

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

Голубенко Даниил Владимирович

Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические плёнки

02.00.21 – Химия твёрдого тела

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
чл.-корр., проф. Ярославцев А.Б.

Москва 2021 г.

Содержание

1. Обзор литературы.....	16
1.1. Структура ионообменных мембран	16
1.1.1. Структура системы пор и каналов.....	16
1.1.2. Состояние воды в структуре пор и каналов	20
1.1.3. Макро и микроструктура различных типов ионообменных мембран	21
1.2. Структура и синтез привитых ионообменных мембран	24
1.2.1. Методы синтеза ИОМ с помощью радиационно-индуцированной прививочной полимеризацией (РИПС).....	25
1.2.2. Полимеры и мономеры для получения ИОМ методом РИПС	25
1.2.3. Изготовление ионообменных мембран радиационной прививкой; влияние облучение.	26
1.3. Транспортные свойства ионообменных мембран.....	32
1.3.1. Равновесие Доннана и его следствия	32
1.3.2. Селективность мембран.....	33
1.3.3. Мембранный потенциал; потенциометрические числа переноса.	35
1.3.4. Диффузионная проницаемость	38
1.3.5. Ионная проводимость мембран	39
1.4. Гибридные ионообменные мембраны.....	44
1.5. Применение ионообменных мембран	51
1.5.1. Электродиализ	51
1.5.2. Обратный электродиализ.....	52
1.5.3. Топливные элементы	54
1.6. Заключение	55
2. Экспериментальная часть.....	57
2.1. Используемые материалы и реагенты.....	57

2.2. Синтез ионообменных мембран на основе ПМП	57
2.3. Методы исследования мембран.....	61
2.4. Исследование привитых мембран в условиях процесса обратного электродиализа.....	65
2.5. Исследование привитых мембран в условиях работы топливного элемента	65
3. Результаты и обсуждение.....	66
3.1. Разработка способа синтеза привитого сополимера ПМП и ПС методом РИПС с применением УФ.....	66
3.1.1. Исследование влияния УФ-облучения на свойства пленок полиметилпентена	67
3.1.2. Полимеризация стирола в УФ-облучённом ПМП	68
3.1.2. Исследование состава методами ИК и ЯМР спектроскопии.....	70
3.2. Привитые мембраны на основе УФ-облучённого ПМП и сульфированного ПС	72
3.2.1. Транспортные свойства мембран GCM	76
3.2.2. Сравнение соотношения проводимости/селективности привитых мембран с коммерческими	78
3.3. Гибридные мембраны на основе привитых КМ и оксидов церия, титана, кремния	80
3.3.1. Характеризация гибридных мембран.....	80
3.3.2. Влияние допирования на транспортные свойства	81
3.4. Привитые КМ на основе ПЭ и сшитого сульфированного полистирола (МСК)	86
3.4.1. Исследование состояния воды в МСК методом ИК-спектроскопии.....	88
3.4.2. Протонная проводимость мембран МСК	90
3.4.3. Селективность мембран МСК.....	92

3.4.4. Взаимосвязь состояния воды и протонной проводимости в мембранах МСК	93
3.4.5. Подвижность ионов и воды Li^+ , Na^+ , Cs^+ в мембранах МСК исследованная методами ЯМР.....	95
3.5. Применение привитых КМ на основе ПМП в топливном элементе	99
3.5.1. Структурные и транспортные свойства мембран GCM-I и GCM-II99	
3.5.2. Характеристики топливного элемента с мембранами GCM.....	102
3.6. Оценка эффективности привитых ИОМ на основе ПМП в генерации электроэнергии методом обратного электродиализа (RED)	104
3.6.1. Характеристики исследуемых мембран.....	104
3.6.2. Расчёт характеристик мембранных модулей в процессе обратного электродиализа	105
4. Выводы	106
5. Список используемых источников	107

Введение

Энергия и вода – одни из наиболее востребованных человечеством продуктов, потребность в которых постоянно растет. Большая часть энергии в настоящее время производится при сжигании горючих ископаемых – нефти, газа и угля. Согласно данным АО «Системный оператор Единой энергетической системы» за 2019, больше 60% электроэнергии в Российской Федерации произведено на тепловых электростанциях, а на альтернативную энергетику приходится меньше 1%. Производство энергии таким образом приводит к загрязнению окружающей среды оксидами углерода, азота, серы, продуктами неполного сгорания. В связи с этим мировая общественность все больше внимания уделяет поиску альтернативных возобновляемых источников энергии. Основные надежды возлагаются на водородный цикл с воспроизводством энергии путем окисления запасенного водорода в топливных элементах (ТЭ) [1]. Существенное внимание стало уделяться и «синей энергетике» («blue energy») – выработке энергии из градиента концентраций электролита в соленой и пресной водах [2]. Полагают, что использование процесса обратного электродиализа (RED), позволяющего преобразовывать градиент концентраций в электроэнергию, позволит обеспечить энергоснабжение приморских районов. Одновременно ведутся интенсивные разработки в области эффективных способов очистки воды. К таким способам относят мембранные технологии и процессы, важным элементом которых являются ионообменные мембраны (ИОМ), в том числе электродиализ, электродеионизация, диффузионный диализ и др. Эти технологии решают задачу опреснения, выделения или удаления неорганических и органических электролитов [3,4].

Ионообменные мембраны в перечисленных выше процессах обеспечивают генерацию энергии и разделение зарядов за счет направленного селективного переноса ионов под действием градиента электрохимического потенциала. Другим ключевым свойством мембран в системах генерации энергии является ионная проводимость, от которой зависят внутренние омические потери. Также важными эксплуатационными свойствами мембран является их стабильность и механические

характеристики. Для эффективного использования ресурсов свойства мембран оптимизируют под каждый процесс, в связи с чем существует множество различных ионообменных мембран. Помимо этого, с появлением новых потребностей, химических соединений и технологий ионообменные мембраны непрерывно оптимизируются и разрабатываются новые их типы. В этом непрерывном процессе важную роль играет фундаментальное понимание механизмов формирования мембран и транспорта ионов или молекул через них.

Таким образом, востребованным является разработка и развитие методов получения мембран, позволяющих настраивать транспортные и механические свойства мембран, а также стабильность в широких диапазонах. Последнее особенно актуально с точки зрения дальнейшей переработки и утилизации отработанных материалов. В этом плане выигрышным является радиационная прививка. Данный метод получения привитых сополимеров заключается в обработке полимерных плёнок (полиэтилен (ПЭ), полиметилпентен (ПМП)) высокоэнергетическим облучением [2,5]. Образующиеся при этом в полимерной матрице радикалы достаточно стабильны для проведения прививочной радикальной полимеризации [6,7]. Функционализация привитого полистирола (ПС) приводит к получению из полимерной пленки мембран, обладающих высокой ионной проводимостью и селективностью. Прививка и последующая функционализация привитого полимера проходит в твёрдой фазе – полимерной плёнке. Универсальность прививочной полимеризации как метода синтеза ионообменных мембран заключается в широком выборе базовых полимерных плёнок, метода их активации, мономеров для прививки и методов их функционализации. Помимо этого, прививочная полимеризация представляет собой гетерогенную реакцию, поэтому варьированием условий синтеза можно получать мембраны с неравномерным распределением функциональных групп.

Для привитых ионообменных мембран остается много вопросов, связанных с установлением закономерностей «состав – структура – свойство», подбором оптимальных исходных полимеров и методов их активации. Мало изучен механизм ионного транспорта в данном классе мембран. Также актуальным является

изучение влияния кинетики и условий проведения реакций прививки и функционализации на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства мембран.

Цель настоящей работы

Цели настоящей работы заключались в разработке новых подходов к синтезу и модификации привитых ионпроводящих мембран на основе функционализированного полистирола, привитого методом пост-радиационной прививочной полимеризации на полиалифатические плёнки, а также установление закономерностей «состав–структура–свойство» (особенно такие транспортные свойства мембран как ионная проводимость и селективность), а также создание и тестирование систем для генерации энергии на их основе – топливных элементов. Для выполнения поставленных целей представлялось необходимым решение следующих задач:

- разработать метод синтеза привитого сополимера полистирола и полиметилпентена (ПМП) в качестве плёнки-основы с использованием УФ-активации; исследовать кинетику гетерогенной реакции прививки стирола, в том числе влияние сшивающего агента (дивинилбензола);
- получить на основе разработанного сополимера серию катионообменных мембран (КМ) с различным составом для установления закономерностей «состав – структура – свойство»;
- применить и оптимизировать известные методы объёмной модификации мембран для полученных привитых гибридных мембран, в частности методы допирования мембран неорганическими оксидами ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 ;
- исследовать структуру, транспортные и физико-химические свойства привитых мембран полученных в рамках данной работы, а также полученных в группе Тверского В.А. (РТУ МИРЭА) мембран на основе гамма-облучённого полиэтилена; исследовать в полученных мембран механизм ионного переноса различными физико-химическими методами, в том числе с применением математического моделирования; установить ряд характерных

закономерностей «состав – структура – свойство» для исследуемых материалов;

- протестировать наилучшие привитые мембраны в процессах генерации электроэнергии в топливном элементе, а также исследовать свойства мембран в условиях близким к условиям эксплуатации ТЭ.

Научная новизна

В данной работе разработан новый метод синтеза привитого сополимера ПМП и полистирола с помощью УФ-активации. Исследована кинетика прививки стирола, в том числе влияние на неё добавления сшивающего агента (дивинилбензола) на УФ-облучённый ПМП двух марок с различной кристалличностью. Впервые на основе привитого сополимера ПМП-ПС получена и охарактеризована серия катионообменных мембран с различным составом. Впервые получены и охарактеризованы гибридные привитые ионообменные мембраны допированные неорганическими оксидами ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 . Для объяснения уменьшения ионообменной ёмкости и проводимости гибридных мембран допированных основными оксидами, например ZrO_2 , впервые предложен механизм образования солевых мостиков между функциональными группами мембраны и поверхностью частиц. На основе полученных данных установлен ряд новых и подтверждён ряд уже известных закономерностей «состав – структура – свойство» характерных для привитых ионообменных мембран. С помощью различных физико-химических методов впервые исследована взаимосвязь подвижности ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ в привитых катионообменных мембранах на основе сульфированного полистирола от состава мембран (степени прививки и сшивки, влагосодержания) и различных внешних условий (температуры и влажности окружающей среды).

Практическая значимость

Благодаря оптимизации состава и метода синтеза, получена серия привитых катионообменных мембран с соотношением ионной проводимости и селективности, превосходящим многие известные ионообменные мембраны.

Внедрение неорганических оксидов позволяет изменять соотношение проводимости и селективности, что также можно рассматривать как метод «настройки» свойств мембран под определённый процесс. Подобная оптимизация свойств мембран необходима для обеспечения максимальной эффективности мембранных технологий, что очевидно экономит ресурсы и уменьшает экологический след.

Привитые ионообменные мембраны на основе ПС-ПМП сополимера были протестированы в топливном элементе, в котором они по вырабатываемой мощности оказались на одном уровне с коммерческой перфторированной мембраной Nafion®. Учитывая значительно меньшую стоимость компонентов для синтеза привитых мембран, это говорит о перспективах привитых мембран как более доступного материала для ТЭ. Согласно расчётам, благодаря высокой проводимости и селективности, привитые мембраны перспективны в процессе обратного электродиализа. Эти данные позволяют утверждать, что привитые ионообменные мембраны на основе функционализированного ПС и ПМП полученные методом УФ-активации являются перспективными материалами для альтернативных источников энергии.

Основные положения, выносимые на защиту

- метод синтеза привитого сополимера ПМП и ПС УФ-активацией, а также синтез катионообменных мембран;
- результаты исследования влияния УФ-облучения на ПМП и кинетики прививки стирола на облучённый ПМП, в том числе влияние на кинетику прививки сшивающего агента (дивинилбензола) и типа используемого ПМП;
- результаты исследования взаимосвязи «состав–структура–свойство» для полученных привитых ионообменных мембран на основе привитого сополимера ПМП и ПС;
- оптимизация методик синтеза гибридных мембран на основе неорганических оксидов ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 и катионообменных мембран из привитого сополимера

- ПМП и ПС, а также результаты исследования взаимосвязи «состав–структура–свойство», характерные для полученных гибридных мембран;
- результаты исследования взаимосвязи подвижности ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ в привитых катионообменных мембранах на основе сульфированного полистирола и гамма-облучённого полиэтилена от состава мембран (степени прививки и сшивки, влагосодержания) и различных внешних условий (температуры и влажности окружающей среды) с помощью различных физико-химических методов в том числе ИК, ЯМР спектроскопии, ТГА и мембранной кондуктометрии;
 - результаты тестирования разработанных привитых мембран на основе УФ-облучённого ПМП и ПС в топливном элементе.

Личный вклад автора

Диссертантом получены основные экспериментальные результаты и проведена их обработка, осуществлён синтез всех образцов полученных из привитого сополимера ПС и ПМП, изучены их транспортные и физико-химические свойства, сформулированы положения и выводы, выносимые на защиту.

Апробация работы

Результаты исследований представлены на Международной конференции MELPRO 2018 (Чехия, Прага, 2018); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); XIII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «МЕМБРАНЫ-2016» (Нижний Новгород, 2016); Международных Конференциях “*Ion transport in Organic and Inorganic Membranes*” (Сочи. 2018, 2017 и 2016); IX и VIII Конференциях Молодых Учёных по Общей и Неорганической Химии (Москва. 2019 и 2018); Международной Конференции “*PERMEA*” (Чехия, Прага. 2016); 14-ой Международной конференции “*Fundamental problems of solid state ionics*” (Черноголовка. 2018); Международной конференции “*Экстракция и мембранные методы в разделении веществ*” (Москва. 2018)

Публикации

По теме диссертации опубликовано 24 работы, из них 8 статей в рецензируемых научных журналах, 16 тезисов в сборниках докладов научных конференций.

Объём и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 122 страницах печатного текста, содержит 15 таблиц и 42 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 219 наименований.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Тверскому В.А. (РТУ МИРЭА) за синтез привитых мембран на основе полиэтилена; д.х.н. Волкову В.И. (ИПХФ РАН) и к.х.н. Черняку А.В. (ИПХФ РАН) за проведение ЯМР исследований; д.х.н. Стениной И.А. (ИОНХ РАН) за проведение РФА и ТГА исследований; к.х.н. Сафроновой Е.Ю. (ИОНХ РАН) за помощь в характеристике привитых мембран на основе полиэтилена; к.х.н. Ильина А.Б. за проведение ДСК исследований.

Список публикаций, в которых отражены основные научные результаты диссертационной работы

Статьи

1. **Golubenko, D.V.** Proton conductivity and performance in fuel cells of grafted membranes based on polymethylpentene with radiation-grafted crosslinked sulfonated polystyrene / D.V. Golubenko, E.V. Gerasimova, A.B. Yaroslavtsev // Int. J. Hydrogen Energy., 2021. Vol. 46, № 32. P. 16999–17006.
2. Volkov, V.I. Hydration and Diffusion of H⁺, Li⁺, Na⁺, Cs⁺ Ions in Cation-Exchange Membranes Based on Polyethylene- and Sulfonated-Grafted Polystyrene Studied by NMR Technique and Ionic Conductivity Measurements / V.I. Volkov, A.V. Chernyak, **D.V. Golubenko**, V.A. Tverskoy, G.A. Lochin, E.S. Odjigaeva, A.B. Yaroslavtsev // Membranes (Basel). 2020. Vol. 10, № 10. P. 272.

3. **Golubenko, D.V.** Improving the conductivity and permselectivity of ion-exchange membranes by introduction of inorganic oxide nanoparticles: impact of acid–base properties / D.V. Golubenko, R.R. Shaydullin, A.B. Yaroslavtsev // *Colloid Polym. Sci.* 2019. Vol. 297, № 5. P. 741–748.
4. **Golubenko, D.V.** Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene / D.V. Golubenko, G. Pourcelly, A.B. Yaroslavtsev // *Sep. Purif. Technol.* 2018. Vol. 207. P. 329–335.
5. **Golubenko, D.V.** New approach to the preparation of grafted ion exchange membranes based on UV-oxidized polymer films and sulfonated polystyrene / D.V. Golubenko, A.B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27, № 6. P. 572–573.
6. **Golubenko, D.V.** Influence of the water state on the ionic conductivity of ion-exchange membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene / D.V. Golubenko, E.Y. Safronova, A.B. Ilyin, N.V. Shevlyakova, V.A. Tverskoi, L. Dammak, D. Grande, A.B. Yaroslavtsev // *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 197. P. 192–199.
7. **Golubenko, D.V.** Water state and ionic conductivity of grafted ion exchange membranes based on polyethylene and sulfonated polystyrene / D.V. Golubenko, E.Y. Safronova, A.B. Ilyin, N. V. Shevlyakov, V.A. Tverskoi, G. Pourcelly, A.B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27, № 4. P. 380–381.
8. Safronova, E.Y. New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems / E.Y. Safronova, **D.V. Golubenko**, N.V. Shevlyakova, M.G. D'yakova, V.A. Tverskoi, L. Dammak, D. Grande, A.B. Yaroslavtsev // *J. Memb. Sci.* 2016. Vol. 515. P. 196–203.

Тезисы

1. Ярославцев, А.Б. Мембранные материалы для альтернативной энергетики / А.Б. Ярославцев, И.А. Стенина, **Д.В. Голубенко** // Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2019. Россия, Санкт-Петербург. Т.3., С. 355.

2. Volkov, V. Hydration and ionic transport in ion exchange membranes on NMR data / V. Volkov, A. Chernyak, O. Yarmolenko, V. Tverskoy, **D. Golubenko** // Тезисы докладов Международной Конференции “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”. 2019. Россия, Сочи. С. 356-358.
3. **Голубенко, Д.В.** Гетерогенные ионообменные мембраны с повышенной селективностью / Д.В. Голубенко, А.Б. Ярославцев // Тезисы докладов Международной конференции “Экстракция и мембранные методы в разделении веществ”. 2018. Россия, Москва. С. 9-10.
4. **Голубенко, Д.В.** Привитые ионообменные мембраны на основе полиметилпентена и функционализированного полистирола для электромембранных процессов / Д.В. Голубенко, А.Б. Ярославцев // Тезисы докладов Международной конференции “Экстракция и мембранные методы в разделении веществ”. 2018. Россия, Москва. С. 123-124.
5. **Golubenko D.V.** Synthesis of grafted anion exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenthen and functionalized polystyrene / Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. // Тезисы докладов 14-ой Международной конференции “Fundamental problems of solid state ionics”. Россия, Черногловка. 2018. С. 296.
6. Yaroslavtsev, A.B. Heterogeneous membranes. Current state and prospects / A.B. Yaroslavtsev, **D.V. Golubenko** // Тезисы докладов 14-ой Международной конференции “Fundamental problems of solid state ionics”. Россия, Черногловка. 2018. С. 256.
7. **Голубенко, Д.В.** Транспортные свойства привитых катионообменных мембран на основе УФ-окисленного полиметилпентена и сульфированного полистирола / Д.В. Голубенко, Р.Р. Шайдулин, А.Б. Ярославцев // Тезисы докладов VIII Конференции Молодых Учёных по Общей и Неорганической Химии. Россия, Москва. 2018. С. 208-209.
8. Шайдулин, Р.Р. Сшивание полиэлектролита ионообменных мембран неорганическими оксидами / Р.Р. Шайдулин, **Д.В. Голубенко** // Тезисы докладов VIII Конференции Молодых Учёных по Общей и Неорганической Химии. Россия, Москва. 2018. С. 198-199.

9. Shaydullin, R. Ionic cross-linking by zirconium dioxide as a method to impact on the transport properties of ion exchange membranes / R. Shaydullin, **D. Golubenko**, A. Yaroslavtsev // Тезисы докладов Международной Конференции “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”. Россия, Краснодар. 2018. С. 255.
10. **Golubenko, D.** Conductivity and permselectivity of grafted cation exchange membranes based on sulfonated polystyrene and UV-oxidized PolyMethylPenthen (PMP) / D. Golubenko, R. Shaydullin, A. Yaroslavtsev // Тезисы докладов Международной Конференции “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”. Россия, Краснодар. 2018. С. 103.
11. **Golubenko, D.V.** Grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polyaliphatic films / D.V. Golubenko, R.R. Shaydullin, A.B. Yaroslavtsev // Тезисы докладов Международной Конференции “MELPRO”. Чехия, Прага. 2018. С. 50.
12. **Golubenko, D.** Polymethylpentene: the optimum material for ion exchange membranes fabrication by UV post-grafting / D. Golubenko, A. Yaroslavtsev // Тезисы Международной Конференции “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”, Россия, Краснодар. 2017. С. 146-148
13. Yaroslavtsev, A. The relationship between proton containing groups structure, mobility and transport properties of ion-exchange membranes / A. Yaroslavtsev, **D. Golubenko**, A. Plyin, I. Stenina, V. Tverskoy // Тезисы докладов Международной Конференции “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”. Россия, Краснодар. 2017. С. 391-393.
14. Safronova, E. New cation exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems / E. Safronova, **D. Golubenko**, V. Tverskoi, A. Yaroslavtsev // Тезисы докладов Международной Конференции “PERMEA”. Чехия, Прага. 2016. С. 60.
15. **Golubenko, D.V.** New grafted ion-exchange membranes based on polypropylene and sulfonated polystyrene-divinylbenzene / D.V. Golubenko, Yu.A. Karavanova, A.B. Yaroslavtsev // Тезисы докладов Международной Конференции “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”. Россия, Краснодар. 2016. С. 105-106.

16. **Голубенко, Д.В.** Новые катионообменные мембраны на основе сульфированного привитого сополимера полипропилена со сшитым полистиролом / Д.В. Голубенко, Ю.А. Караванова, А.Б. Ярославцев // Тезисы докладов XIII Всероссийской конференции (с международным участием) «МЕМБРАНЫ-2016». Россия, Нижний Новгород. С. 66-68.

1. Обзор литературы

1.1. Структура ионообменных мембран

Ионообменные материалы (иониты) обычно представляют собой высокомолекулярные соединения органической или неорганической природы. Иониты содержат кислотные или основные функциональные группы, способные к реакциям ионного обмена. В зависимости от применения ионообменные материалы имеют различный внешний вид: для сорбции используют зёрна или нетканые сетки, для защиты от агрессивных испарений изготавливают ткани, для применения в мембранных аппаратах используют плёнки, которые называются ионообменными мембранами.

В качестве функциональных групп для катионообменных мембран выступают $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{HPO}_2\text{H}$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$, $-\text{SeO}_3\text{H}$, для анионообменных мембран $-\text{NH}_2$, $-\text{RNH}$, $-\text{R}_2\text{NHOH}$, $-\text{R}_3\text{NOH}$, $-\text{R}_3\text{P}$, $-\text{R}_2\text{SOH}$ [8]. Тип функциональной группы определяет проводимость и селективность мембраны. Так, например, сульфогруппы практически полностью диссоциированы во всём диапазоне pH (0–14), в то время как карбоксильные группы присоединяют протон при $\text{pH} < 3$. Аналогичная ситуация наблюдается с анионообменными группами: четвертичные аммонийные основания диссоциированы практически во всём диапазоне pH, в то время как первичные или вторичные амины в щелочных средах теряют ионообменную способность. Кроме этого, многозарядные функциональные группы, например $-\text{PO}_3^{2-}$, имеют склонность к сильному связыванию с двух и трёхзарядными ионами из раствора, что приводит к значительному снижению ионной проводимости и обменной емкости мембран.

1.1.1. Структура системы пор и каналов

Ионообменные мембраны – функциональные компоненты множества мембранных процессов, в которых они под действием внешнего градиента электрического поля или концентрации проводят ионы определённого заряда.

Способность мембран к ионной проводимости и селективности определяется природой ионита, входящего в их состав. Например, в катионообменных

мембранах чаще остальных используют сульфированные полимеры, в которых к полимерной цепи ковалентно прикреплен остаток серной кислоты или её соли. За счет высокой гидрофильности этого остатка мембраны интенсивно гидратируются и при эксплуатации находятся в гидратированном состоянии. Ионогенные группы ионизируются, вода и сульфированный полимер вместе образуют так называемую гелевую фазу. Впервые структуру гелевой фазы ионообменных мембран на наноразмерном уровне подробно изучили для перфторированной сульфокислотной мембраны Nafion® [9] (Рисунок 1а). Гирке и соавторы на основании данных о малоугловой рентгеновской дифракции и электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения показали, что вода с ионогенными группами и гидрофобный полимер пространственно разделены. Молекулы воды и функциональные группы образуют ионные кластеры размером 3–5 нм, содержащие порядка 40–100 сульфогрупп и 300–2000 молекул воды. Кластеры соединены каналами, в которых концентрация ионогенных групп и молекул воды значительно ниже и, как считается, перенос через эти каналы лимитирует ионную проводимость мембран (Рисунок 1б). Нанофазовое разделение в данном типе мембран также подтверждает компьютерное моделирование [10]. Аналогичную кластерную структуру имеют и остальные проводящие иониты на основе полиэлектролитов: полиакриловой кислоты [11], сульфированного полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) [12,13] и полистирола [14]. При изменении природы матрицы изменяются размеры кластеров и расстояние между ними.

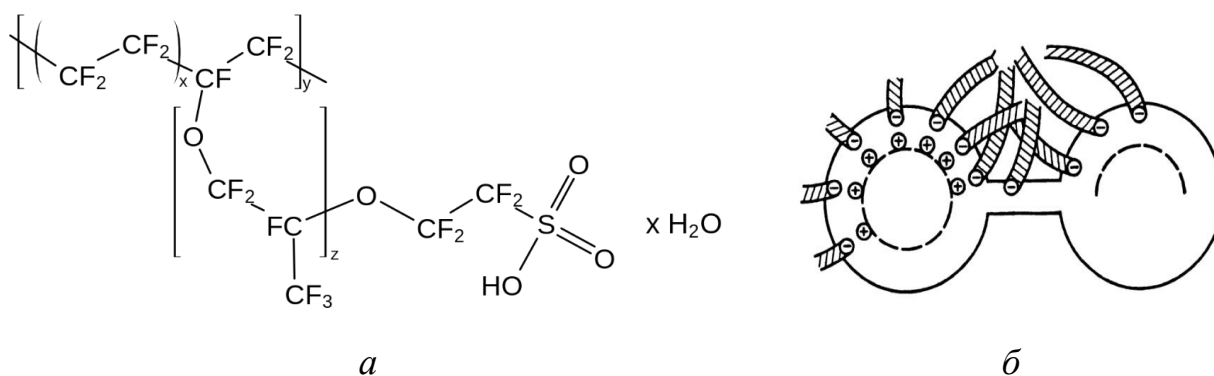


Рисунок 1. Химическая формула перфторированной полисульфокислоты, входящей в состав мембран Nafion® (а), схематическое изображение двух кластеров, соединённых каналом в соответствии с моделью Гирке (б) [9]

Для всех материалов на систему пор и каналов влияют два фактора: влагосодержание и ионообменная ёмкость. Например, для мембраны Nafion® [9] увеличение влагосодержания с 4 до 12 молекул воды на функциональную группу приводит к увеличению размера ионного кластера с 2.5 до 4.0 нм и уменьшению расстояния между кластерами с 1.0 до 0.6 нм. В свою очередь уменьшение ионообменной ёмкости в 1.5 раза приводит к отдалению и уменьшению пор в 1.6 и 1.13 раз соответственно. При больших ионообменных ёмкостях и высоких влагосодержаниях кластеры настолько сближаются, что образуют непрерывную проводящую фазу, в которой отсутствуют каналы. Интересно отметить, что при повышении влагосодержания с 4 до 22 молекул воды на сульфогруппу расстояние между последними изменяется в пределах 0.8–1.0 нм, то есть плотность заряда на стенках пор изменяется незначительно.

