза) и механической прочности. У лучших органо-органических и органо-неорганических композитов значения обменной ёмкости близки и достигают 3-4 мг-экв/г.

Это позволяет рассматривать композиты в качестве современных и перспективных материалов, которые способны решить при-

обретающую в последние десятилетия сложнейшую задачу – защиту окружающей среды. Возвращаясь к тематике обзора, можно с уверенностью сказать, что композиционные

материалы с ионной проводимостью будут активно использоваться в электрохимических устройствах и займут лидирующие позиции в будущих исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Дюсембекова, А.А.** Нанокomпозитные протонообменные мембраны для топливных элементов: [материалы IV российской молодежной научной школы-конференции «Энергетика, электромеханика и энергоэффективные технологии глазами молодежи», Томск, 1-3 ноября 2016 г.] / А.А. Дюсембекова, В.В. Сохорева. // Энергетика, электромеханика и энергоэффективные технологии глазами молодежи : сборник трудов конференции.
2. **Бегунов, Р.С.** Твердополимерные электролиты для топливных элементов: строение и свойства / Р.С. Бегунов, А.Н. Валяева. // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, вып. 4. – С. 119-139.
3. **Русанов, А.Л.** Электролитические протонопроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров / А.Л. Русанов, Д.Ю. Лихачев, К. Мюллен. // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, вып. 9. – С. 862-877.
4. **Лебедева, О.В.** Особенности строения гибридных мембран 4-ВП-ГЭМА-SiO₂ и их протонная проводимость / О.В. Лебедева, Т.В. Раскулова, С.А. Безносюк. // Мембраны и мембранные технологии. – 2023. – Т. 13, вып. 2. – С. 110-116.
5. **Ярославцев, А.Б.** Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А.Б. Ярославцев, Ю.А. Добровольский, Н.С. Шаглаева. // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, вып. 3. – С. 191-220.
6. **Ярославцев, А.Б.** Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран / А.Б. Ярославцев. // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, вып. 11. – С. 1094-1112.
7. **Малахова, Е.А.** Синтез и свойства протонопроводящих композиционных мембран на основе сополимеров сульфостирола, азотсодержащих гетероциклических мономеров и аллильных соединений: специальность 02.00.21 «Высокомолекулярные соединения»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Малахова Екатерина Александровна; Ангарский государственный технический университет. – Ангарск, 2022. – 113 с.
8. **Малахова, Е.А.** Новые протонпроводящие мембраны для электромембранных процессов / Е.А. Малахова, Л.В. Фомина, Т.В. Раскулова. // Вестник АнГТУ. – 2018. – Т. 1, вып. 12. – С. 83-88.
9. **Малахова, Е.А.** Протонпроводящие полимерные мембраны для топливных элементов / Е.А. Малахова, М.А. Черниговская, Т.В. Раскулова. // Вестник АнГТУ. – 2015. – Т. 1, вып. 9. – С. 37-42.
10. **Абдрашитов, Э.Ф.** Синтез и транспортные свойства протонопроводящих мембран на основе пленок поливинилиденфторида с введенным и сульфированным полистиролом / Э.Ф. Абдрашитов, В.Ч. Бокун, Д.А. Крицкая. // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, вып. 4. – С. 411-419.
11. **Григорьева, М.Н.** Протонпроводящие мембраны на основе смесей гетероцепных термостойких полимеров: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Григорьева Мария Николаевна; Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН. – Улан-Удэ, 2020. – 105 с.
12. **Лебедева, О.В.** Протонпроводящие мембраны для водородно-воздушных топливных элементов / О.В. Лебедева. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т. 1, вып. 16. – С. 7-19.
13. **Герасин, В.А.** Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозигов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям / В.А. Герасин, Е.М. Антипов, В.В. Карбушев. // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, вып. 4. – С. 303-332.
14. **Грибов, Е.Н.** Транспортные свойства Нафионовых мембран, модифицированных ионами тетрапропиламмония, в приложении к топливным элементам прямого окисления метанола / Е.Н. Грибов, И.М. Кривобоков, Е.В. Пархомчук. // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, вып. 2. – С. 211-220.