Структура и природа полимера проводящей фазы мембраны оказывает значительное влияние на структуру пор и каналов. В частности, особое значение имеет гибкость и длина фрагмента полимера $-R-$ к которому присоединена функциональная группа, так называемого «спейсера». Так подвижные и длинные спейсеры позволяют образовывать поры большего размера с однородным распределением, как в случае с мембраной Nafion® [15]. Если же спейсер короткий или отсутствует как в сульфированном ПЭЭК, то такая малоподвижная структура не позволяет образовать крупные поры с однородным распределением и близким

расстоянием между сульфогруппами [12,15] (Рисунок 2). В таком полимере вода менее эффективно изолирована от гидрофобных фрагментов цепи, что приводит к меньшей подвижности её молекул и как следствие к низкой проводимости и диэлектрической проницаемости мембраны [16].

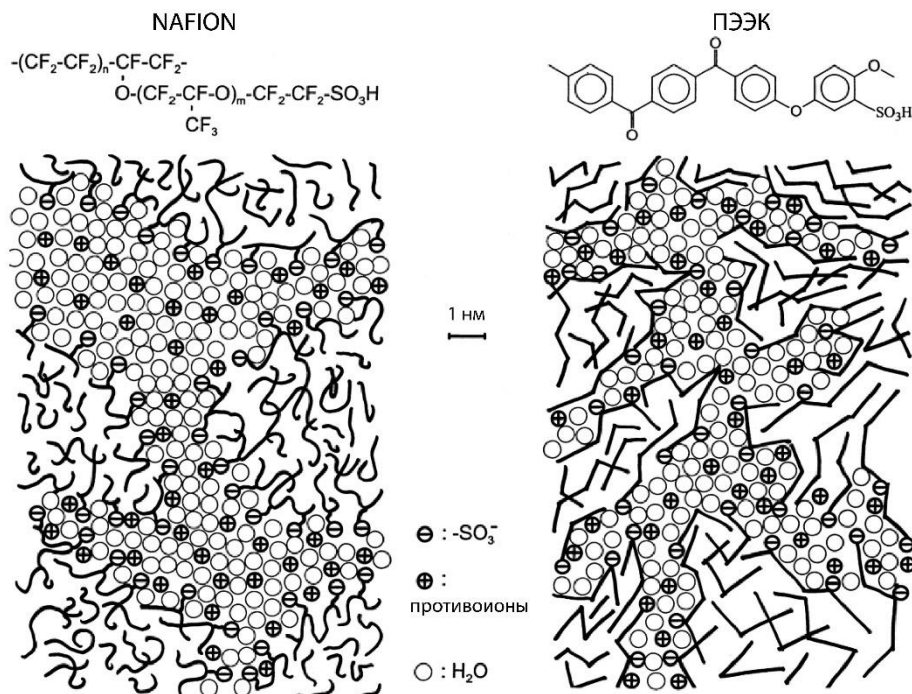


Рисунок 2. Схематическое изображение наноструктуры Nafion® и сульфированного ПЭЭК [15]

В последнее время большое внимание уделяется изучению влияния структуры на свойства анионообменных мембран. Особенно интересные результаты получены при изучении влияния длины и типа спейсера на структуру системы пор и каналов [17–20]. Как и в случае с катионообменными мембранами, длинные спейсеры позволяют добиться более эффективного фазового разделения – сформировать большие и однородные ионные кластеры. В работе Зао и коллег [20] авторы с помощью малоуглового рассеивания нейтронов изучили два типа анионообменных мембран с различным расположением на основной цепи функциональной группы (Рисунок 3). Для мембраны АЕМ2 с функцианольной группой, присоединённой к фенильному спейсеру, характерно образование ионных кластеров размером 2.2 нм, в то время как для АЕМ1 фазового разделения не наблюдается.

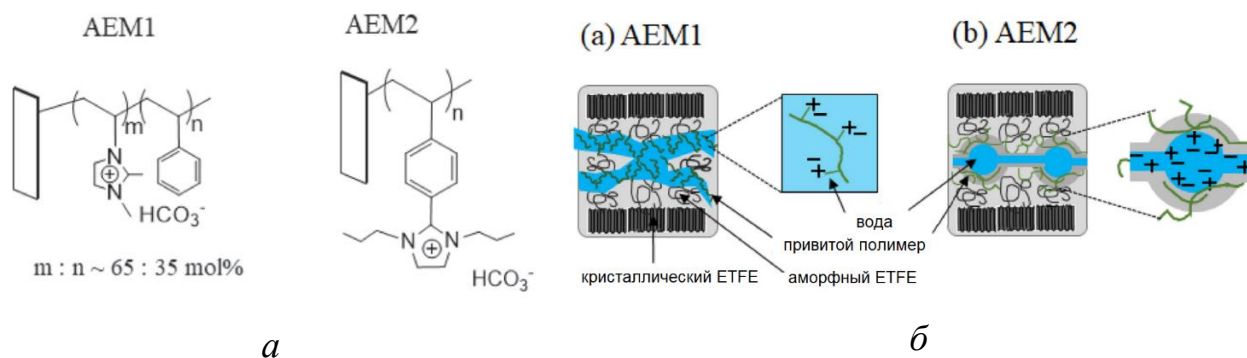


Рисунок 3. Химическая структура (а) и морфология (б) проводящего полимера анионообменных мембран из [20]

Большая часть катионообменных мембран, которые применяют в технологиях по переработке и очистке воды и пищевых смесей, основана на сульфированном полистироле. Имеющиеся данные по морфологии мембран на основе этого полиэлектролита в целом согласуются со сделанными выше выводами. Отдельные ионные кластеры формируются в слабо гидратированном полимере или при низкой степени сульфирования [14,21,22]. При высоких степенях гидратации ($\lambda > 32$) при 100% степени сульфирования кластеры объединяются в непрерывную систему без разделения на поры и каналы [22]. По всей видимости, по гибкости структуры и особенностям морфологии сульфированный ПС находится между мембранами типа Nafion® и сульфированным ПЭЭК.

1.1.2. Состояние воды в структуре пор и каналов

Молекулы воды в ионообменных мембранах находятся в разных состояниях в зависимости от их степени гидратации и положения в структуре пор и каналов. В соответствие с изотермами абсорбции [23] для мембраны Nafion® лишь первые 3 молекулы воды на сульфогруппу сильно связаны с мембраной в гидратных оболочках ионов. При $\lambda > 14$ поры расширяются настолько, что часть ее перестаёт чувствовать влияние заряда стенок пор и начинает формировать «вторую» фазу, близкую по свойствам к чистой воде, оставаясь при этом в порах размером в несколько нанометров. Однако определить наличие воды как отдельной фазы методами дифференциальной сканирующей калориметрии удаётся только после $\lambda > 44$ при очень большом размере пор [24,25].

1.1.3. Макро и микроструктура различных типов ионообменных мембран

Как известно, сильнокислотные или сильноосновные полиэлектролиты хорошо растворимы в воде. Для формирования стабильного материала на основе полиэлектролитов используют различные подходы, ограничивающие гидратацию полиэлектролита. Кроме этого, сильно гидратированная гелевая фаза обладает неудовлетворительными механическими свойствами и значительно изменяет свой объём в зависимости от активности воды в окружающей среде. Например, гидратированная мембрана может потерять до 20% влагосодержания при помещении в концентрированный раствор электролита, что неминуемо сопровождается изменением её объёма и геометрических размеров. Так как мембраны плотно зафиксированы в мембранных модулях, это может привести к его разгерметизации. Поэтому при дизайне ионообменных мембран ионит совмещают с гидрофобным полимером, который обеспечивает механические свойства и геометрическую стабильность. То есть коммерческие ионообменные мембраны почти всегда представляют собой композиционный материал. В зависимости от масштаба гетерогенности фаз, входящих в состав мембраны, можно выделить гетерогенные, псевдо-гомогенные и гомогенные ионообменные мембраны.

Гетерогенные ионообменные мембраны

Гетерогенные мембраны представляют собой перемолотые частицы ионита размером 10–20 мкм, диспергированные в фазе полимера-каркаса, выполняющего роль связующего (Рисунок 4а). При этом на границе раздела фаз в таких плёнках часто возникают макропоры, которые определяют невысокую селективность ионного переноса в таких материалах [26]. Кроме этого, побочным эффектом формования плёнки горячим прессованием является то, что около 75% поверхности гетерогенной мембраны оказывается покрыта слоем непроводящего полимера (Рисунок 4б). Такая структура мембран уменьшает их смачиваемость и увеличивает ионное сопротивление [26,27].

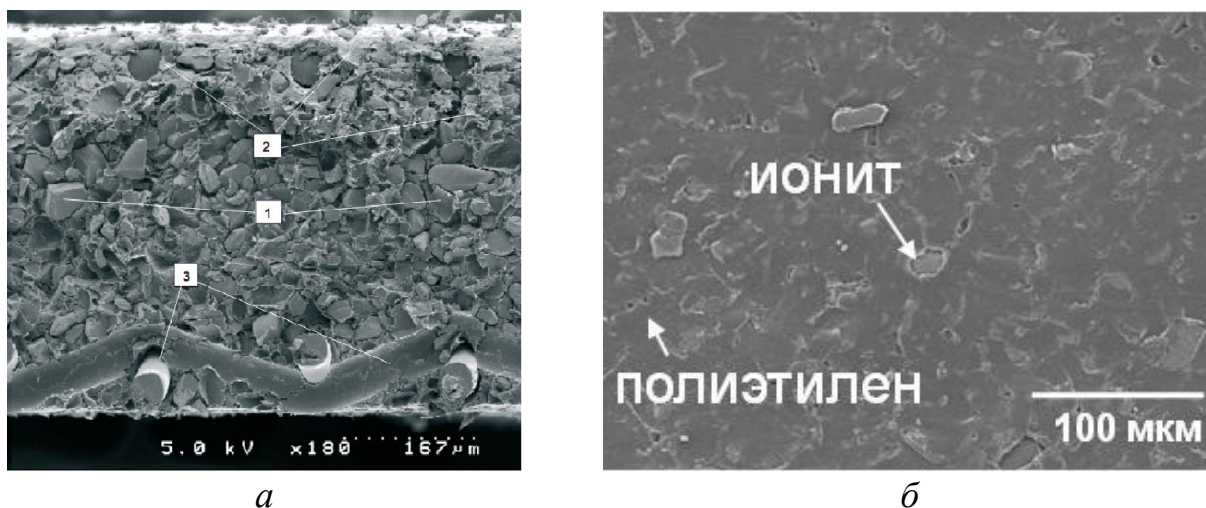


Рисунок 4. Микрофотография среза (*a*) и поверхности (*б*) гетерогенной мембраны МА 40 («Щекиноазот», Россия). На микрофотографии видны частицы анионообменной смолы (1), полиэтилена (2) и нити армирующей сетки (3)

Изучение микроструктуры мембран с помощью электронной микроскопии проводится в вакууме, что не позволяет изучать мембраны в естественной гидратированной форме. Авторы [28] использовали компьютерную микротомографию для изучения внутренней структуры подобных мембран непосредственно в гидратированной форме. Подобная методика позволяет увидеть не только традиционные элементы мембраны, такие как ионит и армирующее волокно, но и макропоры (Рисунок 5), которые схлопываются при высушивании.

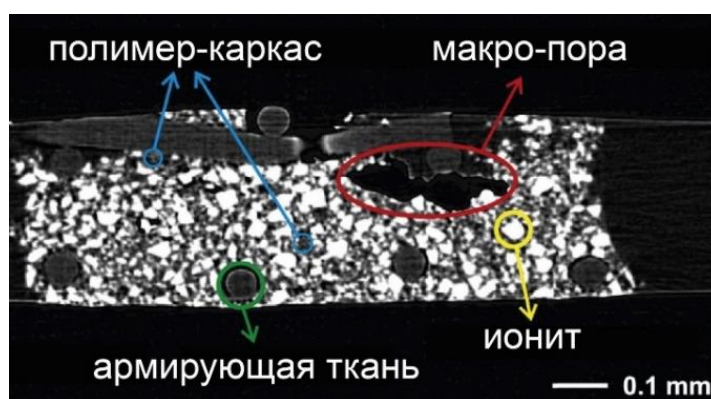
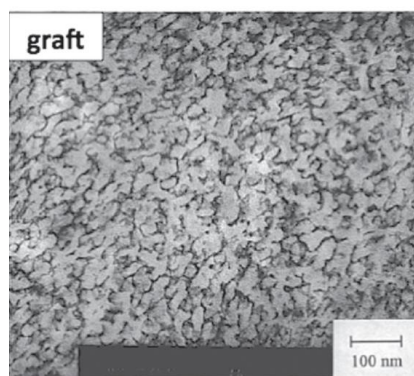


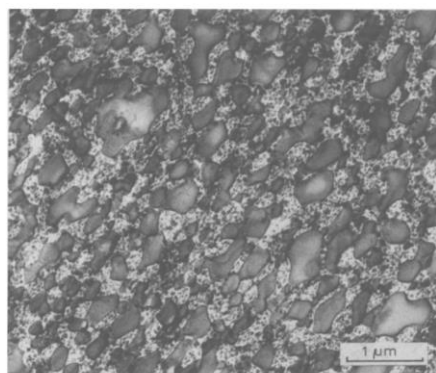
Рисунок 5. Микротомограмма гетерогенной ионообменной мембраны, адаптировано из [28]

Псевдо-гомогенные ионообменные мембраны

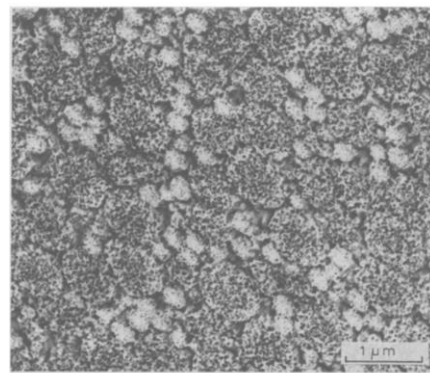
К псевдо-гомогенным относят мембраны, в которых присутствуют как минимум две фазы, однако в отличие от гетерогенных мембран характерный размер гетерогенности значительно меньше 1 мкм [29,30]. На внешний вид такие материалы обычно прозрачные. В эту категорию попадают мембраны на основе привитых и блок сополимеров, интерполимерных композитов, композитов типа «змея в клетке», в которых взаимопроникающие фазы полимеров формируются либо при полимеризации, либо при растворении полимеров, в связи с чем для них не характерно наличие макропор (Рисунок 6). Псевдо-гомогенные материалы по эффективности ионного переноса практически не отличаются от гомогенных.



a



б



в

Рисунок 6. Фазовое разделение в ионообменных мембранах на основе блок сополимера [31] (*a*), композитов типа змея в клетке [32] (*б, в*)

Гомогенные мембраны

Гомогенные мембраны состоят из одной фазы полимера, которая обеспечивает как ионную проводимость, так и механическую и геометрическую стабильность. В химической формуле полимера мембраны Nafion® (Рисунок 1а) механические свойства обеспечивает фрагмент тетрафторэтилена, а транспортные – мономер с перфторированным длинным спейсером и сульфогруппой на конце. В

такой мембране часть звеньев тетрафторэтилена находятся в закристаллизованном виде, а часть вместе со звеньями с функциональными группами в аморфном. Именно в аморфной части полимера происходит образование ионных кластеров и каналов, в которых происходит ионный транспорт [9].

1.2. Структура и синтез привитых ионообменных мембран

Начиная с 1950 года и по сей день радиационно-индуцированная прививочная полимеризация (РИПС) является предметом интенсивных исследований с целью получения материалов для различных применений [7]. Использование этого метода позволяет изменять смачиваемость полимера, адгезию, пригодность для печати, металлизацию, противотуманные свойства, антистатические свойства и биосовместимость. Было обнаружено, что РИПС обладает потенциалом для упрощения всего процесса обработки материала, не оставляет вредных выбросов и снижает стоимость производства [33]. РИПС также обладает способностью инициировать полимеризацию в широком диапазоне температур, в различных состояниях мономеров, таких как объем, раствор, эмульсия и даже в твердом состоянии. Более того, РИПС предлагает уникальный способ объединения двух несовместимых полимеров и придает новые свойства полученному сополимеру.

Согласно определению IUPAC привитой сополимер – разветвленный сополимер, имеющий основную цепь (X), представленную звеньями одного мономера, и присоединенные одну или более боковых цепей (Y), состоящих из мономеров другого типа (Рисунок 7) [34]. Эти боковые цепи, как правило, обладают структурными или конфигурационными особенностями, которые отличаются от характеристик основной цепи.

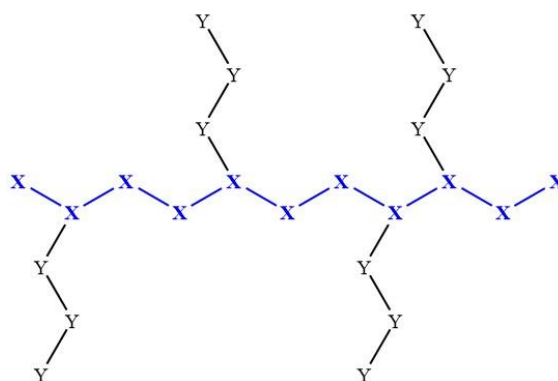


Рисунок 7. Общая структура привитого сополимера

1.2.1. Методы синтеза ИОМ с помощью радиационно-индуцированной прививочной полимеризацией (РИПС)

Различают два основных пути синтеза ионообменных мембран методом РИПС, а именно: (1) прививка мономеров, несущих непосредственно требуемые ионогенные группы; (2) прививка мономеров, которые в дальнейшем подвергаются химической модификации. Вторым путем позволяет, с одной стороны, использовать мономеры, наиболее удобные для прививки к данному субстрату, с другой стороны, прививать такие ионогенные группы, для которых малодоступны содержащие их мономеры.

1.2.2. Полимеры и мономеры для получения ИОМ методом РИПС

В качестве основы для изготовления ионообменных мембран могут использоваться как фтор-, так и углеводородные алифатические полимеры. Полимерные подложки придают мембранам важные свойства, включая форму, механическую прочность, долговечность, смачивающие свойства и газопроницаемость. Ключевым требованием к полимеру-основе является наличие способности образовывать стабильные свободные радикалы при воздействии ионизирующего излучения. Среди алифатических полимеров полиэтиленовые и полипропиленовые пленки наиболее распространены для изготовления привитых ионообменных мембран [7], что связано с их насыщенной структурой, дешевизной и механической прочностью. Фторуглеродные полимеры по сравнению с углеводородными обладают более высокой термической и химической

стабильностью, что связано с характеристиками связи C-F: из всех элементов атом фтора обеспечивает самую прочную связь с углеродом, что обусловлено значительным вкладом ионной составляющей в характер связи [35]. Кроме того, эти полимеры демонстрируют способность образовывать высокостабильные радикалы.

Для прививки доступно большое количество полярных и функциональных (виниловых и акриловых) мономеров [7]. Прививаемые мономеры делятся на две категории: (1) функциональные (ионогенные) мономеры, такие как акриловая кислота, метакриловая кислота и (2) нефункциональные мономеры, такие как стирол, N-винилпиридин и винилбензилхлорид. Прививка функциональных мономеров, таких как акриловая кислота, непосредственно придает катионообменные свойства основной цепи полимера [36]. В то время как прививка неполярных мономеров, таких как стирол, приводит к пленкам привитого сополимера, которые можно использовать в качестве нейтральных мембран или активировать с помощью химической обработки после прививки для введения ионогенных групп [37]. Наиболее известные процессы химической функционализации полистирола – сульфирование и кватернизация. Первый вводит фиксированные анионные группы и позволяет получать сильнокислотные катионообменные мембраны, тогда как последний вводит фиксированные катионные группы, что позволяет получать сильноосновные анионообменные мембраны. Таким образом, можно утверждать, что тип привитого мономера и его химическая обработка после прививки являются основными параметрами, определяющими природу и класс мембран полученных с помощью РИПС.

1.2.3. Изготовление ионообменных мембран радиационной прививкой; влияние облучение.

Как уже было отмечено, РИПС включает в себя две основные стадии: активация полимерной цепи облучением и последующий рост полимерной цепи на активированном полимерном остове (Рисунок 8). Активированные центры могут представлять собой свободные радикалы или ионные группы, которые инициируют

реакцию полимеризации. Формирование активных центров на основе полимера может осуществляться несколькими способами, такими как плазменная обработка [38], ультрафиолетовое облучение [39,40], облучение высоких энергий [41]. Наиболее широко используемым методом для получения мембран является сополимеризация, индуцированная высокоэнергетическим излучением, поскольку может быть достигнута объемная модификация полимерных пленок, в отличие от остальных вышеперечисленных способов, приводящих лишь к поверхностной модификации. Радиационно-индуцированная прививка может быть проведена либо путем одновременной прививки, либо путем предварительной радиационной прививки. В случае одновременной прививки и облучение, и рост боковой цепи полимера происходят одновременно. Предварительная радиационная прививка характеризуется облучением полимерного субстрата перед реакцией прививки. Стадия облучения может происходить под действием различных высокоэнергетических излучений: гамма-, электронные, рентгеновские лучи.

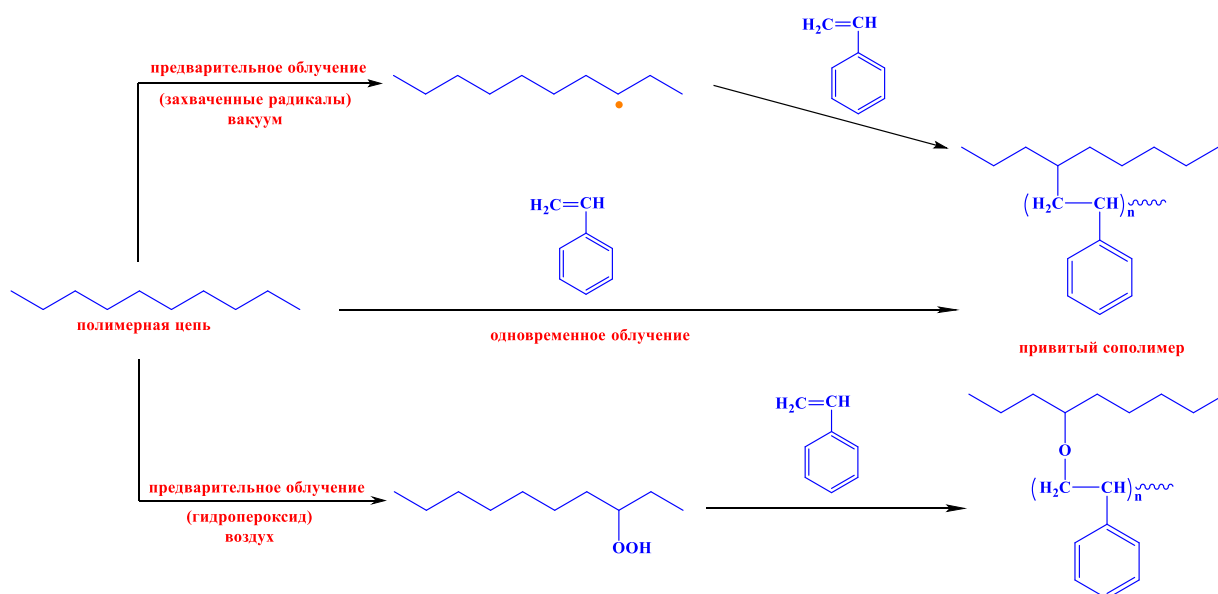


Рисунок 8. Методы радиационно-индуцированной прививки

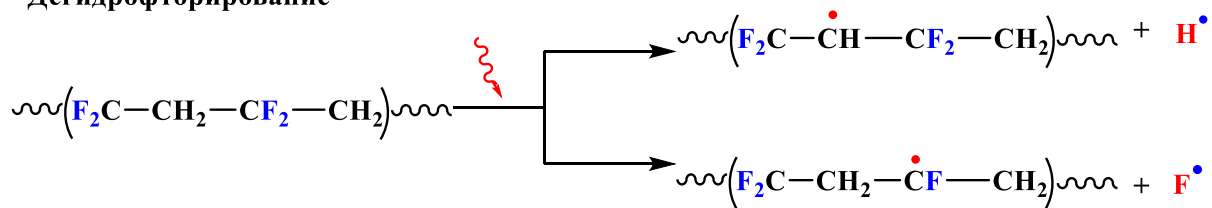
Изменения, происходящие в полимерах в результате облучения, можно классифицировать следующим образом: (1) сшивание цепей, вызывающее увеличение молекулярной массы и формирование микроскопической сетчатой структуры; (2) разрыв цепи, вызывающий снижение молекулярной массы и существенное изменение свойств полимерного материала; (3) формирование

низкомолекулярных продуктов, возникающих в результате разрыва основной цепи с последующей реакцией отщепления (Рисунок 9).

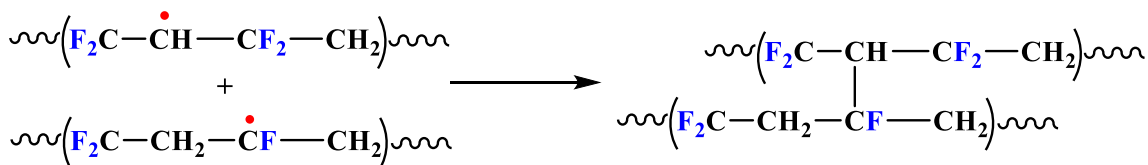
При использовании радиационно-индуцированной прививки при изготовлении мембран из полимерного электролита требуется контроль над степенью прививки (представляющей собой долю привитого компонента в матрице сополимера) и распределения прививки для настройки свойств полученных мембран из привитого сополимера.

Облучение может проводиться в вакууме, в атмосфере инертного газа (N_2 , Ar) или в присутствии воздуха. Активные частицы, образующиеся при одновременном облучении, в основном являются свободными радикалами. В случае предварительного облучения, проводимого на воздухе, образуются пероксигруппы, которые при высокой температуре и наличии восстановителя претерпевают гомолитический разрыв с образованием алкокси и гидроксильных радикалов, первые из которых выступают в качестве свободнорадикального инициатора прививочной сополимеризации. Скорость образования свободных радикалов в окислительно-восстановительных процессах разложения привитых пероксидных групп зависит от природы восстановителя, в качестве которого, как правило, выступают соли переходных металлов (Mn^{2+} , Cr^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{2+}), а также от способности восстановителя диффундировать в объеме полимера. Метод предварительного облучения позволяет уменьшить количество образующегося гомополимера, так как мономер не подвергается облучению, кроме того, использующиеся в реакции катализаторы также способствуют снижению количества образующегося гомополимера [42,43].

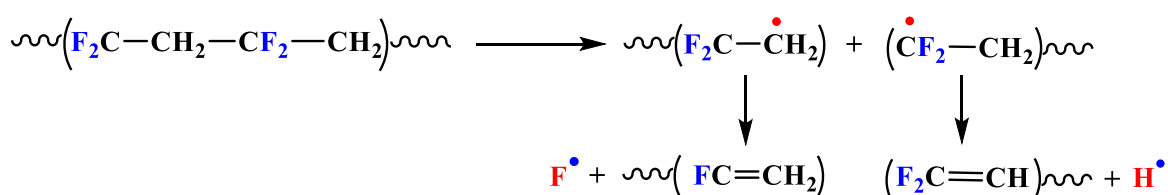
Дегидрофторирование



Сшивание полимерных цепей



Образование ненасыщенной структуры



Образование гидропероксидов

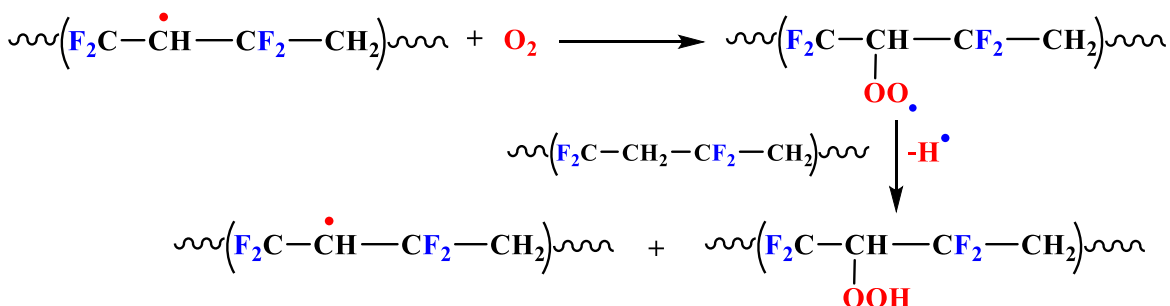


Рисунок 9. Схематическое представление радиационно-индуцированных реакций, протекающих в PVDF при облучении

Параметры реакции, влияющие на выход прививки, можно разделить на две основные категории [6,7]: (1) параметры облучения (тип источника излучения, доза и мощность дозы) и (2) компоненты прививки (мономеры, полимеры). Два наиболее популярных коммерчески доступных источника излучения: Со-60 как источник γ -лучей и ускоритель заряженных частиц. С точки зрения прививки, более предпочтительно использование γ -облучения, обладающего большей проникающей способностью по сравнению с электронами. В связи с этим, для процессов прививки, требующих низкой мощности дозы с глубоким проникновением излучения, обычно используется γ -излучение. Электронные лучи, в свою очередь, часто используются для модификации поверхности полимеров, тем

не менее, в случае использования электронов высокой энергии и тонких пленок может быть достигнута прививка по всему объему.

Доза облучения и мощность дозы влияют на количество образующихся радикалов и на время их существования соответственно. Как правило, наблюдаются следующие закономерности: чем больше доза облучения, тем более высокой степени прививки удастся достичь, что обусловлено большим количеством радикалов; при повышении мощности дозы облучения степень прививки, наоборот, снижается, что можно объяснить иницированием рекомбинации реакции и быстрым обрыванием цепочек роста прививки.

Компоненты прививки в свою очередь можно также классифицировать по следующим признакам: (1) тип мономеров и их концентрация; (2) толщина полимерной матрицы; (3) наличие растворителя, сшивающего агента. Основными же параметрами, определяющими стоимость и стабильность полученных мембран, являются типы мономера и полимерного субстрата, в связи с этим стратегии приготовления мембран определяются путем оптимального сочетания обоих параметров. Прививаемые мономеры могут быть разделены на две категории на основе их чувствительности к излучению: реакционноспособные, такие как акриловая кислота, которые демонстрируют высокую тенденцию к гомополимеризации во время прививки, индуцированной облучением; нереакционноспособные, такие как стирол. Чтобы мономеры были привиты, они должны иметь низкую вязкость (данный фактор способствует увеличению количества и скорости диффузии мономера в основной полимер) и небольшую величину дипольного момента, что снижает склонность мономера к образованию свободных радикалов.

Другим не менее важным параметром, оказывающим влияние на выход прививки, является температура среды. Как правило, повышение температуры прививочной смеси в определенное время увеличивает степень прививки. Таким образом ведут себя такие мономеры, как стирол и акриловая кислота, когда они привиты на пленки из фторированного полимера с использованием метода предварительного облучения. Так, начальная скорость прививки увеличивается с

повышением температуры, конечная степень прививки уменьшается с увеличением времени. Это объясняется тем, что прививка является процессом, контролируемым диффузией. Диффузия мономера в полимерную матрицу ускоряется на начальных стадиях при высокой температуре, однако по истечении определенного времени прививки и при высокой температуре происходит накопление привитого мономера, что приводит к увеличению вязкости, препятствующей диффузии мономера, что приводит к недостаточной концентрации мономера для реакции с активными радикалами. В результате комбинации радикал-радикал увеличиваются, и растущие цепи обрываются быстрее, что приводит к более коротким привитым цепям, и конечная степень прививки снижается.

Сшивка

Добавление сшивающего агента позволяет ограничивать гидратацию гелевой фазы привитого полимера. Наиболее часто для сшивки привитых ионообменных мембран на основе сополимеров стирола используют дивинилбензол. Сшивающий агент добавляют непосредственно в реактор в процессе прививки [37,44–46].

Как было показано в работах [5,47,48], использование сшивающих агентов с более гибкой структурой, например бис(винилфенил)этан (Рис. 3), позволяет получать ионообменные мембраны с лучшим соотношением селективность/проводимость. В частности, ионная проводимость мембран, сшитых бис(винилфенил)этаном, в 4 раза превосходит проводимость мембран, сшитых дивинилбензолом, при близких числа переноса [5]. Такой эффект объясняют близкой реакционной способностью бис(винилфенил)этана и стирола, что обеспечивает более однородную сшивку и более оптимальную структуру мембраны.

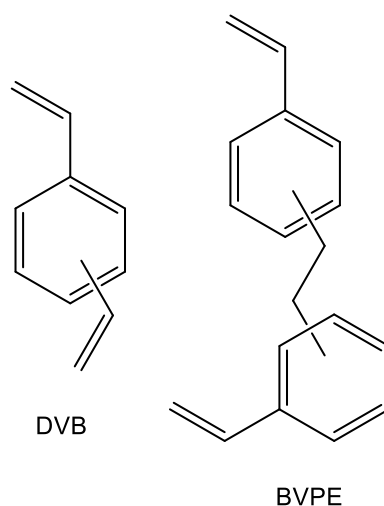


Рисунок 10. Химические структуры сшивающих агентов:
дивинилбензола и бис(винилфенил)этана

1.3. Транспортные свойства ионообменных мембран

Закономерности процессов переноса в ионообменных мембранах являются определяющими для их практического применения в различных технологических процессах. В основе явления переноса ионов в ионообменных материалах лежит диффузия в широком смысле. Для оценки эффективности мембран обычно характеризуют следующие транспортные характеристики: ионную проводимость, диффузионную проницаемость и числа переноса [49–51]. Для понимания этих транспортных характеристик рассмотрим некоторые из них.

1.3.1. Равновесие Доннана и его следствия

В ионообменных материалах перенос осуществляется через систему пор и каналов. Внутри гидратированных нанопор находится раствор, содержащий диссоциированные функциональные группы, противоионы и коионы. Противоионы – ионы со знаком заряда противоположенным заряду функциональных групп; коионы – ионы, имеющие тот же знак заряда. Двойной электрический слой, сформированный в ионных кластерах проводящей фазы, вытесняет коионы из фазы мембраны. Вследствие этого концентрация электролита в фазе мембраны значительно снижается по сравнению с окружающим мембрану раствором. Это явление определяет селективность ионообменных мембран.

Описать эффект вытеснения электролита и характерные для него закономерности позволяет подход Доннана [52], согласно которому в равновесии химические потенциалы ионов в фазе раствора и в фазе мембраны равны $\mu_n = \bar{\mu}_n$. Запишем электрохимические потенциалы ионов в растворе (μ_n) и в мембране ($\bar{\mu}_n$) для 1:1 электролита в ионообменной мембране:

$$\begin{aligned}\mu_n &= \mu_n^\circ + RT \ln a_n + F\varphi \\ \bar{\mu}_n &= \mu_n^\circ + RT \ln \bar{a}_n + F\bar{\varphi}\end{aligned}\tag{1}$$

где μ° – стандартные значения электрохимического потенциала иона n , a – активность, φ – электрический потенциал, F , R , T – постоянная Фарадея, универсальная газовая постоянная и абсолютная температура, соответственно. Из равенства электрохимических потенциалов для противоионов и коионов (1) следует соотношение Доннана:

$$\bar{a}_{ct} \cdot \bar{a}_{co} = a_{ct} \cdot a_{co}\tag{2}$$

где «ct» и «co» – подиндексы, указывающие на противоионы и коионы соответственно, а верхнее подчёркивание указывает на фазу ионообменной мембраны.

Кроме этого, вытеснение коионов из фазы ионообменной мембраны приводит к возникновению скачка потенциала на границе раствор/мембрана – потенциала Доннана. В соответствии с (1) и (2) потенциал Доннана равен:

$$\bar{\varphi} - \varphi = E_D = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}_{co}}{a_{co}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}_{ct}}{a_{ct}}\tag{3}$$

1.3.2. Селективность мембран

Базовой функциональной особенностью ионообменных мембран является их селективность – способность под действием градиента потенциала переносить ионы одного знака заряда (противоионы). Массоперенос в электродиализе и смежных электромембранных процессах может быть описан уравнением Нернста-Планка (4), которое связывает поток ионов через мембрану с градиентами концентрации и потенциала:

$$J_n = -\bar{D}_n \left[\frac{d\bar{c}_n}{dx} - \frac{F}{RT} z_n \bar{c}_n \frac{d\varphi}{dx} \right] \quad (4)$$

где J_n – поток индивидуального компонента n , D – его коэффициент диффузии, z_n – заряд, $\frac{d\bar{c}_n}{dx}$ – градиент концентрации компонента n в мембране, $\frac{d\varphi}{dx}$ – градиент электрического поля. В качестве первого приближения можно пренебречь градиентом концентрации. После интегрирования в пределах мембраны уравнение (4) сводится к:

$$J_n = -\frac{F}{RT} z_n \bar{D}_n \bar{c}_n \frac{\Delta\varphi}{d} \quad (5)$$

где $\Delta\varphi$ – разность электрического потенциала, d – толщина мембраны. Уравнение (5) показывает, что массоперенос под действием электрического поля пропорционален заряду, концентрации и коэффициенту диффузии иона. Так как обычно в электромембранных процессах фигурирует электрический ток, необходимо связать его с потоком ионов с помощью следующего известного выражения:

$$i = F \sum_n z_n J_n \quad (6)$$

где i – плотность тока [52].

Относительная доля тока, переносимого определённым типом ионов, определяется его числом переноса t_n (7). Числа переноса ионов являются численной характеристикой селективности мембран.

$$t_n = \frac{z_n J_n}{\sum_n z_n J_n} \quad (7)$$

Комбинируя уравнения (5) и (7), мы получим взаимосвязь чисел переноса ионов с их подвижностью и концентрацией – уравнение (8):

$$t_n = \frac{z_n^2 \bar{c}_n \bar{D}_n}{\sum_n z_n^2 \bar{c}_n \bar{D}_n} \quad (8)$$

Таким образом, числа переноса мембраны по определённому иону определяется его зарядом, концентрацией и коэффициентом диффузии в фазе мембраны. Так как концентрация противоионов в фазе обычных ионообменных

мембран на порядок и более выше, чем коионов, то числа переноса противоположно обычно выше 90%.

Для понимания общих закономерностей, характерных для селективности мембран, выведем концентрацию сорбированного 1:1 электролита \bar{c}_s исходя из равновесия Доннана (2). Для этого предположим, что активность иона равна его концентрации (коэффициенты активности равны 1). Учтём условие электронейтральности для раствора электролита $c_{co} = c_{ct} = c_s$, где c_s – концентрация электролита в растворе, а также для фазы мембраны $\bar{c}_{ct} = \bar{c}_s + c_{fix}$, где c_{fix} – концентрация функциональных групп во внутрипоровом растворе. Положительный корень получающегося квадратного уравнения и является искомым решением:

$$\bar{c}_s = \frac{1}{2} (\sqrt{c_{fix}^2 + 4c_s^2} - c_{fix}) \quad (9)$$

Полученное выражение для концентрации сорбированного электролита (9) и выражение (8) позволяют отметить ряд важных закономерностей:

- чем выше концентрация функциональных групп во внутрипоровом растворе, тем эффективнее происходит вытеснение коионов и, как следствие, тем селективнее мембрана;
- при повышении концентрации электролита селективность транспорта ионообменных мембран снижается.

1.3.3. Мембранный потенциал; потенциометрические числа переноса.

Если поместить по разные стороны от мембраны растворы электролита различной концентрации, то в системе возникнет разность потенциала, которую называют мембранным потенциалом (E_M). E_M является движущей силой в процессе обратного электролиза, а также используется для оценки селективности мембран. В первом приближении мембранный потенциал складывается из трёх компонент: двух доннановских потенциалов на границах мембрана/раствор (3) и одного диффузионного потенциала, возникающего вследствие различной

подвижности катиона и аниона в фазе мембраны [51,53] в соответствие со следующим выражением:

$$E_M = (-E_D^0 + E_D^L) + E_{Diff} \quad (10)$$

Диффузионный потенциал возникает при диффузии электролита. В общем виде для среды, в которой происходит диффузия 1:1 электролита, выражение для диффузионного потенциала (E_{dif}) может быть выведено из изменения энергии Гиббса при движении ионов в среде. Как показано Нернстом E_{dif} равен:

$$E_{Diff} = -\frac{RT}{F} \int \sum_n t_n d \ln a_n \quad (11)$$

Предположив, что числа переноса по толщине мембраны не изменяются, интегрирование (11) даёт следующее выражение для диффузионного потенциала:

$$E_{Diff} = -\frac{RT}{F} (t_{ct} \cdot \ln \frac{a_{ct}^d}{a_{ct}^c} - t_{co} \cdot \ln \frac{a_{co}^d}{a_{co}^c}) \quad (12)$$

Объединяя выражения (3), (10), (12) с учётом того, что активности катионов и анионов для 1:1 электролита в растворе близки и равны $a_+ = a_- = a_{\mp}$, получаем известное выражение (13):

$$E_M = \frac{RT}{F} (2t_{ct} - 1) \ln \frac{a_{\mp}^c}{a_{\mp}^d} \quad (13)$$

Выражение (13) показывает прямую взаимосвязь мембранного потенциала и чисел переноса, что позволяет использовать экспериментальные данные по мембранному потенциалу для оценки чисел переноса и, как следствие, селективности мембран. Числа переноса полученные таким образом называют потенциометрические или «кажущиеся». На практике истинные числа переноса и потенциометрические значительно различаются [54]. Особенно это различие велико при высоких концентрациях электролита. Преимущественно это отклонение связывают с влиянием электро-осмотического транспорта воды [55,56], которым при выводе приведённых выше уравнений пренебрегали. Несмотря на это, высокий электроосмотический поток также является характеристикой селективности – именно он ограничивает максимально достижимую концентрацию в канале концентрата в процессе электродиализа. Таким образом несмотря на то,

что истинные и потенциометрические числа переноса различаются, последние являются хорошей оценкой селективности изучаемых материалов.

Экспериментальное определение потенциометрических чисел переноса

Ячейка для измерения мембранного потенциала представляет собой мембрану, зажатую между двумя растворами различной концентрации, обычно 0.5M/0.1M NaCl [51,57]. В растворы помещают обратимые Ag/AgCl электроды сравнения. Сам мембранный потенциал измеряется с помощью потенциостата. Сложность измерения заключается в наличие разности потенциала между самими Ag/AgCl электродами, которая может значительно влиять на получаемые значения. Кроме этого, при использовании стандартных Ag/AgCl электродов между внутренним раствором электрода и раствором, который контактирует с мембраной, существует диффузионный потенциал, величина которого завышает мембранный потенциал для катионообменных мембран и занижает для анионообменных [57]. Поэтому при измерении мембранного потенциала разумным является использование внутреннего стандарта – например, потенциала мембраны, который известен и стабилен во времени.

Мембранный потенциал E_M используют для оценки потенциометрических или «кажущихся» чисел переноса, которые рассчитывают по следующей формуле:

$$t(ct)_{pot} = \frac{E_M}{\frac{RT}{F}} \ln \frac{a_{\pm}^c}{a_{\pm}^d} \quad (14)$$

Потенциометрические числа переноса также можно рассчитать из мембранного потенциала с помощью уравнения (13), однако из-за линейности их связи это делают не всегда, оговаривая при этом, какую именно использовали формулу. Для расчёта истинных чисел переноса из потенциометрических необходимо использовать значения ионной проводимости и локальной диффузионной проницаемости [54,58,59].

1.3.4. Диффузионная проницаемость

Диффузионная проницаемость P является транспортным коэффициентом, который связывает поток вещества через мембрану с градиентом его концентрации во внешних растворах следующим образом:

$$J_s = \frac{P \cdot \Delta c}{d} \quad (15)$$

где J_s – поток вещества, Δc – разность концентрации вещества в растворах, которые разделяет мембрана, d – толщина мембраны.

Исходя из системы уравнений Нернста-Планка для противо- и коионов, баланса электронной нейтральности и отсутствия градиента внешнего потенциала, поток 1:1 электролита определяется следующим дифференциальным уравнением [51]:

$$J_s = \frac{\bar{D}_{ct}\bar{D}_{co}(\bar{c}_{ct} + \bar{c}_{co})}{\bar{D}_{ct}\bar{c}_{ct} + \bar{D}_{co}\bar{c}_{co}} \frac{d\bar{c}_s}{dx} \quad (16)$$

где \bar{D}_{ct} и \bar{D}_{co} – коэффициенты самодиффузии противо- и коионов соответственно, а $\frac{d\bar{c}_s}{dx}$ – градиента концентрации сорбированного электролита в мембране.

В уравнение (16) член $\frac{\bar{D}_{ct}\bar{D}_{co}(\bar{c}_{ct} + \bar{c}_{co})}{\bar{D}_{ct}\bar{c}_{ct} + \bar{D}_{co}\bar{c}_{co}}$ представляет собой выражение для локального коэффициента диффузии, который меняется по толщине мембраны в зависимости от равновесной концентрации сорбированного электролита. Если концентрация электролита с одной стороны значительно выше, что обычно и бывает при измерении диффузионной проницаемости, то в соответствии с пренебрежениями, описанными в [60,61], интегрирование (16) по всей толщине мембраны даёт следующее уравнение:

$$J_s = \frac{D_{ct}D_{co}(\bar{c}_{ct}^{conc} + \bar{c}_{co}^{conc})}{D_{ct}\bar{c}_{ct}^{conc} + D_{co}\bar{c}_{co}^{conc}} \cdot \frac{\bar{c}_s^{conc}}{\bar{c}_s^{conc}} \cdot \frac{\Delta c}{d} \quad (17)$$

где \bar{c}_s^{conc} , \bar{c}_{ct}^{conc} , \bar{c}_{co}^{conc} – равновесные концентрации сорбированного электролита, коионов и противоионов в фазе мембраны со стороны более концентрированного раствора.

Таким образом, из (15) и (17) следует, что диффузионная проницаемость ионообменных мембран определяется следующим выражением:

$$P = \frac{D_{ct}D_{co}(\bar{c}_{ct}^{conc} + \bar{c}_{co}^{conc})}{D_{ct}\bar{c}_{ct}^{conc} + D_{co}\bar{c}_{co}^{conc}} \cdot \frac{\bar{c}_s^{conc}}{c_s^{conc}} \quad (18)$$

Согласно (18) величина коэффициента диффузионной проницаемости тем выше, чем выше концентрация сорбированного электролита и значения коэффициентов диффузии ионов в фазе мембраны. То есть P зависит от концентрации внешнего электролита, что согласуется с экспериментальными данными.

Экспериментальное определение диффузионного потенциала

Экспериментальное определение диффузионной проницаемости сводится к детектированию потока электролита через мембрану, находящуюся между растворами различной концентрации и расчёта P в соответствие с формулой (15). Для детектирования изменения концентрации электролита обычно используют кондуктометрию. Стоит отметить, что экспериментальное определение величины коэффициента диффузионной проницаемости анионообменных мембран осложняется влиянием растворённого углекислого газа в воде [62].

1.3.5. Ионная проводимость мембран

Ионная проводимость мембран σ связывает градиент внешнего электрического поля и возникающий в мембране электрический ток:

$$i = \sigma \cdot \frac{\Delta\varphi}{d} \quad (19)$$

Подставляя выражение для потока ионов (5) в определение тока в системе электролитов (6) можно получить выражение для тока (20), из которого следует, что проводимость мембраны σ определяется подвижностью и концентрациями противо- и коионов в фазе мембраны. Вклад противоионов в проводимость мембран значительно выше вследствие их большей концентрации.

$$i = \frac{F^2}{RT} \sum_n z_n^2 D_n \bar{c}_n \frac{d\varphi}{dx} \quad (20)$$

Известно, что проводимость ионообменных мембран зависит от ионообменной ёмкости, влагосодержания, типа полимерной матрицы и концентрации внешнего раствора электролита. Если взаимосвязь с ионообменной ёмкостью достаточно очевидна – чем больше число носителей заряда, тем выше проводимость, то остальные закономерности менее тривиальны. Рассмотрим некоторые из них подробнее.

Для всех типов ионообменных мембран ионная проводимость уменьшается с уменьшением влагосодержания мембран [63–65]. Преимущественно эту закономерность связывают с изменением структуры пор и каналов, а также с состоянием воды. С уменьшением влагосодержания падает связанность пор, увеличивается длина диффузионного пути, уменьшается размер соединяющих поры каналов. Кроме этого, с уменьшением влагосодержания увеличивается концентрация внутриводного раствора. Приводя аналогию с ионной проводимостью в растворах электролитов, уменьшение влагосодержания мембран, аналогично увеличению концентрации электролита в растворе, которое, как известно, приводит к падению подвижности ионов [66]. В обоих случаях падение подвижности с ростом концентрации связывают с возрастающим взаимным влиянием ионов, в случае ионообменных мембран подразумевается взаимодействие подвижных ионов и функциональных групп. Кроме этого, падение проводимости с уменьшением влагосодержания уменьшает подвижность молекул воды, так как всё большая её доля входит в первую и вторую гидратную оболочку ионов, где подвижность значительно ниже, чем в свободном состоянии. Взаимосвязь подвижности воды и проводимости для ионообменных мембран достоверно показана с помощью методов ЯМР спектроскопии [67].

Строение и природа ионообменного полимера оказывает влияние на проводимость через структуру системы пор и каналов. Основными факторами этой взаимосвязи называются связанность пор и фазовое разделение на гидрофильные и гидрофобные участки. Обычно на эти факторы влияет подвижность и длина спейсера, с помощью которого ионогенная группа присоединена к полимерной матрице, и частота расположения ионогенных групп [63]. Основные представления

о взаимосвязи структуры пор и каналов со строением и природой полимера разобраны выше.

Известно, что ионная проводимость мембран зависит от концентрации внешнего электролита, причём дискуссия на эту тему до сих пор активно продолжается [68–71]. Часть исследователей полагают, что проводимость мембран в области низких концентраций падает за счёт наличия в мембране последовательно соединённых участков гелевой фазы и фазы раствора. Последняя по составу аналогична внешнему раствору и поэтому при низких концентрациях электролита проводимость этих участков уменьшается, тем самым уменьшая проводимость всей мембраны. Другая часть полагает, что наблюдаемое возрастание сопротивления связано исключительно с концентрационной поляризацией во внешнем растворе.

При высоких концентрациях внешнего раствора электролита на ионную проводимость оказывает влияние иные факторы. Первый – недононовская сорбция электролита, которая за счёт его сорбции из раствора приводит к увеличению носителей заряда и тем самым повышает проводимость. Вторым эффектом связан с дегидратацией мембран, приводящей к уменьшению коэффициентов диффузии за счёт уменьшения подвижности ионов в матрице мембраны.

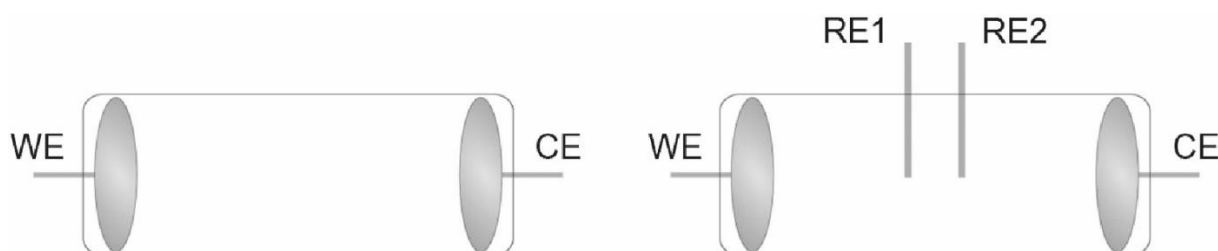
Экспериментальное определение ионной проводимости

Измерения ионной проводимости проводят как на постоянном [72], так и на переменном токе с помощью импедансной спектроскопии [73,74]. Измерения на переменном токе позволяют уменьшить вклад поляризации диффузионных слоёв, которая искажает истинные значения мембранного сопротивления. Следует отметить, что при этом исключаются внутренние поляризационные эффекты, которые, например, характерны для гетерогенных мембран вследствие их структурных особенностей, что приводит к заниженным значениям ионного сопротивления [52,74]. Несмотря на это, измерения на переменном токе пользуются огромной популярностью среди исследователей.

Наиболее простыми являются контактные методы измерения, в которых мембрану зажимают непосредственно между измерительными электродами

[52,74,75]. Для достижения высокой точности измерения на мембрану оказывают постоянное давление [76], а также учитывают индуктивный и ёмкостной паразитный вклад импеданса ячейки [74]. Данный подход обладает рядом недостатков. Измерение проводится в деионизованной воде, в то время как проводимость мембран значительно зависит от концентрации раствора, с которым она контактирует [52]. Чтобы обеспечить хороший контакт между мембраной и электродом, приходится прикладывать большое давление, что может исказить структуру мембраны и получаемые значения, в противном случае получается завышенное сопротивление вследствие высокого контактного сопротивления [70]. Таким образом, данный тип измерения проводимости в первую очередь подходит для экспресс-анализа. Использование четырёхэлектродной модификации данного метода позволяет исключить влияние электродов, однако в силу малой толщины мембран его применение возможно лишь в ячейках для измерения сопротивления вдоль плоскости [77].