15. **Лысова, А.А.** Композитные системы полианилин/МФ-4СК с модифицированным поверхностным слоем / А.А. Лысова, И.А. Стенина, Ю.Г. Горбунова. // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47, вып. 5. – С. 579-585.
16. **Кононенко, Н.А.** Электрохимические свойства композитных мембран МФ-4СК/полианилин, получаемых методом матричного синтеза во внешнем электрическом поле / Н.А. Кононенко, С.В. Долгополов, Н.П. Гнусин. // *Экологический вестник научных центров ЧЭС*. – 2012. – Т. 1, вып. 2. – С. 42-47.
17. **Маркова, М.В.** Композиционные протонпроводящие мембраны на основе поливинилглицидилового эфира этиленгликоля / М.В. Маркова, Д.М. Могномов, Л.В. Морозова. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2014. – Т. 56, вып. 2. – С. 216-225.
18. **Голубенко, Д.В.** Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические пленки: специальность 02.00.21 «Химия твердого тела»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Голубенко Даниил Владимирович; Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. – Москва, 2021. – 122 с.
19. **Добровольский, Ю.А.** Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов / Ю.А. Добровольский, Е.В. Волков, А.В. Писарева. // *Российский химический журнал им. Д.И. Менделеева*. – 2006. – Т. L., вып. 6. – С. 95-104.
20. **Сафронова, Е.Ю.** Протонная проводимость кислых солей гетерополикислот состава $\text{MXH}_3\text{-XPX}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{MXH}_4\text{XSIX}_{12}\text{O}_{40}$ (M – Rb, Cs; X – W, Mo) / Е.Ю. Сафронова, А.К. Осипов, А.Е. Баранчиков. // *Неорганические материалы*. – 2015. – Т. 51, вып. 11. – С. 1249-1254.
21. **Ярошенко, Ф.А.** Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисульфамной кислотой: специальность 02.00.04 «Физическая химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Ярошенко Федор Александрович; Челябинский государственный университет. – Челябинск, 2020. – 131 с.
22. **Иванчев, С.С.** Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С.С. Иванчев, С.В. Мякин. // *Успехи химии*. – 2010. – Т. 79, вып. 2. – С. 117-134.
23. **Постнов, Д.В.** Синтез и исследование протонпроводящих нанокompозитов на основе Нафiona и фуллероидных материалов: специальность 02.00.21 «Химия твердого тела»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Постнов Дмитрий Викторович; Санкт-Петербургский государственный университет. – Санкт-Петербург, 2018. – 152 с.
24. **Лобанова, М.С.** Композиционные мембраны на основе Aquivion с нанокompозитными наполнителями / М.С. Лобанова, В.Н. Постнов, Н.А. Мельникова. // *Вестник Московского университета. Химия*. – 2020. – Т. 61, вып. 2. – С. 148-152.
25. Патент № 2352384 Российская Федерация, МПК В01D 71/00 (2006.01), В82В 1/00 (2006.01). Композиционная ионообменная мембрана : № 2007139978/15 : заявл. 30.10.2007 : опубл. 20.04.2009 / Воропаева Е.Ю., Ильина А.А., Шалимов А.С.
26. **Суворова, А.И.** Химические сетки гибридных пленок поливинилового спирта-Si и термодинамика их взаимодействия с водой / А.И. Суворова, И.С. Тюкова, А.Л. Суворов. –// *Высокомолекулярные соединения*. – 2015. – Т. 57, вып. 3. – С. 253-259.
27. **Фомина, Л.В.** Механизм протонной проводимости ионпроводящих мембран на основе полисилсесквиоксана / Л.В. Фомина, Е.А. Малахова, О.В. Лебедева. // *Вестник АнГТУ*. – 2019. – Т. 1, вып. 13. – С. 81-89
28. **Шевченко, В.В.** Синтез, структура и свойства безводных органо-неорганических протонообменных мембран на основе сульфированных производных октаэдральных олигосилсесквиоксана и α,ω -ди(триэтоксисилил)олигооксиэтилуретанмочевины / В.В. Шевченко, А.В. Стрюцкий, V.N. Bliznyuk. –// *Высокомолекулярные соединения*. – 2014. – Т. 56, вып. 2. – С. 202-215.
29. **Галлямов, М.О.** Топливные элементы с полимерной мембраной: материалы к курсу по основам топливных элементов / М.О. Галлямов, А.Р. Хохлов. – Москва: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2014. – 71 с. – Библиогр.: с. 63-71.