Для получения более приближенных к реальным процессам значений проводимости используют разностные методы [68], заключающиеся в измерении проводимости раствора с мембраной и проводимости чистого раствора. Ионное сопротивление мембраны получают вычитанием. Данная методика также реализована в двух- и четырёхэлектродном виде (Рисунок 11) и позволяет получать ценные данные о зависимости проводимости от концентрации уравновешенного с мембраной раствора, что используют для моделирования электромембранных процессов.



ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП)

ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля является привлекательным для изучения диффузии ионов и молекул в гидратированных средах, таких как ионообменные мембраны [67,78–80], поскольку он подходит для прямого измерения коэффициентов диффузии и относительных долей диффузанта в различных фазах гетерогенных систем. Для измерения коэффициентов диффузии обычно используется импульсная последовательность “стимулированное эхо” (Рисунок 12). В рамках данного метода уменьшение фазовой когерентности спинов связывают с трансляционным перемещением атомов в сильно неоднородном магнитном поле.

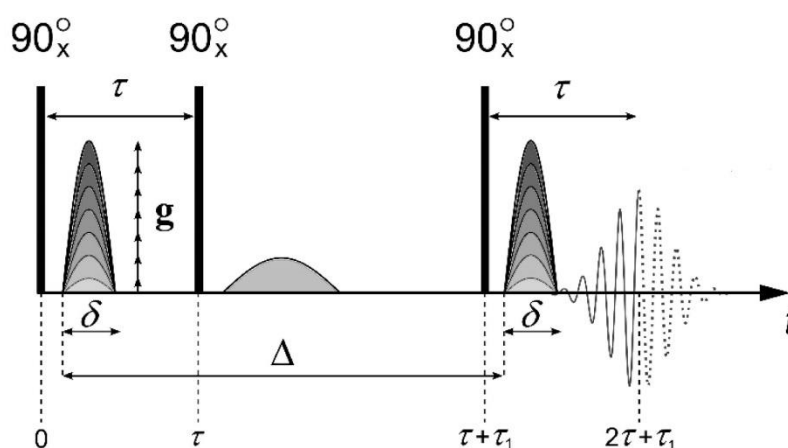


Рисунок 12. Импульсная последовательность “стимулированное эхо”

Здесь τ – временной интервал между первым и вторым радиочастотными импульсами, τ_1 – временной интервал между вторым и третьим импульсами, Δ – интервал между градиентными импульсами, δ – длительность эквивалентного прямоугольного магнитного поля градиентных импульсов, g – амплитуда градиентного импульса магнитного поля [81]. Для измерения коэффициентов диффузии анализируют зависимость амплитуды сигналов спинового эхо от амплитуды градиента магнитного поля g (диффузионные затухания).

Согласно данным, полученным сравнением данных ионной проводимости и ЯМР ИГМП, трансляционная подвижность молекул воды и значения протонной проводимости взаимосвязаны. Коэффициенты диффузии молекул воды (и гидратированных противоионов H^+ для мембраны в протонной форме) изменяются

в следующей последовательности для сульфонатных катионообменных мембран при одинаковом содержании воды: $H^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$. Аналогичный ряд может быть получен исходя из данных мембранной кондуктометрии. Однако во многих случаях абсолютные значения коэффициентов диффузии, полученные из ЯМР ИГМП и мембранной кондуктометрии, значительно различаются. Это связывают с тем, что ЯМР предоставляет информацию о локальной подвижности, в то время как электропроводность характеризует трансляционное перемещение ионов в системе пор и каналов.

1.4. Гибридные ионообменные мембраны

Допирование наночастицами неорганических веществ используется для улучшения транспортных свойств мембранных материалов с конца восьмидесятых годов 20-ого века [82–86]. Поскольку в таких системах одновременно присутствует органический и неорганический компоненты, такие мембраны обычно называют гибридными. Работы в этом направлении практически одновременно развивались и для газоразделительных мембран, которые часто называют «Mixed Matrix Membrane» [87,88].

В случае ионообменных мембран этот подход чаще используется для повышения их ионной проводимости. В основном для этой цели используют наночастицы гидрофильных материалов, таких как оксид кремния [89–96], или других оксидов [97,98,107,108,99–106]. Часто это приводит к повышению влагосодержания мембран, в связи с чем часто полагают, что именно это и является причиной повышения проводимости. Однако в ряде гибридных мембран влагосодержание не повышается, а проводимость возрастает. Для объяснения этого эффекта предложена модель ограниченной эластичности стенок пор мембран [109]. Ее суть сводится к тому, что при допировании наночастицы неорганических веществ должны вытеснять часть молекул воды из поры. Поскольку концентрация противоионов при этом практически не меняется, это приводит к росту осмотического давления и расширению пор (Рисунок 13), сопровождающемуся расширением соединяющих их каналов и повышением проводимости мембран.

Однако при повышении размеров наночастиц силы упругости стенок пор возрастают согласно закону Гука, и осмотического давления оказывается недостаточно для их дальнейшего расширения. Поэтому влагосодержание мембран понижается, и в порах возникают участки, лимитирующие проводимость. Поэтому при содержании допанта выше двух объемных процентов проводимость гибридных мембран обычно понижается [89,110–112]. Данная модель подтверждается сопоставлением данных об ионной проводимости гибридных мембран с величинами коэффициентов диффузии протонсодержащих групп, определенных с помощью ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [110,113]. В математической интерпретации этой модели, предложенной в [114], описывается влияние двойного электрического слоя, формирующегося вокруг внедренных в мезо- и макропоры наночастиц, на электропроводность, диффузионную проницаемость ИОМ и ионные числа переноса в них.

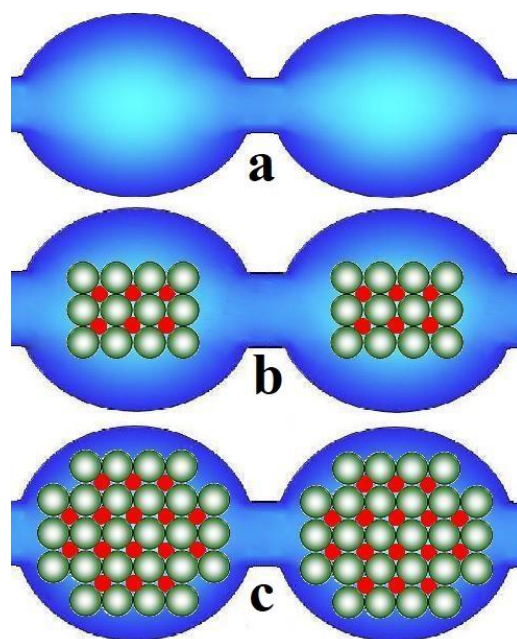


Рисунок 13. Схема изменения структуры поры: исходная мембрана (а) и мембраны, модифицированные наночастицами разного размера (б, с) по случаю модели ограниченной упругости стенок поры [115].

Повышение проводимости не является единственным достоинством гибридных мембран. Некоторые авторы отмечают и улучшение их механических свойств [86,116,117]. Хотя это достигается далеко не всегда, механические

свойства гибридных мембран обычно остаются удовлетворительными для их практического использования [118,119].

Среди достоинств гибридных мембран часто отмечается и их пониженная проницаемость по метанолу, водороду и кислороду, используемых для питания топливных элементов [111,120–122]. Это определяет, в частности, широкую востребованность мембран для конструирования метанольных топливных элементов [118,123,124]. Сопоставление протонной проводимости и проницаемости по метанолу для ряда гибридных мембран приведено в Таблица 1.

Таблица 1. Сравнение протонной проводимости и проницаемости для метанола различных ПЭМ для применения в ТЭ

Материал	Протонная проводимость (См/см)	Проницаемость метанола (10^{-7} см ² /с)	Ссылка
SPAEЕКК SPAEЕКК/сульфированный силикагель	0.012 0.043 (20 °С, 100RH)	7.83 4.86	[125]
Отлитый Nafion® Отлитый Nafion®/оксид кремния	0.043 0.034 (20 °С, 100RH)	7.53 4.17	[89]
Nafion®-117 Сульфированный полиимид Сульфированный полиимид/ GO	0.038 0.0021 0.0025 (60 °С, 60RH)	85.9 20.7 4.31	[126]
Nafion®-212 Nafion®/SiO ₂ /m-BOT (бентонит модифицированный додециламином)	0.0991 0.0667 (35 °С, 60RH)	1.34 0.25	[93]
Отлитый Nafion® Отлитый Nafion®/оксид кремния модифицированный аминокислотами	0.075 0.1404 (20 °С, 100RH)	14 10.2	[96]
SPEЕК SPEЕК/оксид титана функционализированный аминогруппами	0.0179 0.0624 (20 °С, 100RH)	6.51 5.82	[127]
Отлитый Nafion® Nafion®-оксид кремния (5 %) Nafion®-оксид кремния «MSU-F silica meso-structured cellular foam» (0.5 wt%) Nafion®-оксид кремния MCM-41 (0.25 wt%)	0.051 0.084 0.137 0.100 (30 °С, 100RH)	6.4 ± 0.1 4.8 ± 0.1 1.4 ± 0.1 2.5 ± 0.1	[92]

Следует подчеркнуть, что газопроницаемость также может рассматриваться в качестве характеристики селективности мембран при их использовании в топливных элементах, а механизм переноса неполярных молекул газов или спиртов, содержащих объемные неполярные фрагменты, во многом подобен переносу коинов. Они также вытесняются полярными молекулами воды и

катионами из двойного электрического слоя и локализуются преимущественно в электронейтральном растворе.

Повышение селективности при формировании гибридных мембран хорошо объясняется с точки зрения модели ограниченной эластичности стенок их пор. При внедрении наночастиц они вытесняют часть свободного раствора, локализованного в центре поры, тем самым понижая растворимость газов или спиртов и понижая кроссовер топливных элементов. Однако, рассматривая проводимость и селективность гибридных мембран, необходимо учитывать и природу частиц допанта или их поверхности. Выше уже отмечалось, что для повышения проводимости желательно, чтобы поверхность частиц была гидрофильной. Не менее важными являются и кислотные свойства поверхности. Разберем влияние этого фактора на примере катионообменных мембран.

Если поверхность частицы допанта катионообменной мембраны содержит сильные кислотные группы, при их диссоциации образуется дополнительное число противоионов (H^+ , носителей электрического заряда). При этом поверхность наночастиц приобретает заряд того же знака, что и стенки пор катионообменных мембран. Вполне резонно, что за счет электростатического взаимодействия такие частицы будут отталкиваться от них, располагаясь в центре пор и вытесняя только электронейтральный раствор. Более того, их поверхность, заряжаясь отрицательно, будет создавать дополнительный двойной электрический слой, способствуя вытеснению катионов и неполярных молекул за счет конкуренции с полярными молекулами воды, существенно более сильно взаимодействующими с заряженными стенками пор. При этом такие наночастицы не должны понижать перенос противоионов вдоль стенок пор, а только, напротив, способствуют его повышению за счет повышения концентрации носителей электрического тока [114,128]. Таким образом, например, действует введение гетерополикислот (ГПК), их кислых солей с катионами щелочных металлов или частиц SiO_2 с гетерополикислотами [129–136]. С другой стороны, поверхность таких частиц является гидрофильной, что способствует росту влагосодержания. Когда гибридные мембраны, а именно Nafion®/ SiO_2 /ГПК и Nafion®/ SiO_2 , использовались

в качестве электролита в H_2/O_2 ТЭ, были получены более высокие значения плотности тока (540 и 320 mA/cm^2 при 0.4 В соответственно), чем у мембраны Nafion® 115 (95 mA/cm^2), при рабочих условиях 110 °С и температуре увлажненного воздуха 100 °С [130].

Противоположная ситуация может реализоваться, если мембрана допирована наночастицами с основной поверхностью [137,138]. В этом случае между функциональными группами мембраны и основными группировками поверхности формируются солевые мостики, например типа $-\text{SO}_3^- - - \text{HN}^+\text{R}_3$. Их образование снижает ионообменную емкость мембраны и стягивает стенки пор, понижая размер пор и влагосодержание мембран. Несмотря на то, что поверхность допанта в этом случае также является гидрофильной, реально основные функциональные группы допанта связывают кислотные группы стенок пор, что приводит к их исключению из процессов сольватации и оказывается дополнительным фактором, понижающим влагосодержание и приводящим к росту селективности таких мембран [139]. Фактически в этом случае роль допирования оказывается сходной с процессом сшивки – при этом понижается проводимость и повышается селективность мембран.

Аталай и коллеги [140] вычислили на основе уравнений Пуассона-Больцмана, что доля отрицательно заряженных групп на поверхности наночастицы кремнезема при $\text{pH} = 6$ находится в диапазоне 5–10%. Этот результат хорошо согласуется с электрокинетическими экспериментами, проведенными Sonnefeld и др. [141]. Среднее расстояние между двумя соседними фиксированными ионами в мембранах Nafion® составляет 1 нм, следовательно, плотность поверхностного заряда составляет примерно 16 Кл/ cm^2 или 1 группа на nm^2 . Таким образом, при $\text{pH} = 6$ плотность заряда на поверхности наночастиц кремнезема примерно в 10 раз ниже, чем поверхностная плотность заряда, образованная фиксированными ионами $-\text{SO}_3^-$ в мембране Nafion®.

Повышение селективности процессов переноса отмечено при допировании мембран таким слабым высокомолекулярным основанием, как полианилин, например [142–145]. В последние десятилетия много внимания уделяется

углеродным наноматериалам, в первую очередь углеродным нанотрубкам (УНТ). Они привлекли исследовательский интерес благодаря уникальной структуре и свойствам, таким как исключительные механические свойства, большая площадь поверхности, электронная проводимость и химическая стабильность. Наиболее часто УНТ применяются в топливных элементах в качестве каталитического носителя для реакции восстановления кислорода [146]. Однако углеродные наноматериалы стали использоваться и в качестве наполнителей мембран топливных элементов. В частности, введение УНТ позволяет улучшить механические свойства мембран [146,147]. Рядом авторов отмечается также, что введение УНТ позволяет понизить проницаемость мембран по метанолу и уменьшить его кросовер [146]. Особенно эффективным оказывается использование с этой целью УНТ с сульфированной поверхностью, что позволяет повысить протонную проводимость мембран за счет наличия дополнительных носителей электричества [148–151]. Кроме того, отрицательный заряд поверхности сульфированных УНТ приводит к созданию вокруг них дополнительного двойного электрического слоя и повышению селективности мембран. Это выражается в понижении проницаемости метанола и повышении мощности топливных элементов [148,152]. Так, например, авторам [153] удалось понизить проницаемость мембран по метанолу более, чем втрое. В то же время авторами [154] отмечается, что при очень высоких уровнях сульфирования морфологический переход вызывает снижение транспортных свойств. Есть сведения и о повышении проводимости мембран на основе сульфированного поли(эфирэфиркетона) за счет их допирования УНТ с нанесенным на их поверхность оксидом кремния [155] и о возможности улучшения транспортных свойств мембран Nafion® за счет внедрения в них УНТ, содержащих на поверхности имидазольные группы [156,157].

Интерес исследователей к другим углеродным материалам в качестве допантов протонпроводящих мембран заметно ниже. Однако в последние годы появился интерес к композиционным материалам с включением графена [158]. Среди преимуществ композиционных материалов на основе мембран Nafion® и

графена некоторыми авторами также отмечается повышенная протонная проводимость [159]. Авторы [160], напротив, сообщают о понижении проводимости и проницаемости метанола. Отмечается также, что композиционные мембраны на основе сульфированного графена и Nafion® отличаются протонной проводимостью в 5 раз превышающую проводимость не модифицированных мембран при пониженной влажности (20–25% RH), и топливные элементы на их основе характеризуются повышенной мощностью [161,162].

1.5. Применение ионообменных мембран

1.5.1. Электродиализ

Электродиализ представляет собой электромембранный процесс очистки воды, которую пропускают через систему, состоящую из анода, катода и чередующихся катионообменных и анионообменных мембран, находящихся под напряжением порядка 2 В на каждую пару мембран [163,164] (Рисунок 14). Под действием напряжения заряженные ионы в растворе движутся по направлению к соответствующему электроду. Из-за того, что установка заполнена препятствующими движению ионов мембранами, ионы тормозятся на ближайшей мембране, соответствующей их заряду, и задерживаются в растворе между двумя мембранами. Результатом такого разделения ионов является изменение концентрации раствора между соседними парами мембран – между одной парой происходит её повышение, между соседними к этой паре – понижение.

Установки для электродиализа обычно представляют собой аппараты непрерывного действия с постоянной подачей исходного раствора и сливом разделенных концентрата и дилуата.

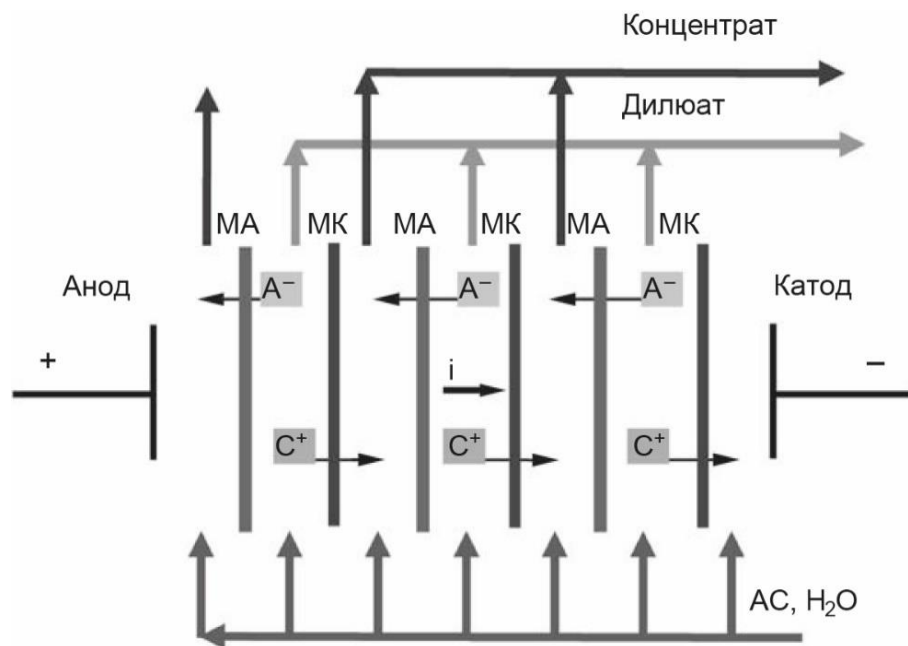


Рисунок 14. Схема работы электродиализной установки [165].

Актуальными проблемами в электродиализе являются контролируемое изменение селективности мембран к различным ионам одного знака заряда и создание новых мембран с лучшим соотношением проводимости и селективности. Так, например, при деионизации морской воды в канале концентрирования на поверхности мембран образуется сульфат кальция, который значительно уменьшает эффективность процесса. Создание мембран селективных к переносу однозарядных ионов позволяет решить эту проблему [8]. В свою очередь улучшение соотношением проводимости и селективности позволит оптимизировать весь процесс обессоливания.

1.5.2. Обратный электродиализ

В последние годы активно ведется поиск альтернативных возобновляемых источников энергии. Значительное внимание учёных привлекают способы получения энергии на основе процесса смешения растворов с различной солёностью, например, морской и речной воды в местах впадения рек в моря [50]. Одним из самых многообещающих среди подобных способов является обратный электродиализ (ОЭД), суть которого противоположна процессу электродиализа и заключается в использовании мембранного потенциала, получаемого при пропускании через установку солёной и пресной воды (Рисунок 15). Данный

потенциал является движущей силой, с помощью которой и вырабатывают электроэнергию. Ключевым компонентом для ОЭД является дешёвая, но качественная ионообменная мембрана [166], селективная к переносу однозарядных ионов [167]. Обратный электродиализ позволит территориям, расположенным рядом с впадением рек в моря и океаны, получать экологически чистую и возобновляемую энергию.

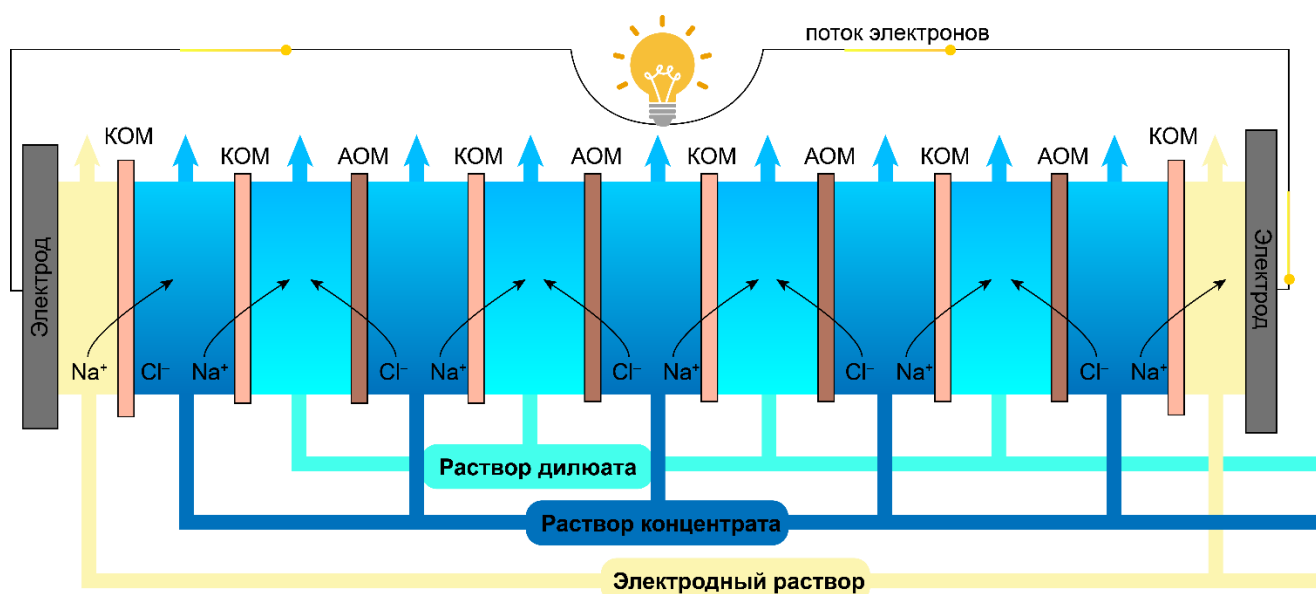


Рисунок 15. Схема мембранно-электродного блока и поток в установке обратного электродиализа.

Большая часть исследований, посвящённых обратному электродиализу, сфокусированы на разработке оптимальной ионообменной мембраны, оптимизации строения мембранного модуля, гидродинамики внутри ячейки, исследовании влияния осадкоотложения на мембранах и поиске новых приложений [166,168]. Хотя выработка электроэнергии из речной и морской воды является наиболее перспективным применением RED, разрабатываются альтернативные способы его использования в гибридных процессах для хранения и конверсии энергии при утилизации отходов и тепла [169,170].

Разработка и апробация новых мембран входят в число ключевых направлений оптимизации RED. Одним из перспективных классов являются радиационно-привитые ионообменные мембраны [6,7]. Отмечалось, что по совокупности проводимости и селективности привитые мембраны превосходят

многие типы ионообменных мембран и могут проявлять высокую эффективность в процессе RED [2,5,171].

1.5.3. Топливные элементы

В топливном элементе энергия химической реакции напрямую преобразуется в электроэнергию. Водород часто используется в качестве топлива, который, реагируя с кислородом, дает в качестве продуктов электричество, воду и тепло. Топливные элементы состоят из катода, анода и электролита (Рисунок 16). По мере протекания реакции ионы водорода перемещаются от анода через ионопроводящую мембрану к катоду, создавая электрический ток. Катализаторы используются для ускорения реакции. Топливный элемент считается безвредной для окружающей среды технологией.

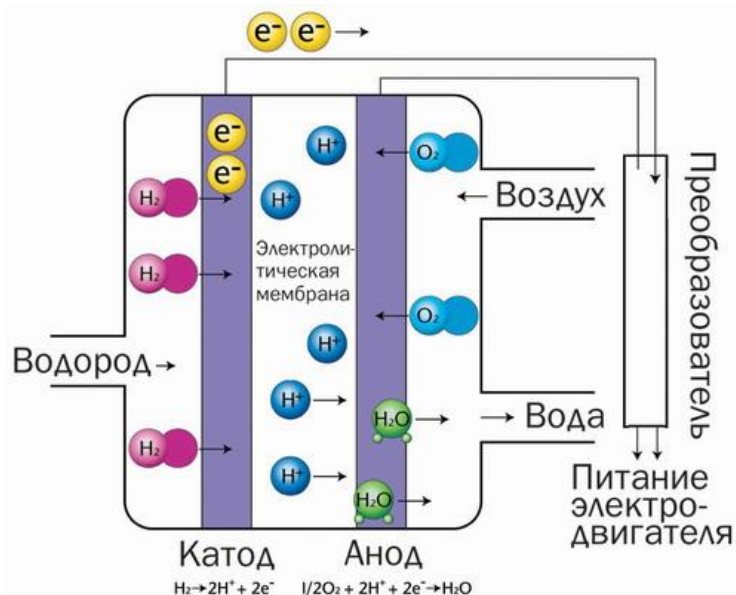


Рисунок 16. Схема водородного топливного элемента [172]

Одним из доминирующих классов топливных элементов являются водородно-воздушные топливные элементы с протонпроводящей полимерной ионообменной мембраной типа Nafion®. Такие элементы относительно легкие и не содержат жидкостей. Эти топливные элементы работают при низких температурах и безопасны, хотя стоимость их материалов может быть высокой. Топливные элементы используются в транспортных средствах, таких как поезда, автомобили и автобусы; электронике, такой как ноутбуки, сотовые телефоны и фотоаппараты;

стационарных источниках питания, таких как телекоммуникации и водонагреватели.

В последние годы интерес исследователей в основном сосредоточен на аналогичных мембранах типа Aquivion® на основе сополимера тетрафторэтилена и винилового эфира сульфонилфторида с короткой боковой цепью [173]. Широко признано, что преимуществом этих мембран является их низкая газопроницаемость и способность сохранять высокую проводимость при повышенных температурах [174]. Однако сокращение длины боковой цепи приводит к увеличению ионообменной емкости, что является одним из существенных факторов, определяющих величину протонной проводимости. Сравнение значений проводимости и газопроницаемости нескольких мембран из перфторированной сульфоновой кислоты с короткими и длинными боковыми цепями и ионообменной емкостью от 0.66 до 1.35 ммоль/г было выполнено в [175]. Электропроводность мембран при повышенной влажности в этом ряду резко возрастает за счет увеличения концентрации носителей, объема пор и объема соединяющих их каналов. Однако в этом же ряду газопроницаемость, которая также важна для эффективного использования мембран в ТЭ, возрастает в гораздо меньшей степени. Широкому внедрению топливных элементов препятствует их высокая стоимость, которая в основном определяется ценой перфторированных мембран. Поэтому делается много попыток получить альтернативные протонпроводящие мембраны с меньшей стоимостью. С этой точки зрения перспективным классом мембран являются привитые ионообменные мембраны [176].

1.6. Заключение

Таким образом, в рамках задачи по разработке новых материалов, отвечающим требованиям альтернативной энергетики и эффективной водоочистки, перспективным типом ионообменных мембран являются материалы, полученные радиационно-индуцируемой прививочной полимеризацией. Актуальной является задача улучшения соотношения селективности и ионной проводимости, а также использование методов активации полимера-основы с

использованием излучения с более низкой энергией. Также из обзора литературы следует, что оптимальным привитым полимером для получения мембран является полистирол, который может быть относительно легко функционализирован сульфированием или кватернизацией.

2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые материалы и реагенты

Для синтеза привитых мембран использовали: пленку полиэтилена высокого давления 0.92 г/см^3 , толщиной 20 мкм; плёнки полиметилпентена (TPX® MX002 и MX004), толщиной 50 мкм; стирол (ОАО «Сибреактив», «ч» или «Sigma Aldrich», «99%, extra pure, stabilized»), калий гидроксид (ООО «Химмед синтез», «чда»), железо(II) сернокислое 7-водное (ООО «Химмед синтез», «хч»); серную кислоту, 96% (ООО «Химмед синтез», «хч»); NaCl и HCl (ОАО «Химмед», «осч»), а также деионизованную воду (сопротивление 18.2 МОм).

Для очистки стирола от ингибитора его последовательно обрабатывали гидроксидом калия, промывали, сушили и перегоняли в вакууме, отбирая фракцию, кипящую при $40 \text{ }^\circ\text{C}$ при остаточном давлении 20 мм рт. ст. 1,2-дихлорэтан и четыреххлористый углерод осушали выдерживанием над молекулярными ситами марки 4 Å, после чего перегоняли в атмосфере азота.

Свойства полученных мембран сопоставляли со свойствами перфторированного сульфополимера – мембраны Nafion® 212 (Sigma Aldrich). Neosepta® AMX и CMX (Tokuyama Co., Japan), RALEX® AM-PP и CM-PP (MEGA a.s., Czech Republic), AEM и SEM Type 1 and Type 2 (FUJIFILM Co., Japan).

2.2. Синтез ионообменных мембран на основе ПМП

УФ-облучение ПМП

УФ-облучение плёнки-основы осуществляли с помощью ртутной УФ-лампы в течении 30 мин (облучатель ртутно-кварцевый настольный ОКН-11). Облучение проводили в специально изготовленном коробе из оргстекла (Рисунок 17). Плёнка была расположена на расстоянии 20 см от источника излучения. Во время облучения образцы охлаждались интенсивным воздушным потоком для предотвращения перегрева с помощью кулера. После облучения плёнку хранили в тёмном месте не менее суток.

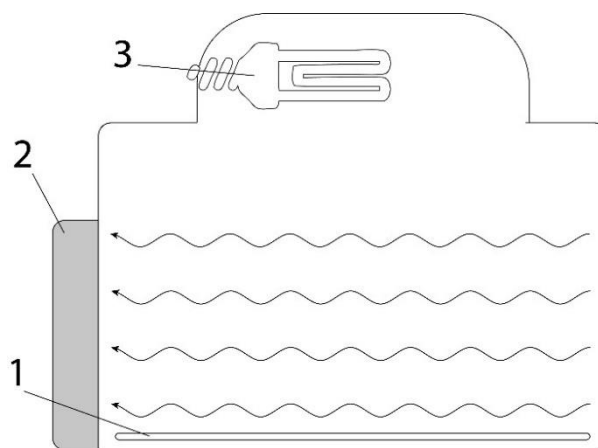


Рисунок 17. Схема реактора для УФ-облучения плёнок; 1 – плёнка, 2 – кулер, 3 – УФ лампа.

Синтез привитого сополимера ПМП-ПС

Прививочную полимеризацию стирола на облучённые плёнки ПМП проводили в смеси 70:30 об.% стирол:метанол при температуре кипения раствора (около 68 °С) в аргоновой атмосфере. В раствор также добавляли каталитическое количество сульфата железа (II) в качестве ингибитора гомополимеризации и соинициатора. На этом этапе к некоторым образцам добавляли различные количества дивинилбензола в качестве сшивающего агента. Степень сшивки (СШ, %) определяли как объемную долю дивинилбензола в добавленных мономере. После реакции пленки удаляли из реактора и промывали 1,2-дихлорэтаном для удаления гомополимера. Пленки сушили на воздухе, промывали водой и снова сушили на воздухе. Степень прививки (СП, %) полистирола определяли гравиметрически по прибавке массы и рассчитывали по следующей формуле

$$СП = 100 \cdot \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (21)$$

где m_0 и m_1 – масса пленки до и после проведения стадии прививочной полимеризации (г), соответственно.

Путем варьирования времени синтеза и количества добавленного дивинилбензола получали пленки со СП 29–120% и СШ 0–10%. Образцы обозначали **GCM** (Graft Cation-exchange Membrane).

Сульфирование привитого сополимера ПМП-ПС

Образцы привитого сополимера сульфировали в 1.5 об.% растворе хлорсульфоновой кислоты в дихлорэтано в течение 20 мин. Сульфирование останавливали добавлением небольшой порции метанола. После сульфирования пленки несколько раз промывали дихлорэтаном, затем сушили при комнатной температуре в течение часа. Для гидролиза и перевода в натриевую форму образцы нагревали при 80–90 °С в 2М растворе NaCl не менее 2 часов. Затем образцы многократно промывали в 0.5М растворе NaCl при комнатной температуре.

Синтез гибридных мембран

Синтез гидратированных аморфных оксидов проводили методом *in situ* в системе пор и каналов привитых мембран в Na⁺-форме. Для получения ZrO₂ образцы привитых мембран выдерживали в растворе ZrOCl₂·8H₂O («х.ч.», Химмед) в течении 24 ч. Для варьирования содержания оксида циркония в гибридных мембранах образцы выдерживали в различных концентрациях раствора ZrOCl₂ (1М, 0.5М и 0.1М). После чего поверхность плёнок быстро промывали для удаления избытка ZrOCl₂ и помещали в 1М раствор NaOH («х.ч.», безводный, Химмед) на одни сутки.

Для синтеза SiO₂ образцы мембран выдерживали в смеси TEOS («ч.д.а.», Химмед) и i-PrOH («х.ч.», Химмед) в течении 24 часов. После чего мембраны вынимали, промывали поверхность для удаления избытка прекурсора и помещали в 1М раствор HCl на одни сутки. Для изменения содержания оксида кремния в гибридной мембране варьировали объемное отношение TEOS/i-PrOH от 1:1 до 4:1.

Для синтеза TiO₂ образцы мембран выдерживали в растворе TiOCl₂ («х.ч.», Химмед) в течении 24 ч. После чего их вытаскивали, промывали поверхность для удаления избытка прекурсоров и помещали в 1М раствор NaOH на одни сутки. Для изменения содержания оксида титана в гибридной мембране использовали различные концентрации раствора TiOCl₂ (1М, 0.5М и 0.1М).

Хлорометилирование/кватернизация привитого сополимера ПМП-ПС

Хлорометилирование привитого сополимера проводили погружением плёнки в раствор MOMCl в 1,2-дихлорэтано с добавкой кислоты Льюиса – тетрахлорида

олова. Синтез проводили в герметичном сосуде при перемешивании в течение определённого времени. После этого плёнку промывали в 1,2-дихлорэтане и ацетоне и сушили на воздухе 10 часов, затем помещали на одни сутки в раствор триметиламина (~45 масс. % в воде). Затем мембрану промакивали с помощью фильтровальной бумаги от избытка триметиламина и несколько раз промывали ацетоном. Полученную плёнку кондиционировали в 2–3М растворе NaCl при 70–80 °С в течение нескольких часов и выдерживали в избытке 0.5М раствора NaCl, который сменяли 2–3 раза.

Получение катионообменных мембран на основе ПЭ

Мембраны получали в соответствии со следующей схемой (Рисунок 18). Пленку полиэтилена облучали на воздухе на источнике γ -излучения ^{60}Co , доза облучения – 50 КГр.

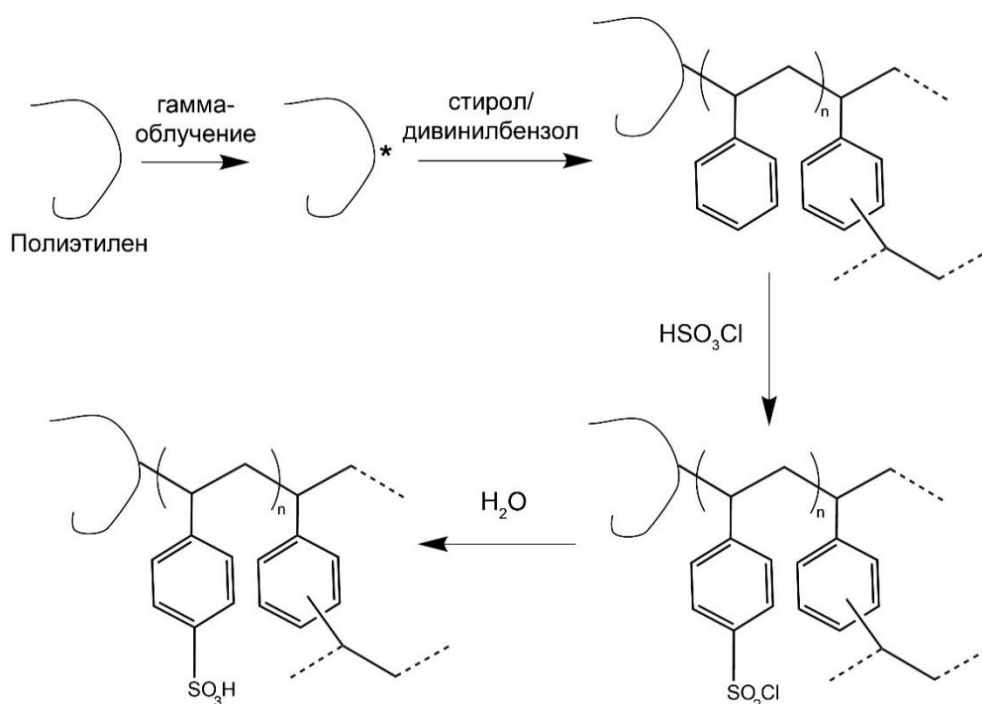


Рисунок 18. Схема получения катионообменных мембран на основе ПЭ.

Прививочную полимеризацию стирола проводили в смеси с метанолом, содержащей 70 об. % стирола, при температуре кипения раствора. В качестве ингибитора гомополимеризации и соинициатора прививочный раствор содержал сульфат железа(II). Степень прививки (СП) полистирола рассчитывали по уравнению (21). Сульфирование пленок проводили концентрированной (96 %) серной кислотой при температуре 98°С в течении 120 мин, что обеспечивало

сульфирование по всей толщине мембраны. После чего образец промывали растворами серной кислоты понижающихся концентраций и дистиллированной водой и сушили на воздухе. Кондиционирование проводили обработкой мембран 10%-ным раствором HCl при комнатной температуре при постоянном перемешивании в течение 3 часов с последующей промывкой деионизованной водой. Полученные пленки имеют коричневый оттенок и являются прозрачными. Толщина всех образцов в сухом состоянии составила 125 ± 7 мкм.

В работе были исследованы мембраны с различным содержанием сшивающего агента и различной степенью прививки сульфированного полистирола. Образцы обозначали МСК-Х-У, где Х показывает количество сшивающего агента (об. %), У – степень прививки ПС (%).

2.3. Методы исследования мембран

Влагосодержание и степень гидратации

Степень гидратации рассчитывали из толщины мембраны в гидратированном состоянии и толщины мембраны, высушенной в вакууме при комнатной температуре в течение 24 часов, по формуле $S_d = (h_{wet} - h_{dry})/h_{dry} \cdot 100$.

Влагосодержание ω_{H_2O} (масс.%) определяли по убыли массы после высушивания мембраны при 80 °С в течение нескольких часов и рассчитывали по формуле $\omega_{H_2O} = 100 \cdot (m_{wet} - m_{dry})/m_{dry}$, где m_{dry} и m_{wet} – массы мембраны после и до дегидратации.

Ионообменная ёмкость

Для определения ионообменной ёмкости катионообменных мембран навеску сухой мембраны m_{mem} в Н-форме погружали в избыток 1М раствора хлорида натрия объёмом V_{NaCl} и выдерживали несколько часов при перемешивании. Концентрацию перешедших в раствор протонов (c_H) определяли стандартным кислотно-основным титрованием. Ионообменную ёмкость рассчитывали по формуле $ИОЕ = c_H \cdot V_{NaCl}/m_{mem}$.

Для определения ионообменной ёмкости анионообменных мембран, навеску сухой мембраны m_{mem} в Cl-форме погружали в избыток 0.5М раствор сульфата натрия объёмом $V(Na_2SO_4)$ и выдерживали несколько часов при перемешивании. Концентрацию перешедших в раствор хлорид-ионов (c_{Cl}) определяли титрованием по методу Мора с помощью раствора нитрата серебра. В качестве индикатора использовали раствор хромата калия. Точку эквивалентности определяли по появлению оранжевого оттенка хромата серебра, который не исчезал в течение 30 секунд. Ионообменную ёмкость рассчитывали по формуле $ИОЕ = c_{Cl} \cdot V_{Na_2SO_4} / m_{mem}$.

Потенциометрические числа переноса

Мембранный потенциал исследуемых образцов определяли при комнатной температуре 22–26°C. Предварительно образцы выдерживали в 0.5М растворе NaCl в течение 12 часов, затем помещали в двухсекционную ячейку из оргстекла и заполняли секции 0.1М и 0.5М NaCl. Включали перемешивание и выдерживали 20 минут для достижения стационарного состояния. Затем, не выключая интенсивное перемешивание, в каждую камеру помещали капилляры Лугина соединённые с электродами сравнения Ag-AgCl. Мембранный потенциал между электродами измеряли с помощью потенциостата-гальваностата Р30J (ООО «Элинс», Россия). Числа переноса рассчитывали из мембранного потенциала в соответствии с формулой:

$$t = E_m / \left(\frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \right) \quad (22)$$

где E_m – мембранный потенциал, мВ; R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, a_1 и a_2 – активности электролита (значения находили экстраполяцией непрерывной функцией табличных значений, $a_1 > a_2$, a_1 (0.5М NaCl) = 0.338, a_2 (0.1М NaCl) = 0.0778).

Механические свойства

Механические свойства мембран исследовались с помощью разрывной машины Н5КТ («Tinius Olsen ТМС», США) с датчиком силы на 100Н при комнатной температуре $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $RH=25\pm 5\%$.

Использовались прямоугольные образцы длиной 100 мм и шириной 10 мм. Для каждого образца проводили по 3 эксперимента. Толщину и ширину каждого образца определяли непосредственно перед экспериментом как среднее значение в 5 точках вдоль всей длины (с помощью микрометра Mitutoyo, точность определения 0.001 мм). Базовая длина образца составила 60 мм. Модуль Юнга определяли по наклону зависимости напряжение-деформация в области упругих деформаций. Предел вынужденной эластичности определяли как точку пересечения касательных к участкам, соответствующим упругой и пластичной деформациям. Для каждого образца испытываемой мембраны были получены величины модуля Юнга, предела вынужденной эластичности, а также напряжения и удлинения на разрыве. Рассчитаны средние значения для каждой серии образцов, погрешность измерения оценивали по распределению Стьюдента.

Ионная проводимость

Ионную проводимость мембран определяли двумя способами. Для мембран, уравновешенных на воздухе с контролируемой температурой и влажностью, использовали двухэлектродный контактный метод. Для задания необходимой влажности и температуры использовали климатическую камеру постоянных условий MKF115 («Binder», Германия) (точность задания влажности $\pm 2.5\%$). Измерения проводили с помощью импедансметров Z1500J (диапазон частот 10 Гц – 1 МГц) на симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод с активной площадью поверхности 0.25 см^2 . Величину удельной ионной проводимости рассчитывали из сопротивления, найденного из годографов импеданса по отсечке на оси активных сопротивлений. Погрешность в определении величины удельной проводимости составляли менее 10%.

Для мембран, уравновешенных с водными растворами электролитов, например с раствором 0.5М хлорида натрия, использовали разностный метод определения сопротивления. Для этого измеряли сопротивление ячейки с мембраной и без мембраны. За сопротивление мембраны брали разность этих значений. Ячейка представляла собой двухсекционную герметичную ёмкость, секции которой были заполнены раствором электролита и разделены мембраной

(Рисунок 19). Перед измерением сопротивление ячейку термостатировали при 25 °С в течение 15 минут. Измерения проводили четырёх-электродным способом с помощью импедансметра Z1500J на частоте переменного тока 50 кГц.

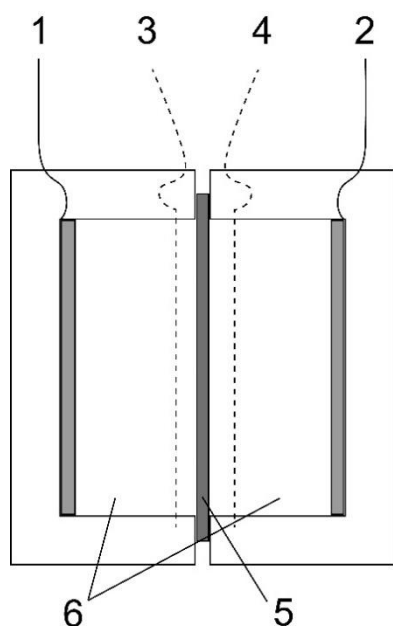


Рисунок 19. Схема четырёх-электродной ячейки для измерения мембранного сопротивления; 1,2 – рабочие электроды из платиновых дисков, 3,4 – вспомогательные электроды из платиновой проволоки, 5 – исследуемая мембрана, 6 – раствор электролита, с которым уравновешена мембрана.

Диффузионная проницаемость

Диффузионную проницаемость электролитов измеряли в двухсекционной ячейке. Одну из секций заполняли раствором электролита, а вторую дистиллированной водой. Скорость изменения концентрации электролита в ячейке с дистиллятом контролировали с помощью рН-метра Эксперт-001 («Эконикс-Эксперт», Россия) в случае кислот, и с помощью кондуктометра Эксперт-002 («Эконикс-Эксперт», Россия) в случае диффузии солей электролитов. Погрешность в определении диффузионной проницаемости не превышала 5%.

Расчёт коэффициента диффузионной проницаемости (P_s) проводили по следующей формуле:

$$P_s = \frac{J_s d_m}{\Delta C_s} \quad (23)$$

где J_s – поток электролита, d_m – толщина мембраны, ΔC_s – разница концентрации электролита в секциях.

2.4. Исследование привитых мембран в условиях процесса обратного электролиза

Расчёт теоретической мощности МЭБ

Для расчёта модельной мощности мы использовали подход, подробно описанный в [49]. Модель исходит из того, что потенциал ячейки при разомкнутой цепи (E_{ocv}) складывается из мембранного потенциала катионо- и анионообменной мембраны и может быть рассчитан с помощью уравнения (22) и значений потенциометрических чисел переноса. Также пренебрегается различными поляризационными явлениями, например концентрационной поляризацией. Исходя из этого, сопротивление повторяющегося элемента стека (R_{cell}) определяется сопротивлением мембран (R_{CEM} , R_{AEM}), толщиной канала (d) и удельной проводимостью разбавленного и концентрированного раствора электролита (k_d , k_c) согласно следующему уравнению:

$$R_{cell} = R_{CEM} + R_{AEM} + \frac{d}{k_c} + \frac{d}{k_d} \quad (24)$$

Расчёт максимальной удельной мощности производили по уравнению (25).

$$расч. P^{max} = \frac{(E_{ocv})^2}{8R_{cell}} \quad (25)$$

2.5. Исследование привитых мембран в условиях работы топливного элемента

Мембраны Nafion® 212 и GCM с каталитическими электродами в МЭБ изучались в лабораторном ТЭ с рабочей площадью 1 см² (Electrochem, Inc.). Каталитические чернила (массовое соотношение Nafion®/C = 0.7) распыляли на поверхность газодиффузионного слоя Freudenberg H23C8 (Freudenberg FCCT SE & Co KG) с использованием установки Prism BT (Ultrasonic Systems, Inc., США). Загрузка катализатора Pt/C в МЭБ на содержание Pt составляла 1.0 мг/см² (49% мас. Pt на углеродной саже, ООО «Инэнергетика», Россия). МЭБ были изготовлены на коммерческом Nafion® 212 и GCM путем горячего прессования при 130 °С и 80 атм в течение 3 мин.

Собранный МЭБ был испытан при температуре 30°C на испытательной станции Greenlight Innovation G40 (Greenlight Innovation, Канада), предназначенной для тестирования. Расход газов составлял 0.1 л/мин по водороду и 0.4 л/мин по воздуху. Относительная влажность подаваемых газов составляла 100%.

Хроноамперограммы и спектры импеданса измеряли с помощью Autolab PGSTAT302N (Metrohm AG, Нидерланды). Спектры электрохимического импеданса ТЭ измерялись непосредственно в ТЭ при напряжении холостого хода (около 0.98–1.0 В) в диапазоне частот от 20 мГц до 500 кГц. Предполагалось, что установившиеся токи представляют собой токи, изменяющиеся со скоростью менее 1% в минуту. Перед измерениями ТЭ выдерживали при напряжении 400 мВ в течение 3–8 часов для достижения установившегося режима работы.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Разработка способа синтеза привитого сополимера ПМП и ПС методом РИПС с применением УФ

При разработке нового подхода к синтезу привитого сополимера на основе УФ-активации был выбран полиметилпентен, имеющий в структуре третичные атомы углерода и высокую газопроницаемость. Эти свойства необходимы для обеспечения генерации радикалов под действие УФ-излучения и их эффективной аннигиляции за счёт образования перекисей по всей толщине плёнки. Структурно исследуемые марки полимера ПМП TRX®MX004 и TRX®MX002 отличаются степенью кристалличности (Mitsui Chemicals, Япония) (Таблица 2). Ожидается, полимер с большей кристалличностью имеет больший Модуль Юнга и предел вынужденной эластичности, а также меньше набухает в органических растворителях, например в толуоле.

Таблица 2. Физико-химические свойства исследуемых образцов полиметилпентена.

Марка	Кристалличность, %	Набухание в толуоле, %	Модуль Юнга, МПа	Предел вынужденной эластичности, МПа
ТРХ®МХ004	37	23	1073	19.0
ТРХ®МХ002	50	13	1394	22.0

3.1.1. Исследование влияния УФ-облучения на свойства пленок полиметилпентена

Как и ожидалось, УФ-излучение оказывает воздействие на ПМП. Согласно данным ЭПР-спектроскопии, УФ-облучение образцов ПМП приводит к появлению радикалов (Рисунок 20). Судя по форме сигналов, спектр соответствует пероксидным радикалам типа R-O-O· [177]. Это подтверждает образование в образцах ПМП перекисей, которые в дальнейшем могут быть инициаторами реакции прививки.

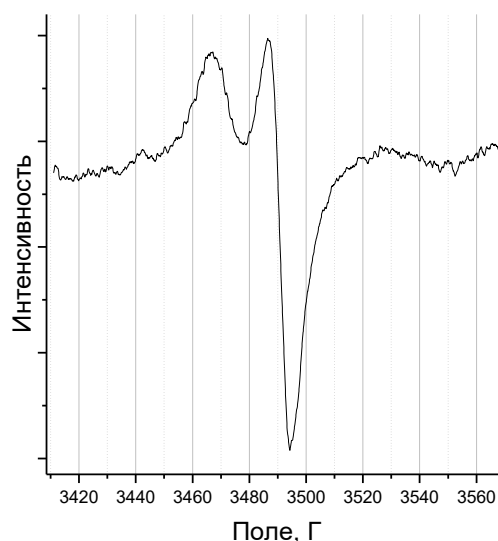


Рисунок 20. ЭПР-спектр УФ-облучённого ПМП (ТРХ®МХ002)

Также были исследованы механические свойства облучённого ПМП. Так облучение ТРХ®МХ004 до 2-ух часов не приводит к значительному изменению их механических свойств (Таблица 3), в то время как ТРХ®МХ002 уже через час значительно деградирует и становится хрупким. Такое различие в поведение различных марок полимера вероятно является следствием их различной

кристалличности. Таким образом, полимер марки ТРХ®МХ002 не следует подвергать большим временам экспозиции.

Таблица 3. Механические свойства облучённых ПМП-плёнок в зависимости от времени УФ-экспозиции

Плётка	Модуль Юнга, МПа	Предел вынужденной эластичности, МПа	Напряжение при разрыве, МПа	Максимальное удлинение, %
ТРХ®МХ004	1073	19	11	219
30 мин УФ	935	18	11	298
60 мин УФ	972	17	12	194
120 мин УФ	1036	17	12	265
ТРХ®МХ002	1394	22	16	239
30 мин УФ	1391	22	16	130
60 мин УФ	1316	25	25	6
120 мин УФ	1279	*	12	1

*—не наблюдается

5.1.2. Полимеризация стирола в УФ-облучённом ПМП

Природа плётки-основы ПМП оказывает значительное влияние на реакцию прививки ПС. На плётку ПМП марки МХ-002 с более высокой степенью кристалличности полистирол прививается значительно медленнее, однако на ней удастся достичь больших степеней прививки (Рисунок 21). Предположительно, меньшая набухаемость в органических растворителях этой марки ПМП приводит к меньшей подвижности растущих цепей и их доступности для молекул стирола по сравнению с маркой ПМП МХ004. С одной стороны, это приводит к меньшей скорости полимеризации стирола. С другой, из-за низкой подвижности активных центров падает скорость реакции обрыва цепи за счёт аннигиляции активных центров, что приводит к более позднему завершению процесса. Этот эффект похож на хорошо известный в химии высокомолекулярных соединений «гель-эффект» — ускорение скорости полимеризации за счёт увеличения вязкости системы и падения скорости обрыва цепи [178,179].

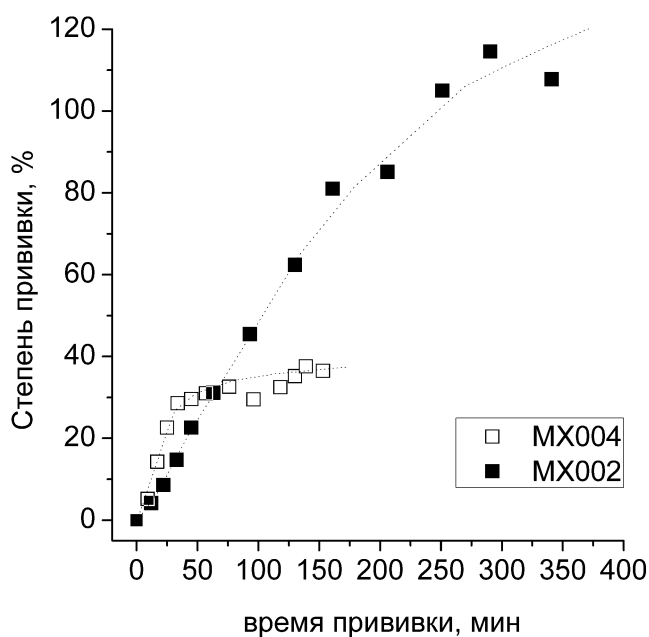


Рисунок 21. Зависимость степени прививки от времени синтеза для различных марок ПМП (время облучения 30 мин)

Время УФ-облучения также оказывает влияние на кинетику реакции прививки. Чем выше время облучения, тем быстрее прививается полистирол, вместе с этим растёт и максимальная степень прививки. Скорее всего, такие закономерности объясняются большей концентрацией пероксидов в образцах ПМП, облучённых в течение большего времени.

Таблица 4. Значения скорости прививки ПС и максимальная степень прививки для плёнок ПМП марки MX002, облучённых в течение различного времени.

Время облучения, мин	0	10	30	45	60
Скорость прививки, %/мин	0	0,13	0,29	0,34	0,47
Максимальная СП, %	0	135	165	178	196

Добавление сшивающего агента – дивинилбензола – замедляет реакцию прививки ПС в начале процесса (Рисунок 22), однако позволяет достигнуть больших степеней прививки. Так максимальная степень прививки для сополимера, полученного из смеси с 5% дивинилбензола, равна $580 \pm 20\%$. Вероятно, влияние сшивающего агента аналогично влиянию увеличения степени кристалличности, описанному выше. Добавление сшивающего агента приводит к образованию

привитого сополимера, который меньше набухает в реакционной смеси и в котором, как следствие, активные центры обладают меньшей подвижностью и медленнее аннигилируют.

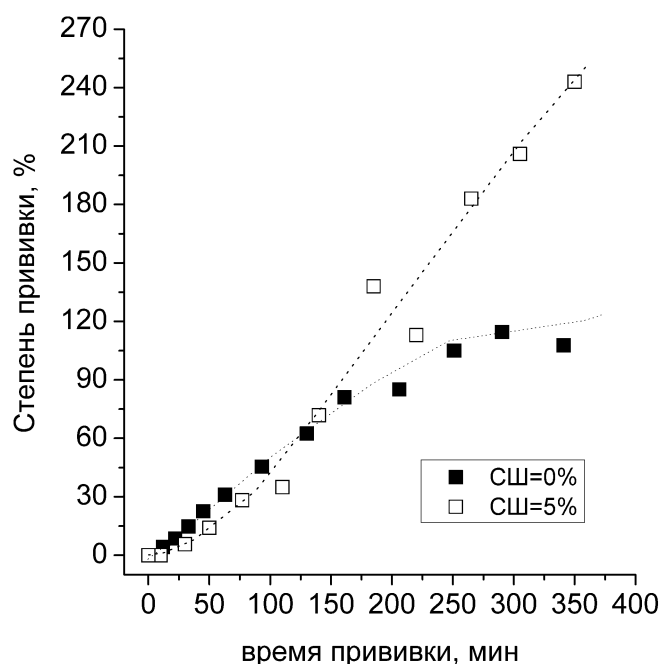


Рисунок 22. Зависимость степени прививки от времени синтеза в реакционных смесях с (СШ=5%) и без (СШ=0%) сшивающего агента – дивинилбензола (марка ПМП – МХ002, время облучения 30 мин).

3.1.2. Исследование состава методами ИК и ЯМР спектроскопии

ИК-спектр плёнки ПМП содержит интенсивные характерные деформационные колебания С-Н связей ($1360\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, $1430\text{--}1480\text{ см}^{-1}$), наблюдаемые на всех дальнейших этапах синтеза мембран. После полимеризации стирола на ПМП появляются пики, характерные для полистирола, например, широкая полоса $520\text{--}590\text{ см}^{-1}$, отвечающая деформационным колебаниям фенильного кольца, интенсивные деформационные колебания при 700 и 760 см^{-1} , а также полоса средней интенсивности 1490 см^{-1} , характерная для валентных колебаний С-С.

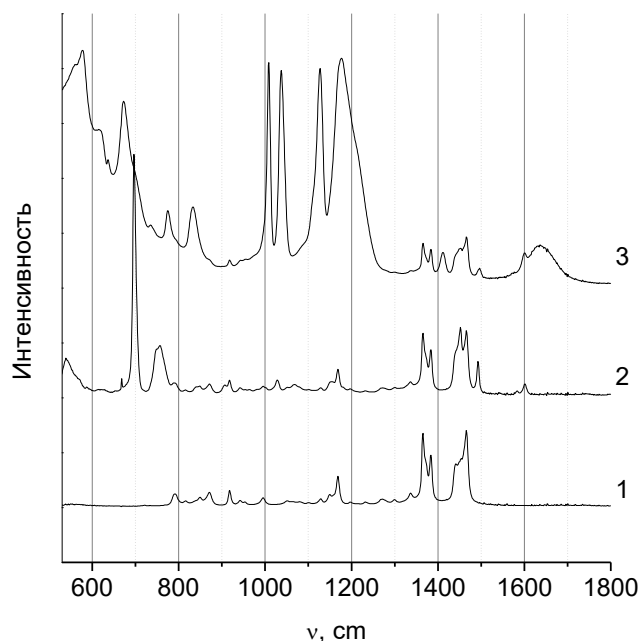


Рисунок 23. ИК-Фурье спектры исходного ПМП (1), привитого сополимера полистирола и ПМП (2), итоговой гидратированной катионообменной мембраны (3) в диапазоне $520\text{--}1800\text{ см}^{-1}$

Исходный ПМП и привитой сополимер удалось растворить в хлороформе и изучить с помощью ЯМР-спектроскопии (Рисунок 24). По сравнению с исходным ПМП в ^1H -ЯМР спектры привитого сополимера появляются полосы с химическими сдвигами, характерными для полистирола, как в алифатической (1.5 и 1.85 мд), так и в ароматической (6.33–6.7 и 6.9–7.17 мд) области, что соответствует ЯМР сигналам полистирола [180]. Кроме этого, интегральная интенсивность протонов полистирола относительно протонов ПМП соответствует определённой гравиметрически степени прививки. Растворить конечную ионообменную мембрану не удалось даже при нагревании в традиционных растворителях, что, вероятно, связано с образованием сульфоновых сшивающих мостиков в процессе сульфирования.

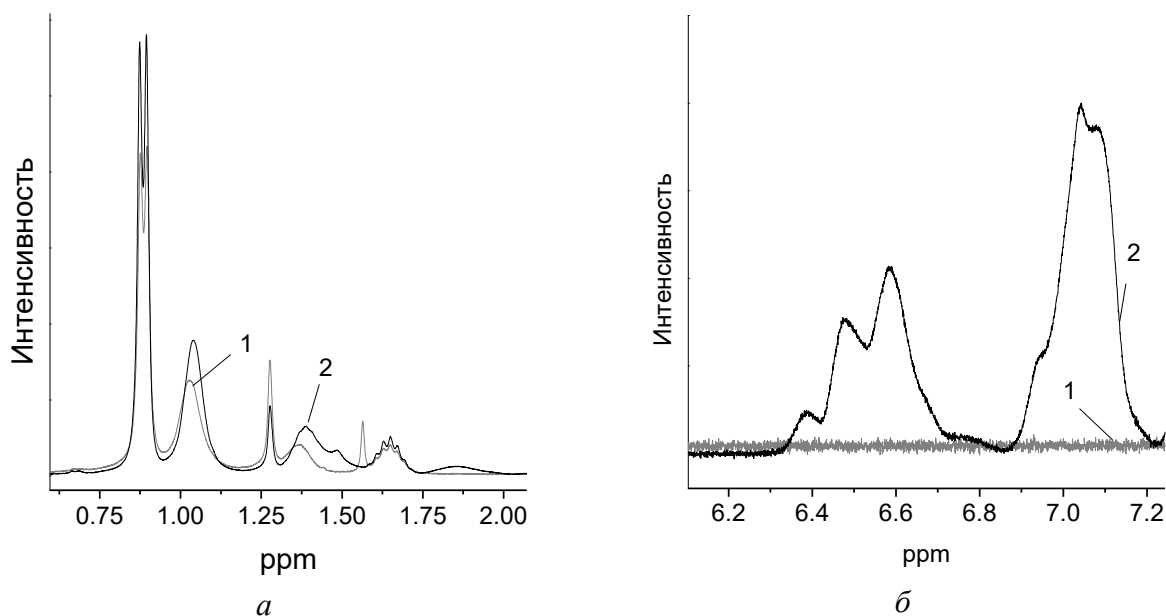


Рисунок 24. ^1H -ЯМР спектры исходного полиметилпентена (ТРХ МХ004) (1), а также привитого сополимера с полистиролом на его основе (2) в алифатическом (а) и ароматическом (б) диапазонах хим. сдвигов.

3.2. Привитые мембраны на основе УФ-облучённого ПМП и сульфированного ПС

Привитые катионообменные мембраны могут быть получены из привитого сополимера ПМП-ПС сульфированием с помощью хлорсульфоновой кислоты. Сульфированный полимер теряет способность к растворению за счёт образования сульфоновых мостиков. Протекание реакции сульфирования может быть подтверждено с помощью ИК-спектроскопии (Рисунок 23): после сульфирования исчезает пик при 700 см^{-1} , характерный для колебаний однозамещённого фенильного кольца, и появляются интенсивные полосы 600 см^{-1} , $1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ колебаний сульфо-групп. Кроме этого, появляется широкая полоса 1630 см^{-1} , характерная для деформационных колебаний молекул воды, которые сорбирует мембрана при гидратации.

Для определения закономерностей состав-структура-свойства, характерных для новых привитых катионообменных мембран на основе привитого сополимера ПМП и сульфированного ПС, была синтезирована серия мембран с различной степенью сшивки и прививки полистирола (Таблица 5). Полученные мембраны

представляют собой гомогенные однородные плёнки. СЭМ-изображение среза и распределение элементов по толщине для мембраны GCM-0-58 имеет типичный вид (Рисунок 25). В центре мембраны содержание серы понижено по сравнению с краями, что связано с диффузионным механизмом проникновения стирола вглубь плёнки в процессе прививки.

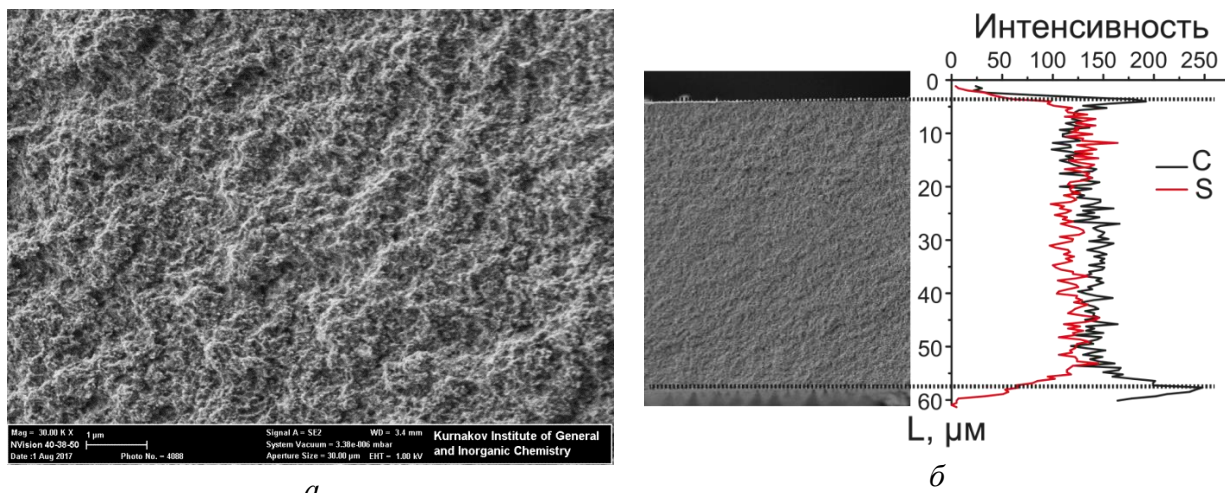


Рисунок 25. СЭМ-микрофотографии GCM-0-58 (а) и распределение углерода и серы по толщине образца (б).

Как известно, привитые ионообменные материалы по структуре схожи с блок-сополимерами [31,181]. Полистирол в них выделяется в отдельную фазу с характерным размером в десятки нанометров и образует с полимером-матрицей взаимопроникающую сетку. Согласно ПЭМ-изображениям, полученные привитые мембраны на основе ПМП и сульфированного ПС имеют аналогичную структуру (Рисунок 26). Тёмные участки представляют собой более плотную фазу сульфированного полистирола, в которой для повышения контраста протоны были замещены на цезий.

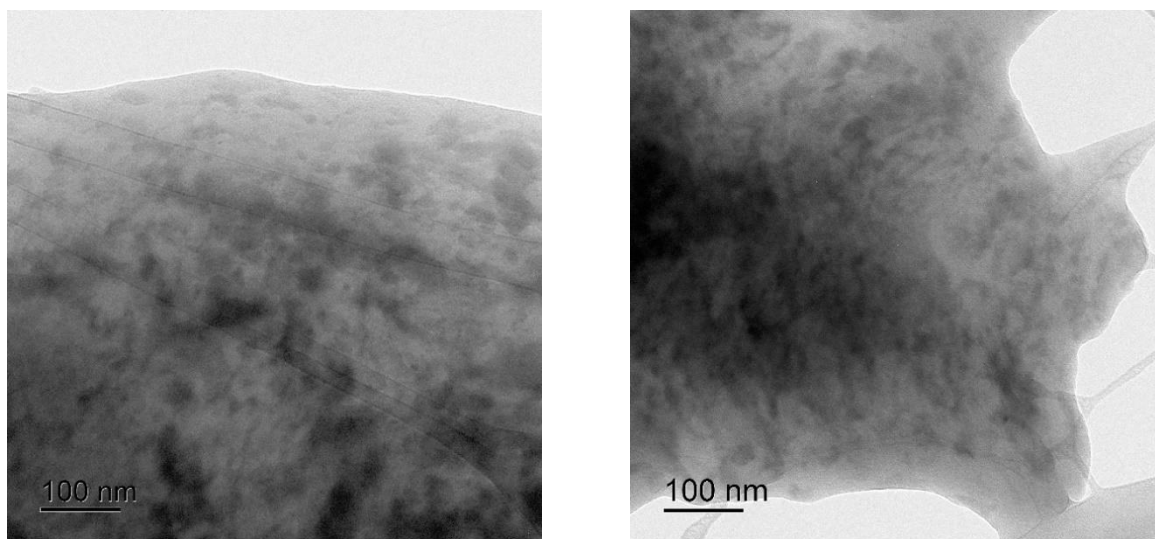


Рисунок 26. ПЭМ-изображения привитой катионообменной мембраны GCM.

Таблица 5. Основные физико-химические параметры исследуемых мембран. Полученные материалы обозначали как GCM-X-Y, где X, Y – степень сшивки и прививки соответственно.

Мембрана	T , мкм	$ИОЕ$, ммоль/г	$\omega(H_2O)$, %	C_{fix} , моль- SO_3Na /кг сорбированной воды
GCM-0-29	64	1.6	30.0	3.6
GCM-0-34	63	1.6	30.4	3.6
GCM-0-42	69	1.8	38.5	2.9
GCM-0-58	79	2.1	51.4	2.0
GCM-0-60	71	1.9	43.8	2.4
GCM-0-63	77	2.1	50.8	2.1
GCM-0-71	81	2.2	51.1	2.1
GCM-0.5-33	68	1.7	33.6	3.3
GCM-0.5-45	80	1.9	40.7	2.7
GCM-1.5-50	81	2.1	36.6	3.6
GCM-2.5-30	66	1.6	16,2	8
GCM-2.5-70	76	2,7	35.1	5
GCM-2.5-120	81	3,1	39.8	4.7
GCM-3-51	72	1.9	25.0	5.6
GCM-5-85	71	2.3	31.4	4.9
Коммерческие				
RALEX®CM	607	2.4	39.5	3.7
MemFoil	294	2.7	40.0	4.1
FujiFilm®CEM Type 1	131	2.0	35.0	3.7
Neosepta®CMX	183	1.7	22.4	5.7

Влагосодержание и ионообменная ёмкость образцов мембран GCM изменяются в диапазонах 16–51% и 1.6–3.1 ммоль/г соответственно. Ионообменная ёмкость привитых мембран определяется количеством привитого полистирола и слабо зависит от степени сшивки [44,182]. Гидратация катионов и фиксированных ионогенных групп приводит к увеличению массы катионообменных мембран при контакте с водой или её парами. Влагосодержание и, как следствие, концентрация функциональных групп во внутрипоровом растворе (C_{fix}) зависят не только от степени прививки, но и от количества сшивающего агента – дивинилбензола. Перечисленные закономерности можно отследить для мембран GCM (Таблица 5): мембраны с близкой степенью прививки, но разной степенью сшивки имеют близкую ёмкость, но сильно различающиеся влагосодержание и концентрации фиксированных групп, например, образцы GCM-0-29 и GCM-2.5-30.

Полученные результаты вполне закономерны. Гидрофобные блоки ПМП ограничивают гидратацию гидрофильного сульфированного ПС. Повышение степени прививки сульфированного полистирола увеличивает долю гидрофильного полимера, что позволяет мембране сильнее гидратироваться. Добавка сшивающего агента приводит к образованию мостиков между полимерными цепочками в гидрофильных блоках, что блокирует их удаление друг от друга и ограничивает гидратацию. Отметим, что уменьшение гидратации сульфированного ПС за счёт сшивки более эффективно, чем за счёт варьирования степени прививки. Без добавления сшивающего агента максимальная концентрация внутрипорового раствора при контакте с водой достигала 3.6 моль кг⁻¹ при СП=29 %, в то время как введение сшивающего агента позволяет достигнуть значений выше 5 моль кг⁻¹. Отметим, что и для ионообменных мембран некоторых других типов концентрация внутрипорового раствора определяется долей гидрофобного компонента и степенью сшивки проводящей фазы [183,184].

3.2.1. Транспортные свойства мембран GCM

Селективность мембран GCM

Селективность мембран часто характеризуется значением потенциометрического числа переноса катионов $t(+)$: чем оно выше, тем выше селективность мембраны. Зависимость $t(+)$ от степени прививки и от степени сшивки (Рисунок 27а) аналогична зависимости влагосодержания и концентрации внутрипорового раствора от СП и СШ. Чем меньше степень прививки и больше степень сшивки, тем выше значения чисел переноса. Эту закономерность можно объяснить, используя представления о строение системы пор и каналов. Чем меньше влагосодержание мембран и, как следствие, размер пор, тем меньше доля электронейтрального раствора за пределами дебаевского слоя (в центре поры), где преимущественно происходит неселективный перенос анионов.

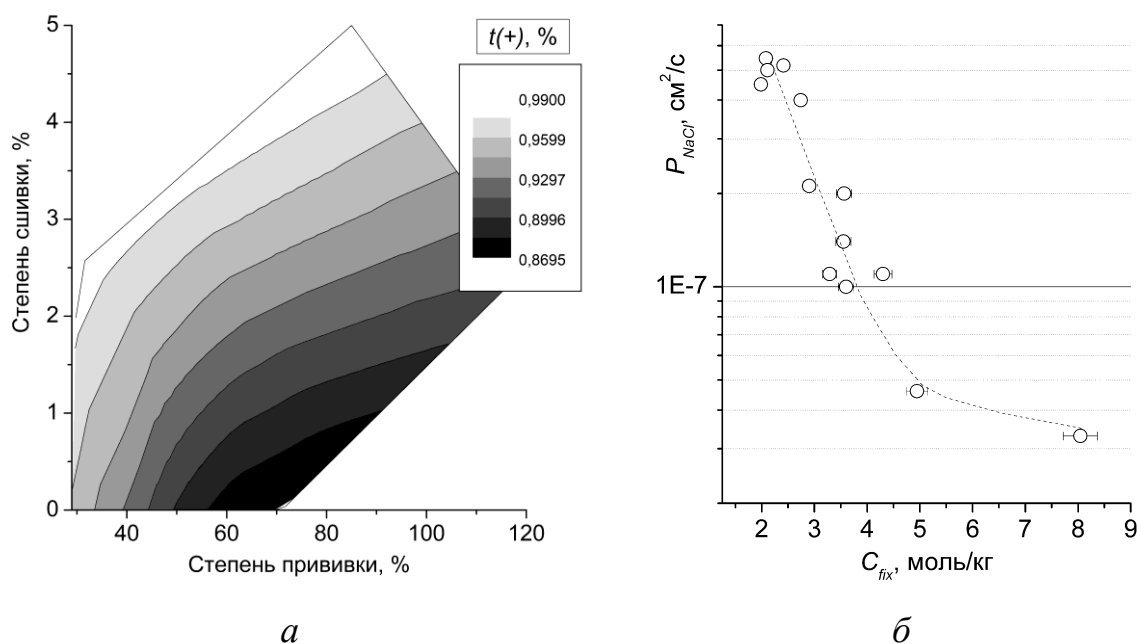


Рисунок 27. Зависимость потенциометрических чисел переноса мембран от степени прививки и степени сшивки в 0.5М растворе NaCl (а) и зависимость диффузионной проницаемости от концентрации внутреннего раствора (б).

Другим важным параметром, характеризующим неселективный транспорт, является коэффициент диффузионной проницаемости хлорида натрия, который определяет проницаемость соли через мембрану под действием градиента

концентрации, а также связан с числами переноса и ионной проводимостью мембран [58]. Диффузионная проницаемость полученных мембран монотонно убывает с увеличением концентрации внутрипорового раствора (Рисунок 27б), что также, как и для чисел переноса, связано с уменьшением размера пор и, как следствие, уменьшением доли электронейтрального раствора.

Ионная проводимость мембран GCM

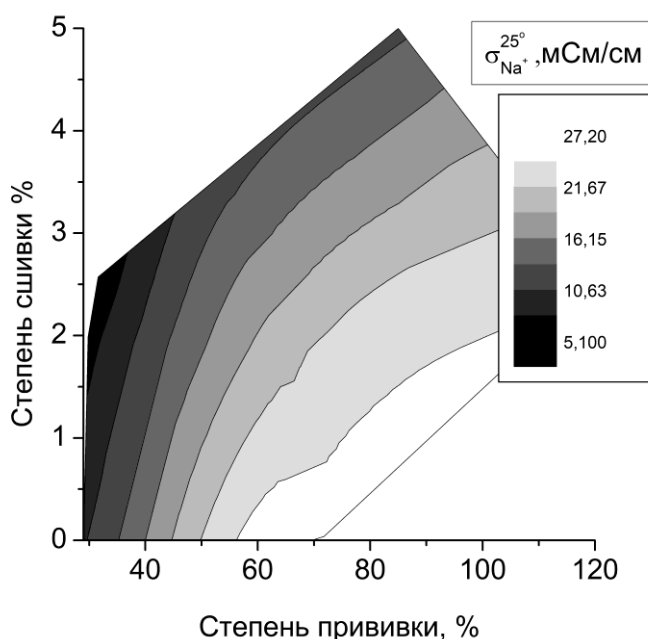


Рисунок 28. Зависимость удельной ионной проводимости исследуемых мембран в Na^+ -форме от степени прививки и степени сшивки в 0.5M растворе NaCl.

Проводимость мембран зависит от степени прививки и сшивки (Рисунок 28). Как известно, проводимость ионного проводника зависит от концентрации носителей заряда и их подвижности. Изменение проводимости мембран связано с изменением обоих этих факторов. При увеличении степени прививки увеличивается ионообменная ёмкость, однако её значение изменяется менее чем вдвое, в то время как удельная проводимость – в 5 раз. Таким образом, для данных мембран значительный вклад в изменение проводимости вносит подвижность катионов. Увеличение подвижности сопряжено с увеличением влагосодержания. В литературе это явление связывают с изменением строения системы пор и каналов:

с ростом влагосодержания увеличивается размер пор, уменьшаются размеры соединяющих поры каналов, которые лимитируют подвижность катионов [65].

3.2.2. Сравнение соотношения проводимости/селективности привитых мембран с коммерческими

В общем, селективность и проводимость мембран в определенной мере противопоставлены друг другу. Обычно, чем выше ионная проводимость мембран, тем ниже их селективность [64]. Аналогичные зависимости характерны и для других мембранных материалов для мембранной фильтрации и газоразделения [185]. Очевидно, что корректно сравнить эти две характеристики для ионообменных мембран существенно сложнее, поскольку и ионная проводимость и селективность зависят от влагосодержания мембран (влажности окружающей среды), природы и концентрации контактирующего раствора и даже от условий подготовки исследуемых материалов. Тем не менее, сравнение чисел переноса и величин проводимости для полученных нами мембран позволяет оценить эффективность процессов переноса в них по сравнению с коммерческими плёнками и другими мембранными материалами (Рисунок 29).

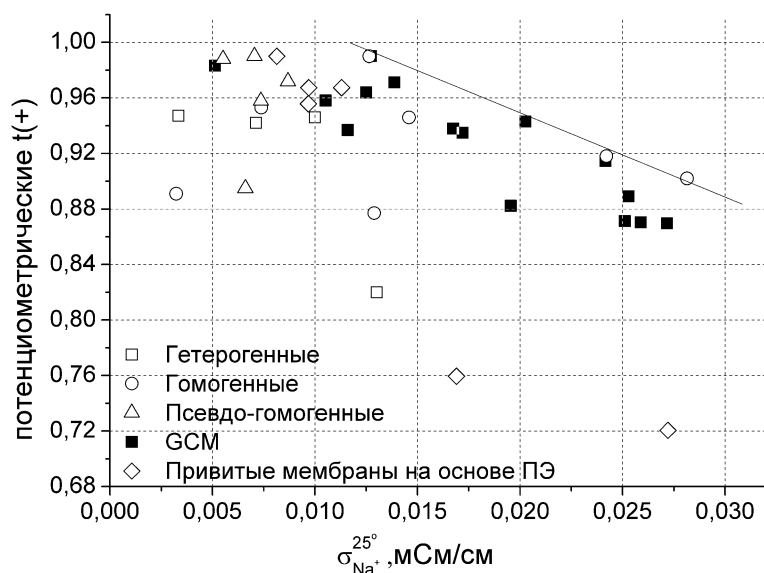


Рисунок 29. Зависимость потенциометрических чисел переноса мембран от их ионной проводимости в Na^+ -форме (0.5M NaCl). На графике представлены параметры описанных в данной работе привитых материалов (GCM) и ряда коммерческих мембран.

Проводимость и селективность транспортных процессов даже для мембран одного типа могут существенным образом различаться, что определяется в первую очередь различием полимерной матрицы. В то же время из сопоставления полученных данных можно отметить некоторые общие закономерности. Так при прочих равных условиях наибольшие значения проводимости и селективности для гомогенных перфторированных мембран оказываются выше, чем для гетерогенных. Высокой селективностью при сравнительно невысокой проводимости характеризуются псевдо-гомогенные мембраны, например коммерческие СМ-1 и СМХ. При этом некоторые привитые мембраны, полученные в данной работе, которые, как и все привитые материалы, можно отнести к псевдо-гомогенным, показывают селективность и проводимость на уровне лучших образцов. Кроме этого, в области низкой проводимости и высокой селективности выдающиеся транспортные свойства показывают описанные выше привитые мембраны на основе полиэтилена.

Несомненно, при прочих равных условиях свойства гомогенных перфторированных мембран оказываются существенно лучше, но они довольно дорогие. Это резко снижает их привлекательность для применения в электромембранных технологиях. В процессе формирования более доступных гетерогенных мембран между прессуемыми компонентами остаются зазоры, определяющие наличие в них более объемных пор с размером порядка 10^3 нм [186]. Наличие этих пор определяет более низкую селективность гетерогенных мембран [187].

Для того, чтобы при сохранении того же состава обеспечить более высокую селективность, следует предотвратить формирование крупных пор. Именно этого и позволяет добиться метод прививки. В этом случае фаза полистирола полимеризуется внутри существующей полимерной пленки, образуя взаимопроникающую непрерывную полимерную сетку. Кроме того, фаза полистирола распространяется вдоль пленки, формируя более благоприятную связанность пор. Сетка исходного полимера предотвращает чрезмерную гидратацию мембран и обеспечивает их целостность и приличные механические

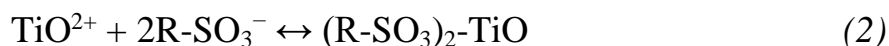
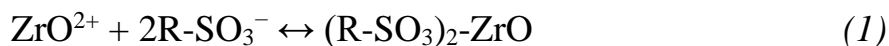
свойства. Поэтому в матрице этих мембран можно добиться более высоких значений селективности и проводимости по сравнению с аналогичными гетерогенными мембранами.

3.3. Гибридные мембраны на основе привитых КМ и оксидов церия, титана, кремния

На основе синтезированных привитых катионообменных мембран были получены гибридных материалы с гидратированными аморфными неорганическими оксидами ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 . Акцент был сделан на влияние частиц различной природы на физико-химические свойства (влагосодержание, ионообменная ёмкость) и транспортные характеристики (Na^+ -проводимость, потенциометрические числа переноса) ионообменных материалов. Неорганические частицы были синтезированы методом *in situ*.

3.3.1. Характеризация гибридных мембран

При выдерживании ионообменных мембран в солях $ZrOCl_2$ и $TiOCl_2$ оксокатионы сорбируются по ионообменному механизму:



При последующей обработке в щелочи в порах мембраны формируются наночастицы гидратированных оксидов $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и $TiO_2 \cdot mH_2O$. Присутствие первого фиксировали с помощью ПЭМ высокого разрешения. Размер основной массы частиц составляет 2–5 нм (Рисунок 30а).

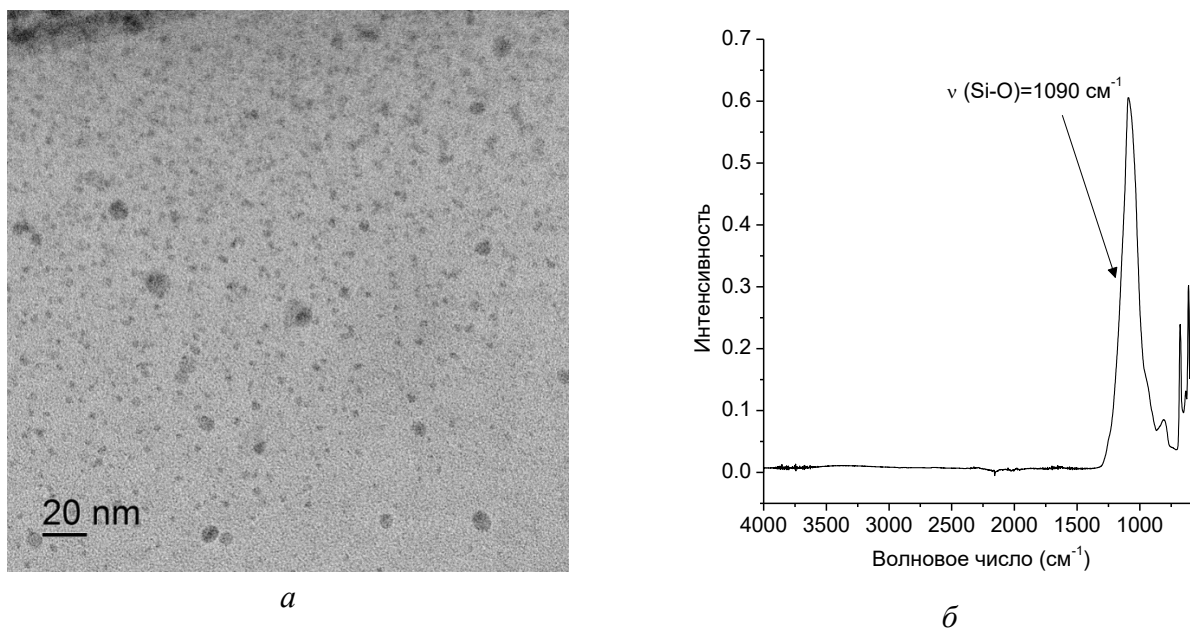


Рисунок 30. *а* – ПЭМ-изображения мембран, допированных оксидом циркония; *б* – ИК спектр остатка после сжигания мембраны, допированной оксидом кремния.

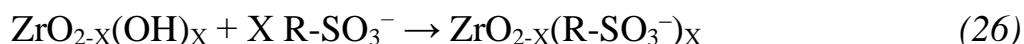
По данным рентгенофазового анализа остаток после сжигания образцов, допированных гидратированным оксидом циркония, представляет собой моноклинный ZrO_2 . На рентгенограммах остатка после сжигания образцов мембран, допированных оксидом титана, присутствуют рефлексы TiO_2 в форме анатаза. Размер частиц, оценённый по уравнению Шеррера, составляет 13 и 20 нм для ZrO_2 и TiO_2 соответственно. Остаток от сжигания мембран, допированных оксидом кремния, остаётся аморфным. Формирование оксида кремния в гибридных мембранах подтверждается данными ИК-спектроскопии: в ИК-спектре остатка после сжигания мембран присутствует полоса поглощения с максимумом при 1000–1100 cm^{-1} соответствующая валентным колебаниям Si–O (Рисунок 30б).

3.3.2. Влияние допирования на транспортные свойства

Известно, что внедрение гидрофильных оксидов в поры мембран типа Nafion® может приводить к увеличению их влагосодержания [143,188–190], что вполне согласуется с результатами измерений для мембран, допированных оксидом кремния (Таблица 6). В то же время при внедрении оксидов титана и циркония происходит значительное уменьшение влагосодержания. Кроме того, при допировании мембран оксидом циркония ионообменная ёмкость (ИОЕ)

существенно уменьшается, в то время как для мембран с оксидами кремния и титана эти изменения оказываются существенно меньше.

Вероятно, причиной изменения ИОЕ является связывание сульфогрупп поверхностью оксидов. Эффективность связывания должна убывать по мере увеличения кислотности соответствующих оксидов в ряду ZrO_2 - TiO_2 - SiO_2 [191,192]. Этот процесс можно представить в виде формирования «солевых» мостиков по следующему уравнению:



Подобные процессы протекают при сульфировании или фосфатировании оксидов циркония и титана [193–195], а также при их использовании в качестве анионообменных материалов [196,197]. Формирование таких солевых мостиков ограничивает гидратацию мембран, подобно введению сшивающего агента или уменьшению доли ионпроводящего полимера, которые традиционно используют для контроля гидратации ионообменных мембран [183].

Таблица 6. Основные физико-химические параметры исходных и допированных мембран с различным содержанием допанта

Мембрана, допант	Содержание допанта, %	ИОЕ ммоль/г	$\omega(H_2O)$, %	C_{fix} , ммоль/г
СП=30	-	1.6	30	3.7±0.1
ZrO_2 (СП=30%)	1	1.0	19	4.3±0.2
	2	0.91	14	5.6±0.3
	3	0.83	14	5.1±0.3
СП=60	-	1.9	44	2.3±0.1
ZrO_2 (СП=60%)	7	1.1	29	2.7±0.1
	9	0.90	27	2.4±0.1
	12	0.88	26	2.5±0.1
СП=42	-	1.8	39	3.1±0.1
TiO_2 (СП=42)	5	1.7	33	3.5±0.1
	6	1.6	29	3.9±0.1
	10	1.5	29	3.7±0.1
СП=63	-	2.1	51	2.0±0.1
TiO_2 (СП=63)	4	2	49	2.1±0.1
	7	1.9	45	2.3±0.1
	10	1.7	37	2.9±0.1
СП=35	-	1.8	41	2.6±0.1
SiO_2 (СП=35)	2	1.8	42	2.5±0.1

	2	1.9	41	2.7±0.1
	4	2	45	2.4±0.1
СП=71	-	2.2	50	2.3±0.1
SiO ₂ (СП=71)	5	2.3	49	2.4±0.1
	5	2.3	51	2.2±0.1
	8	2.3	55	1.9±0.1

Отметим также, что полистирольсульфат, отвечающий за проводящие свойства полученных мембран, сам по себе отлично растворяется в воде. Однако после его последовательной обработки растворами ZrOCl₂ и NaOH материал теряет это свойство. Это подтверждает, что подобная обработка приводит не только к вытеснению воды, но и к сшивке полимера за счет формирования солевых мостиков.

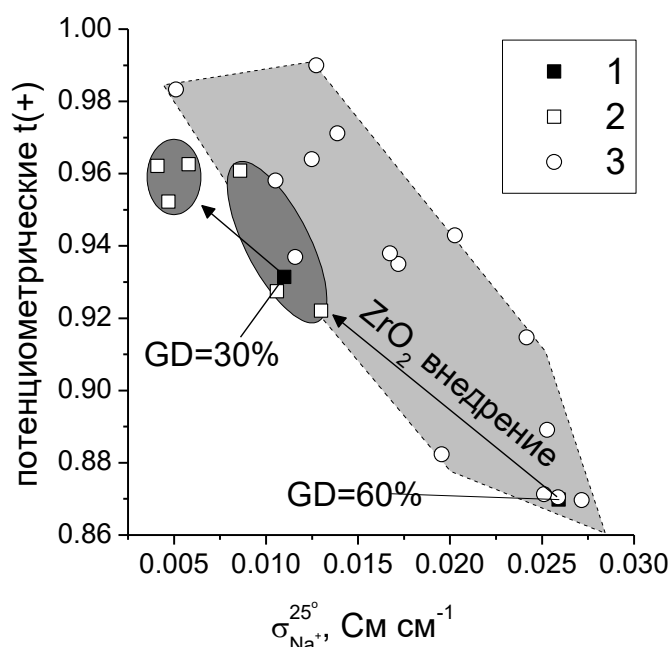


Рисунок 31. Зависимость потенциометрических чисел переноса от ионной проводимости для не модифицированных (1,2) и допированных оксидом циркония мембран (3); 1—исходные мембраны, использованные для синтеза гибридных мембран, 2—гибридные мембраны с оксидом циркония, 3—привитые мембраны с различной степенью прививки и сшивки, полученные в данной работе.

Внедрение наночастиц оксида циркония в матрицу исследуемых мембран приводит к понижению ионной проводимости и росту селективности (Рисунок 31, Таблица 7). Кроме этого, значительно увеличивается концентрация ионогенных

групп во внутрипоровом растворе. Это связано с сужением пор и каналов, которое также уменьшает проводимость мембран и увеличивает селективность. Последнее связано с тем, что при уменьшении размера пор в большей степени падает объем электронейтрального раствора, локализованного в центрах пор, через который осуществляется неселективный перенос коионов.

Механизм уменьшения гидратации мембран внедрением оксида циркония аналогичен хорошо известному подходу ионного сшивания, при котором в состав катионообменных мембран вводят полиоснования образующие цвитерионные солевые мостики [198–200]. Данный подход широко используется для синтеза протонпроводящих мембран.

В случае оксида титана, отличающегося меньшей основностью, связывание функциональных групп оказывается меньшим, как и изменение проводимости и чисел переноса (Таблица 7). Для оксида кремния, напротив, наблюдается увеличение проводимости и уменьшение селективности по сравнению с исходными мембранами (Таблица 7).

Таблица 7. Значения ионной проводимости и чисел переноса исходной мембраны со степенью прививки полистирола 65% и некоторых гибридных мембран на ее основе с содержанием допанта (8–10 %)

	Исходная мембрана	Допант		
		ZrO ₂	TiO ₂	SiO ₂
<i>ИОЕ</i> , ммоль/г	2.1	1.1	1.9	2.1
$\sigma(Na^+)$, мСм см ⁻¹	25.3	10.1	22.3	31.6
<i>t(+)</i> , %	88	95	88	81

В соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор, внедрение наночастиц приводит к расширению пор за счет того, что наночастица занимает часть объема, а осмотическое давление, повышающееся за счет уменьшения объема воды, приводит к повышению объема пор. Этот эффект преобладает в случае допирования мембран оксидом кремния (Рисунок 32). В то же время при внедрении частицы, способной к связыванию функциональных групп мембраны с поверхностью допанта, возникают силы, препятствующие этому расширению.

Совокупность этих явлений приводит к появлению наблюдаемых эффектов при допировании мембран различными оксидами.

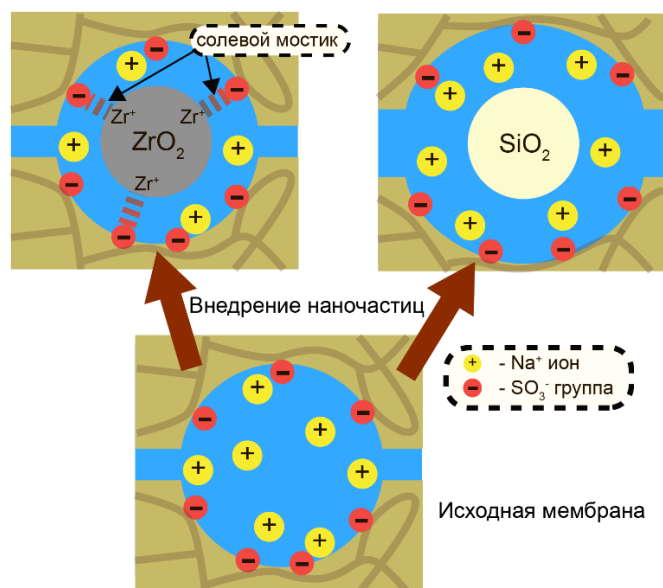


Рисунок 32. Иллюстрация влияния внедрения неорганических наночастиц на структуру системы пор (или ионных кластеров)-каналов для оксидов циркония и кремния.

Полученные результаты важно сравнить с предыдущим исследованием [189], в котором сообщалось об изготовлении ряда гибридных материалов на основе перфторированной гомогенной мембраны Nafion® и тех же оксидов. Оксиды кремния и титана демонстрируют поведение, подобное нашим данным. Введение диоксида кремния приводит к увеличению влагосодержания и проводимости, в то время как оксид титана мало влияет на эти параметры. В случае диоксида циркония наблюдается расхождение. Согласно [189], проводимость, а также влагосодержание мембран с оксидом циркония были заметно выше по сравнению с немодифицированными образцами. Скорее всего, несоответствие связано с дальнейшей обработкой гибридных мембран. Мы предполагаем, что после кипячения в серной кислоте была получена сульфированная форма диоксида циркония. В результате не образовывались солевые мостики между функциональными группами полимера и поверхностью наночастиц. Подобный эффект наблюдался ранее, когда ионообменные мембраны были допированы фосфатом циркония [201] и оксидом циркония с поверхностными фосфатными группами [202].

Можно продемонстрировать обратимость образования солевых мостиков в гибридных мембранах с оксидом циркония. Когда мембрану обрабатывают 1М раствором гидроксида натрия, сульфогруппы, связанные с поверхностью оксида, замещаются гидроксид ионами. После удаления щелочи и повторной промывкой 0.1М раствором NaCl проводимость этих мембран увеличивается вдвое по сравнению с мембранами, не обработанными щелочью (Рисунок 33). Повышенная проводимость таких мембран сохраняется как минимум в течение нескольких дней. После обработки раствором соляной кислоты и промывки 0.1М NaCl ионная проводимость уменьшается до предыдущих значений за счет регенерации солевых мостиков между поверхностью оксида и функциональными группами. Электропроводность мембран со «связанными» группами также остается стабильной. Другими словами, солевые мостики между полимером мембраны и наночастицами допанта могут быть разрушены и восстановлены при необходимости обработкой растворами различной кислотности.

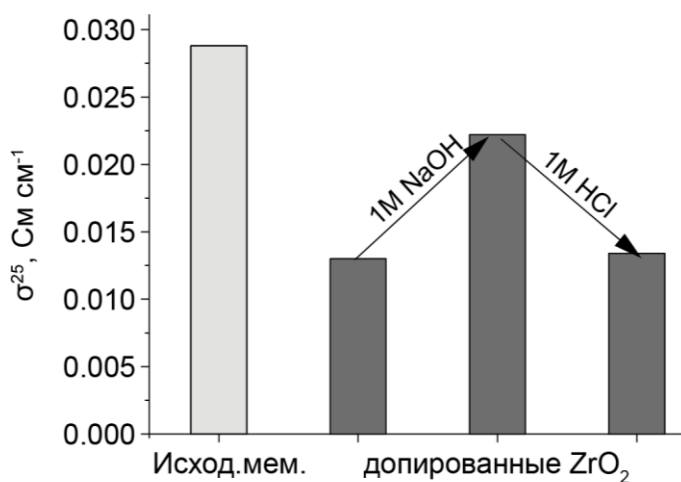


Рисунок 33. Изменение Na⁺- проводимости гибридных мембран с оксидом циркония в 0.5М растворе NaCl после модификации и обработки растворами щелочи и кислоты.

3.4. Привитые КМ на основе ПЭ и сшитого сульфированного полистирола (МСК)

Помимо катионообменных мембран на основе ПМП был исследован ряд сульфосодержащих катионообменных мембран, полученных в группе профессора В.А. Тверского радиационно-химической прививочной полимеризацией стирола

(в том числе с добавлением дивинилбензола) в пленке гамма-облученного полиэтилена. Данные мембраны характеризовали в протонной форме и сравнивали с коммерческой перфторированной мембраной Nafion® 117. Ионообменная ёмкость всех исследованных мембран МСК выше, чем Nafion® 117 и увеличивается с ростом степени прививки ПС (Таблица 8). При близких степенях прививки ИОЕ сшитых мембран ниже, чем для несшитых, что может быть связано с блокировкой части полистирола.

Степень гидратации мембран МСК выше, чем в Nafion® 117 и Neosepta® CMX. Кроме того, при высокой влажности окружающей среды повышение степени сшивки приводит к существенному понижению степени гидратации мембран и их влагосодержания. Этот результат является вполне предсказуемым, поскольку повышение степени сшивки предотвращает расширение матрицы мембраны. С другой стороны, при низкой относительной влажности влагосодержание таких мембран, напротив, оказывается заметно выше. Наиболее вероятно, что сшивка стабилизирует пористую систему мембран, предотвращая как ее существенное расширение, так и сужение.

Таблица 8. Основные характеристики исследуемых мембран МСК

Образец/ Характеристика	Nafion® 117	CMX	МСК- 0-23	МСК- 0-31	МСК- 1.5-27	МСК- 3.5-29	МСК- 3.5-32
Толщина в гидратированном состоянии, мкм	230±8	175±6	147±4	165±4	130±5	120±5	134±4
Степень гидратации по толщине, S_d , %	16	17	26	25	23	22	20
ИОЕ, ммоль/г	0.84	1.78	1.60	1.98	1.73	1.57	1.65
Влагосодержание, RH=95%, %	17.4	29.9	36.3	39.8	25.2	21.4	22.3
$n(H_2O/-SO_3H)$ при RH=95%, %	13.9	9.3	19.8	18.5	10.8	9.6	9.7
Влагосодержание, RH=32%, %	5.2	-	5.5	6.8	6.5	7.3	7.7
$n(H_2O/-SO_3H)$ при RH=32%, %	3.6	-	2.0	2.0	2.2	2.8	2.8

Мембраны представляют собой гомогенные прозрачные плёнки. На СЭМ-изображениях поверхности мембраны МСК-0-23 видны неоднородности на масштабе 1-2 мкм (Рисунок 34 а), которые могут быть как с естественной морфологией полимерной плёнки полиэтилена, так и с привитым полистиролом. Согласно данным микрорентгеновского картирования, ионообменные сульфогруппы распределены по поверхности мембран однородно (Рисунок 34 б,в).

Однако на поперечном сечении мембран наблюдалось увеличение концентрации функциональных групп у поверхности (Рисунок 34 г). Для образцов, содержащих сшивающий агент, градиент распределения меньше. В целом очевидно, что концентрация функциональных групп по всей толщине мембран достаточно высока.

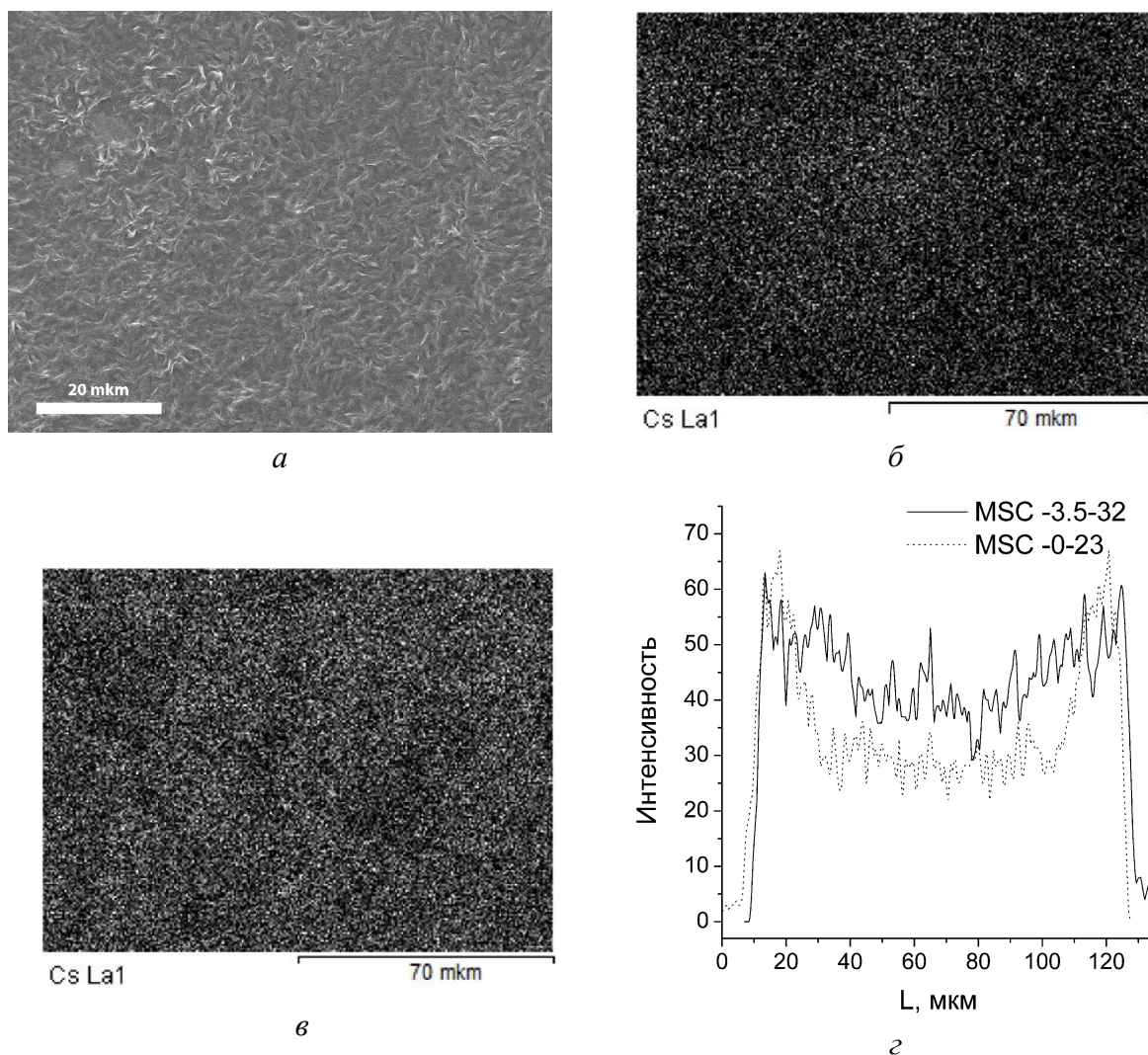


Рисунок 34. СЭМ-микрофотография поверхности мембраны МСК-0-23 (а); EDX-распределение сульфогрупп в цезиевой форме по поверхности (б, в) и толщине (г) мембран МСК-3.5-32 (б) и МСК-0-23 (в).

3.4.1. Исследование состояния воды в МСК методом ИК-спектроскопии

Колебания протонсодержащих группировок $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ в ИК-спектрах мембран МСК находятся в характерных областях валентных $3700\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и деформационных колебаний $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. В высоководных материалах,

находящихся в контакте с жидкой водой, доминируют молекулы воды, образующие динамически разупорядоченную льдоподобную сетку водородных связей. При относительной влажности 95% на одну сульфогруппу приходится около 9 молекул воды, из которых лишь 4 образуют ион H_9O_4^+ . В соответствии с этим полоса деформационных колебаний существенно уширяется и может быть описана в виде суммы двух линий с близкой интенсивностью и максимумами при 1640 и 1705 см^{-1} . При дальнейшем понижении влажности последняя полоса, соответствующая гидратам протона, становится доминирующей, и при влажности 20% полоса деформационных колебаний воды вовсе исчезает.

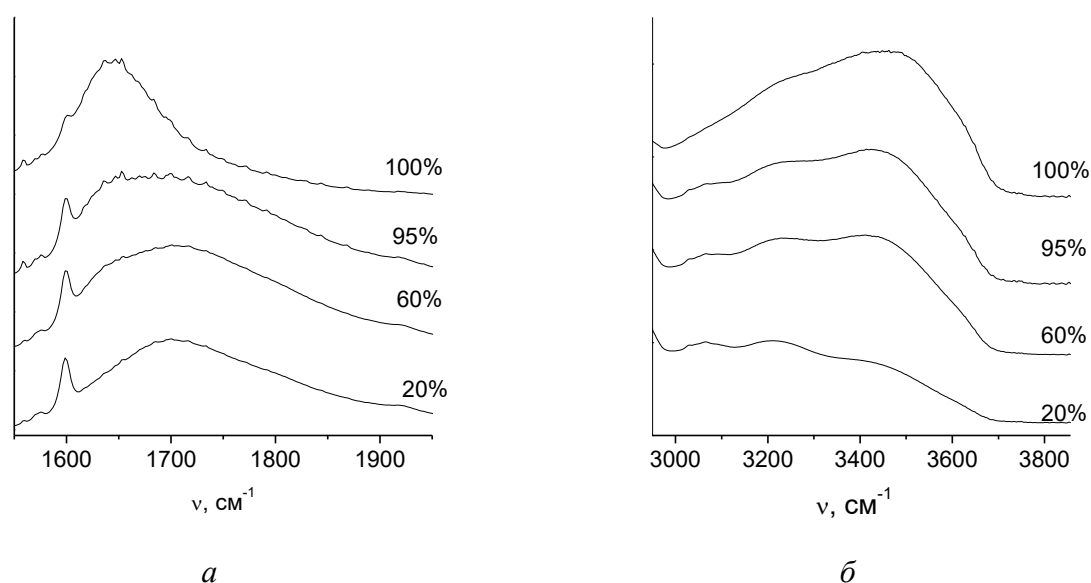


Рисунок 35. ИК спектры мембраны МСК-65, уравновешенной при RH=100% (в контакте с водой), 95%. 60% и 20%, в области деформационных (а) и валентных (б) колебаний воды

Известно, что наибольший вклад в энергию водородной связи дает электростатическое взаимодействие [203]. Поэтому наиболее прочные водородные связи реализуются именно гидратами протона, в которых ионы водорода имеют наибольший положительный заряд. В связи с этим именно для наиболее низководной формы мембраны полосы валентных колебаний смещены в область низких частот и максимумы их проявляются при 3400, 3200 и 3050 см^{-1} (Рисунок 35 б). В описанной системе водородные связи формируются как между молекулами воды внутри группировок $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, так и между молекулами воды и

сульфогруппами, что определяет сложный характер спектра. Наиболее вероятно, что связям типа $\text{HOH}\cdots\text{OH}_2$ и $\text{HOH}\cdots\text{OSO}_2^-$ отвечает максимум при 3400 см^{-1} , поскольку именно эти водородные связи в данном случае являются наиболее слабыми. По мере повышения степени гидратации интенсивность высокочастотной составляющей спектра систематически повышается, и ее максимум смещается в область более высоких частот. Это соответствует постепенному ослаблению водородных связей за счет роста числа молекул воды, составляющих разупорядоченную сетку сравнительно слабых водородных связей. В то же время следует заметить, что усиленная за счет Ферми-резонанса полоса валентных колебаний $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ионов сохраняется с заметной интенсивностью даже в спектрах материала в наиболее гидратированном состоянии.

3.4.2. Протонная проводимость мембран МСК

Проводимость образцов МСК в протонной форме при 100%-ной относительной влажности, измеренная в контакте с водой, возрастает с увеличением степени прививки ПС и с уменьшением количества сшивающего агента (Рисунок 3ба). Изменение проводимости образцов согласуется с данными по ИОЕ и влагосодержанию мембран. Максимальной проводимостью среди всех исследуемых образцов, как в протонной, так и в натриевой формах обладает мембрана МСК-0-31 и ее значение существенно выше, чем у мембраны Nafion® 117. Проводимость всех исследуемых мембран в протонной форме выше, чем в натриевой. Например, для мембраны МСК-0-31 при 25°C и 100%-ной относительной влажности она составляет $8.4 \cdot 10^{-2}$ и $2.7 \cdot 10^{-2}\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$ соответственно. Столь высокая проводимость обусловлена как их значительным влагосодержанием, так и тем, что в отличие от других катионов протоны переносятся по механизму Гротгусса [65,204].

Энергия активации проводимости в протонной форме полученных мембран увеличивается с ростом количества сшивающего агента от 10.5 ± 0.8 для МСК-0-23 до 16.9 ± 0.4 кДж/моль для МСК-3.5-32, приближаясь к таковой для Nafion® 117

(17.6 ± 0.4 кДж/моль). Это коррелирует с понижением влагосодержания данных мембран (Таблица 8).

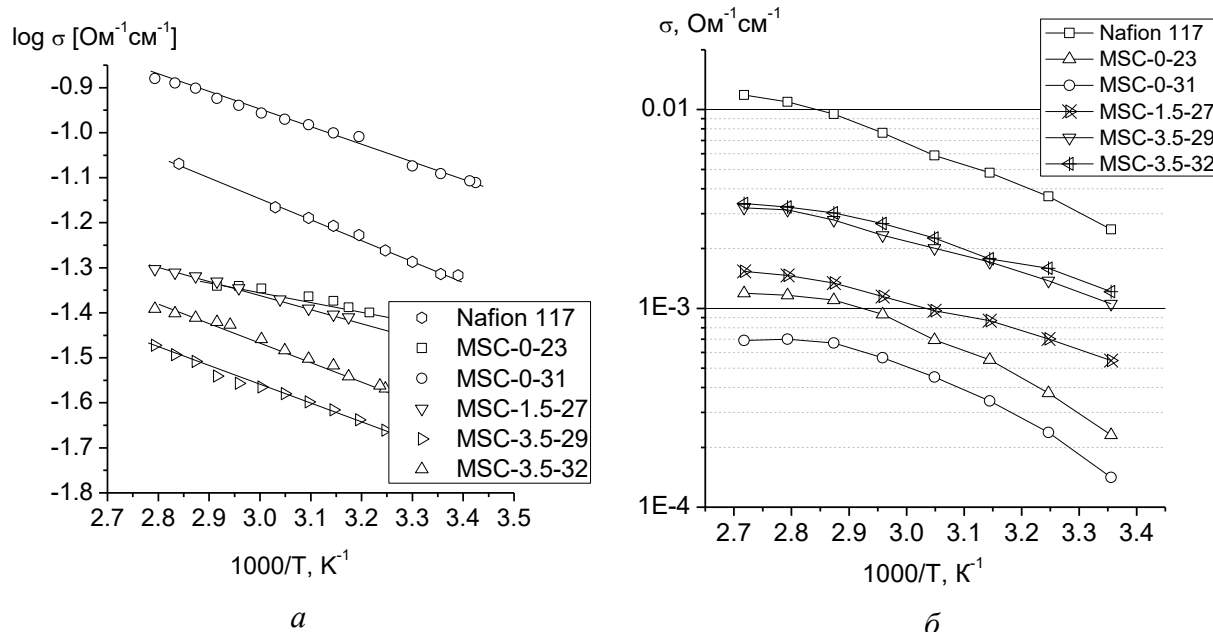


Рисунок 36. Зависимость ионной проводимости мембран МСК и Nafion® 117 в протонной форме от температуры; в контакте с водой (а) и 32% влажности (б).

С уменьшением относительной влажности проводимость мембран в протонной форме сильно понижается (Рисунок 36 б), а значения энергии ее активации возрастают. Следует отметить, что проводимость мембран и их влагосодержание в этом случае повышаются с увеличением количества сшивающего агента. Это не вполне тривиальное явление связано со стабилизацией системы пор в мембране в присутствии сшивающего агента. Максимальное значение проводимости среди полученных мембран имеет образец МСК-3.5-32, однако его проводимость в 2 раза ниже, чем мембраны Nafion® 117 в аналогичных условиях. Вероятно, присутствие сшивающего агента предотвращает уменьшение пор в размерах и исчезновение каналов в мембранах МСК. Для образцов, содержащих сшивающий агент, значения энергии активации проводимости сопоставимы со значениями, характерными для мембраны Nafion® 117 (около 30 кДж/моль), в то время как энергия активации проводимости мембран, не

содержащих сшивающего агента, имеет существенно более высокие значения (57 ± 4 кДж/моль для мембран МСК-0-23 и МСК-0-31).

3.4.3. Селективность мембран МСК

Значения диффузионной проницаемости и чисел переноса катионов для исследуемых мембран представлены в Таблица 9. В отсутствие сшивающего агента селективность мембран МСК сравнительно низка. Числа переноса таких мембран выше, чем для Nafion® 117. С ростом степени прививки ПС величина диффузионной проницаемости несколько повышается, однако числа переноса меняются слабо. При этом селективность переноса и диффузионная проницаемость мембран, содержащих 3.5% сшивающего агента, оказывается сопоставимой с мембраной СМХ, являющейся, пожалуй, лучшей по этому показателю.

Таблица 9. Диффузионная проницаемость 0.1М раствора HCl в воду через исследуемые мембраны МСК и потенциометрические числа переноса катионов.

Образец	Nafion® 117	СМХ	МСК- 0-23	МСК- 0-31	МСК- 1.5-27	МСК- 3.5-29	МСК- 3.5-32
$P \cdot 10^7$ (0.1М HCl), см ² /сек	2.52	0.82	3.93	6.51	0.86	0.72	0.73
$t(+)$ (в растворе NaCl), %	95.1	99.5	88.0	86.0	97.8	98.4	98.4

Транспорт катионов и анионов в катионообменных мембранах осуществляется по разным маршрутам. Катионы преимущественно локализованы в тонком дебаевском слое около стенок пор, имеющих отрицательный заряд за счет диссоциации функциональных групп. В то же время анионы исключаются из этой области и их перенос возможен через «свободный» раствор, локализованный в центре пор. Поэтому скорость переноса анионов определяется объемом этого свободного раствора. Чем он выше, тем больше диффузионная проницаемость и тем ниже число переноса катионов [128,205]. С уменьшением влагосодержания и объема свободного раствора селективность переноса катионов в исследуемых мембранах растет. Таким образом, с увеличением степени сшивки в мембранах МСК увеличивается селективность переноса катионов, которая превышает таковую для мембраны Nafion® 117 и сопоставима с Neosepta® СМХ.

3.4.4. Взаимосвязь состояния воды и протонной проводимости в мембранах МСК

Для определения влияния состояния воды на протонную проводимость ионообменных мембран МСК было проведено исследование мембраны МСК-65 методами мембранной кондуктометрии и калориметрии. По данным низкотемпературной калориметрии (-100 до 50°C) для материалов, находящихся в высокогидратированном состоянии, наблюдается эндотермический переход с максимумом при 2°C (Рисунок 37 а). Он обусловлен плавлением молекул воды, находящихся в порах мембраны и удаленных от их стенок, вдоль которых локализована подавляющая часть протонов. Это так называемый электронейтральный раствор, представляющий собой слабосвязанную воду, локализованную вблизи центра пор и практически не содержащую протонов. Величина этого эндоэффекта составляет 99 Дж/г. Исходя из этого, можно оценить количество этой слабосвязанной воды как ~ 20 молекул на сульфогруппу.

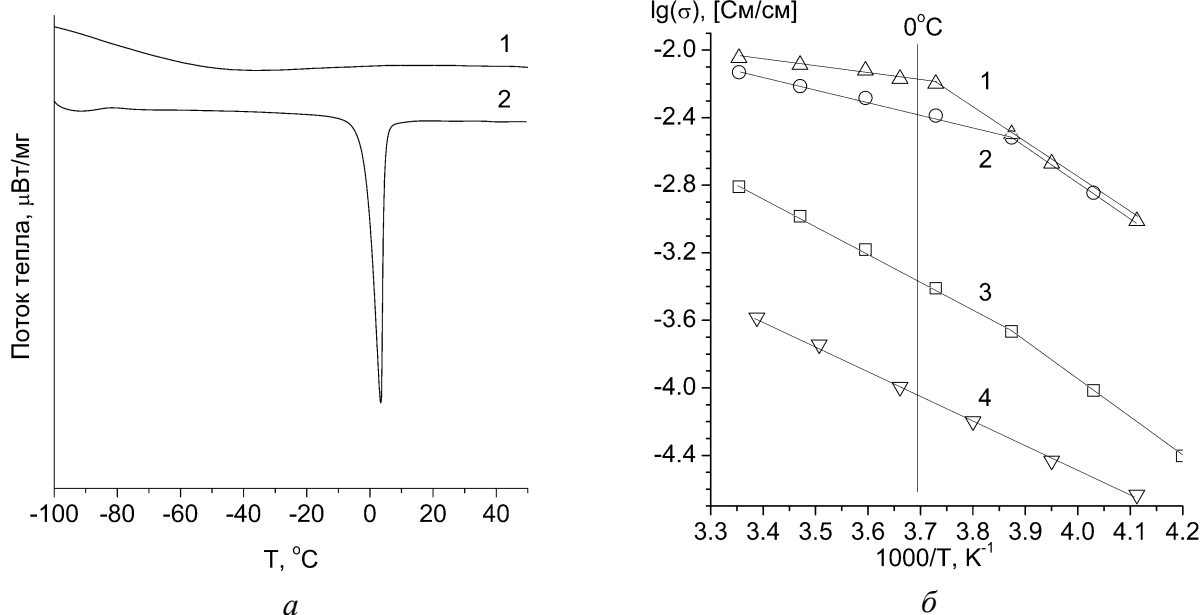


Рисунок 37. *а*–данные калориметрии для мембраны МСК-65, уравновешенной при относительной влажности 100% (1) и 30% (2); *б*– зависимость проводимости МСК-65 от температуры для различных влажностей: 1–100%, 2–95%, 3–75%, 4–60%.

Ионная проводимость мембран характеризует подвижность протонсодержащих группировок в них и напрямую взаимосвязана с состоянием молекул воды, описанным по данным калориметрии и ИК спектроскопии. В связи с этим представляется целесообразным сопоставить приведенные выше данные с температурными зависимостями проводимости вблизи 0°C (Рисунок 37б). В соответствии с теорией протонной проводимости данный процесс является активационным и ионная проводимость растет с повышением температуры [65,204,206]. Однако для высокогидратированного образца данная зависимость, построенная в координатах уравнения Аррениуса, является нелинейной и претерпевает излом при температуре около 0°C . Энергия активации понижается от 41 кДж/моль в низкотемпературной до 7.5 кДж/моль в высокотемпературной области. В соответствии с данными калориметрии это связано с переходом основной части воды в высокоподвижное состояние. Несмотря на то, что по данным ДСК данное превращение соответствует фазовому переходу первого рода, величина проводимости изменяется непрерывно, скачкообразно изменяется лишь энергия ее активации. Вблизи 0°C в мембране, уравновешенной с чистой водой,

замерзает практически чистая вода, локализованная в центре поры, не содержащая ионов функциональных групп. Следовательно, число носителей электричества при этом не меняется. В дальнейшем происходит постепенное вымораживание раствора, содержащего носители, что приводит как к изменению их концентрации, так и подвижности, дающих дополнительный вклад в энергию активации проводимости в области низких температур.

3.4.5. Подвижность ионов и воды Li^+ , Na^+ , Cs^+ в мембранах МСК исследованная методами ЯМР

Спектры ЯМР ^1H , ^7Li , ^{23}Na и ^{133}Cs мембран МСК в соответствующих ионных формах представляют собой узкие линии (Рисунок 38). Малая ширина линий (не более 1 кГц) свидетельствует о высокой подвижности воды и ионов в мембранах. Спектр ЯМР ^1H мембраны МСК в водородной форме представлен двумя синглетными линиями. Линия с наибольшей интенсивностью принадлежит протонам молекул воды и гидратированным катионам H^+ (в кислой ионной форме мембраны). Низкоинтенсивный сигнал при 2–3 мд, скорее всего, принадлежит подвижным фрагментам полиэтиленовой матрицы.

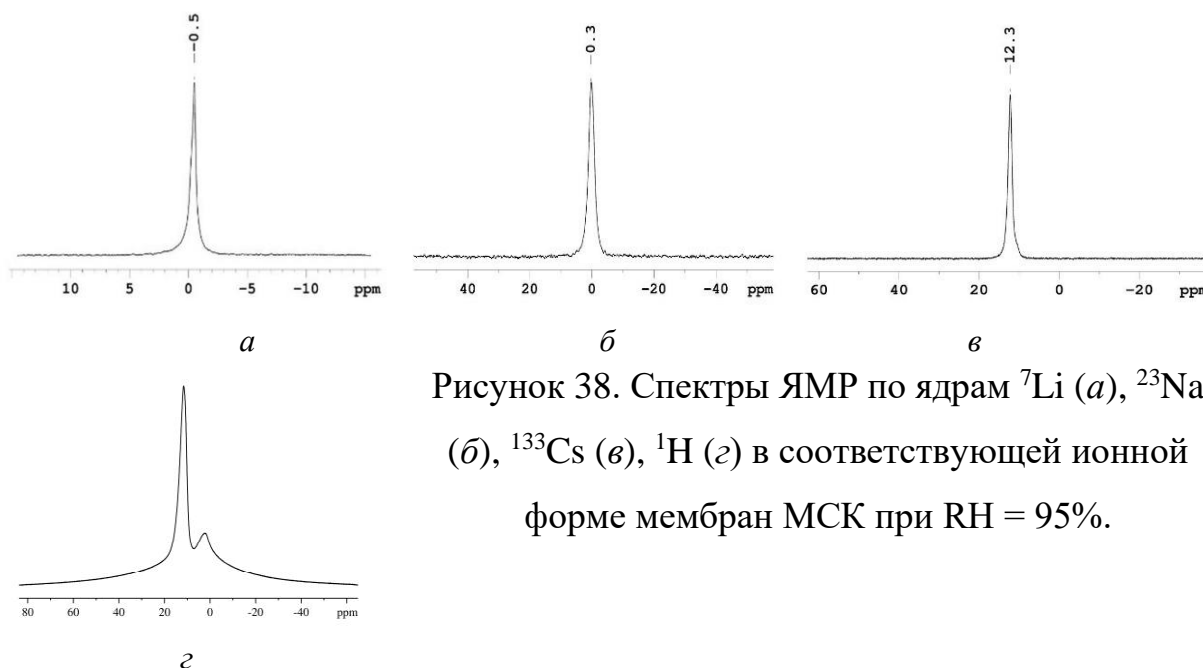


Рисунок 38. Спектры ЯМР по ядрам ^7Li (а), ^{23}Na (б), ^{133}Cs (в), ^1H (г) в соответствующей ионной форме мембран МСК при $\text{RH} = 95\%$.

Молекулы воды в мембранах МСК распределены неравномерно. Затухание спинового эха (диффузионное затухание) ядер ^1H представляет собой сумму трех экспоненциальных компонент (Рисунок 39).

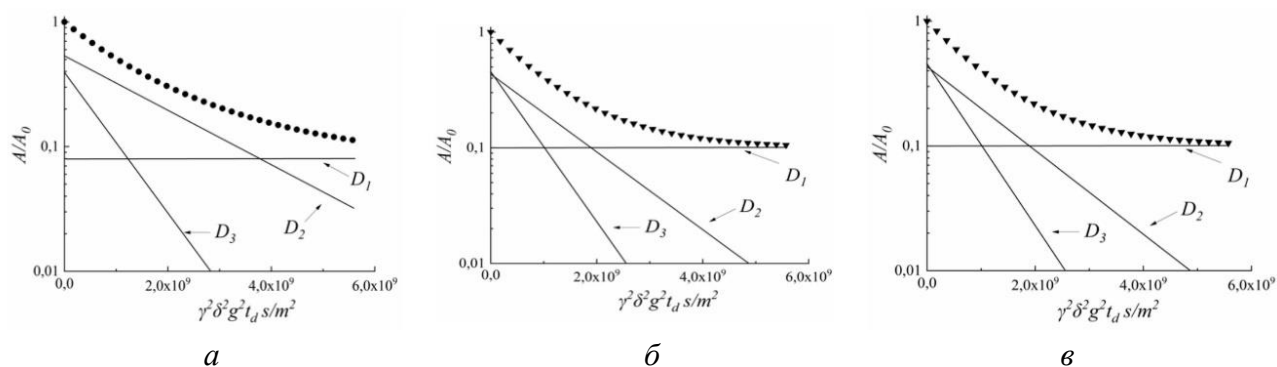


Рисунок 39. Затухание спинового эха ядер молекулы воды ^1H в мембране МСК в ионной форме: Li^+ (а), Na^+ (б) и Cs^+ (в); $\text{RH} = 95\%$, $T = 293 \text{ K}$. Точки – экспериментальные кривые; прямые – разложение на компоненты с коэффициентами диффузии D_1 , D_2 , D_3 . Далее следуют величины коэффициентов диффузии D_1 , D_2 , D_3 и их вклады p_1 , p_2 и p_3 . Для Li^+ -формы $D_1=(2.4\pm 0.5) \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_2=(5.0\pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_3=(1.3\pm 0.5) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $p_1=(0.08\pm 0.01)$, $p_2=(0.53\pm 0.05)$, $p_3=(0.39\pm 0.05)$ соответственно. Для ионной формы Na^+ -формы $(4.5\pm 0.5) \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, $(7.8\pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $(1.5\pm 0.5) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и (0.1 ± 0.015) , (0.44 ± 0.05) , (0.46 ± 0.05) соответственно. Для ионной формы Cs^+ -формы $(3.4\pm 0.3) \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, $(1.1\pm 0.2) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $(1.7\pm 0.2) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, и (0.13 ± 0.1) , (0.49 ± 0.05) , (0.38 ± 0.04) соответственно.

Компонента с наименьшим коэффициентом диффузии D_1 $(2.4\text{--}4.5) \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ принадлежит сигналу при 2–3 мд. Можно предположить, что этот сигнал связан с низкой молекулярной массой фрагментов полиэтилена, возникающих при γ -облучении. Коэффициенты диффузии D_2 и D_3 $(10^{-10}\text{--}10^{-9} \text{ м}^2/\text{с})$ типичны для молекул воды (или гидратированного катиона H^+ в кислотно-ионной форме мембраны МСК). Наличие молекул воды с различной трансляционной подвижностью свидетельствует о неоднородности мембраны. Коэффициент диффузии D_3 практически не зависит от типа катиона и составляет $(1.3\text{--}1.7) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, что близко к коэффициенту диффузии объемной воды $(2.4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с})$. Эти молекулы воды достаточно далеки от катионов и, вероятно, относятся к так называемому «незаряженному раствору» в широких порах мембраны.

Мы полагаем, что трансляционная подвижность молекул воды, находящихся в координационных сферах гидратированных катионов, характеризуется

коэффициентом диффузии D_2 . Значение D_2 монотонно уменьшается от Cs к Li, что совпадает с рядом уменьшения кристаллических ионных радиусов и рядом увеличения энергии Гиббса гидратации этих катионов в водных растворах (Таблица 10). По всей видимости это связано с тем, что в мембранах МСК противоионы с меньшим ионным радиусом сильнее поляризуют и структурируют молекулы воды в своей гидратной оболочке, что и приводит к их меньшей подвижности. Это явление хорошо известно для водных растворов электролитов [207,208].

Таблица 10. Значения ионных радиусов и энергий Гиббса гидратации Li^+ , Na^+ и Cs^+ , а также значения чисел гидратации для мембраны МСК в форме этих катионов при 95%.

Катион	Li^+	Na^+	Cs^+
Кристаллический ионный радиус, Å [209]	0.69	1.02	1.67
Гидродинамический ионный радиус, Å [210]	2.38	1.84	1.19
$-\Delta G(\text{гидратации}), \text{кДж/моль}$ [211]	475	365	250
Коэффициент диффузии в воде $\cdot 10^9, \text{м}^2/\text{с}$ [4]	1.03	1.33	2.1
Числа гидратации мембран МСК (λ)	13.8	10.3	8.1

Диффузионное затухание по ядрам $^7\text{Li}^+$, $^{23}\text{Na}^+$, и $^{133}\text{Cs}^+$ описывается удовлетворительно одной экспонентой. Рассчитанные из данных ЯМР коэффициенты диффузии лития и натрия в мембране МСК при комнатной температуре близки и составляют $5.6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, для катиона цезия значительно выше и составляет $9.4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Величины коэффициентов диффузии в мембранах приблизительно в два раза ниже, чем соответствующие значения коэффициентов в бесконечно разбавленных растворах (Таблица 10).

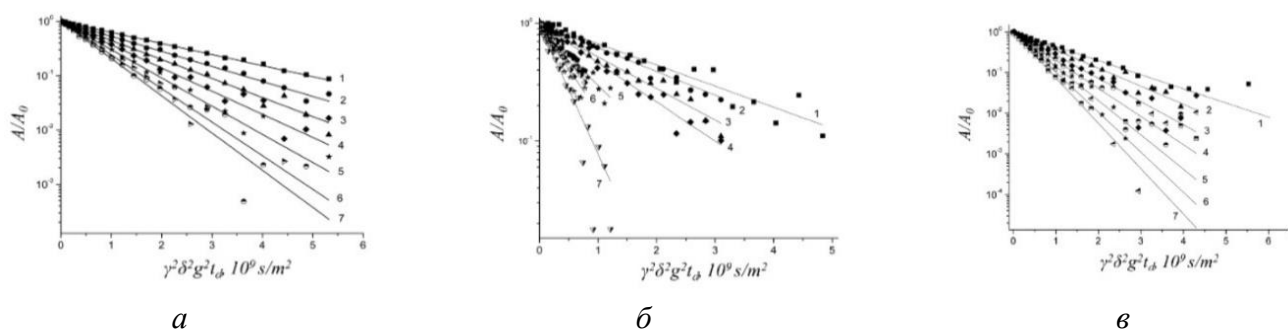


Рисунок 40. Диффузионное затухание сигналов ЯМР ядер ${}^7\text{Li}$ (а), ${}^{23}\text{Na}$ (б), ${}^{133}\text{Cs}$ (в) в соответствующей ионной форме мембраны МСК при $\text{RH} = 95\%$ и различных температурах 1– 20°C , 2– 30°C , 3– 40°C , 4– 50°C , 5– 60°C , 6– 70°C , 7– 80°C .

Чтобы сравнить данные ЯМР и кондуктометрии, из коэффициентов диффузии, полученных методом ЯМР, были рассчитаны значения ионной проводимости с помощью известного уравнения Нернста-Эйнштейна. Зависимость полученных значений ионной проводимости от температуры имеют типичный вид (Рисунок 40). Экспериментальные значения ионной проводимости мембран МСК возрастают в последовательности $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$. Следует отметить, что коэффициенты диффузии катионов лития, натрия и цезия в водных растворах изменяются аналогичным образом (Таблица 10).

Расчетные и экспериментальные кривые проводимости аналогичны. Однако расчетные значения проводимости на один-два порядка больше, чем экспериментальные. Эта разница кажется понятной. Ионный транспорт в мембранах осуществляется через систему каналов и пор, заполненных молекулами воды и ионогенными группами. Так, например, согласно известной модели Гирке, при высокой влажности размер пор в перфторированных мембранах составляет 4–5 нм. При этом диаметр соединяющих их каналов намного меньше и составляет около 2 нм [212,213]. Предполагается, что ионная проводимость ограничена переносом ионов по узким каналам, которые обычно называют «бутылочным горлышком». Можно предположить, что измеренный методом ЯМР коэффициент диффузии, в первую очередь, связан с высокоподвижными ионами,

локализованными в порах, в то время как ионная проводимость характеризует движение ионов через поры и узкие каналы.

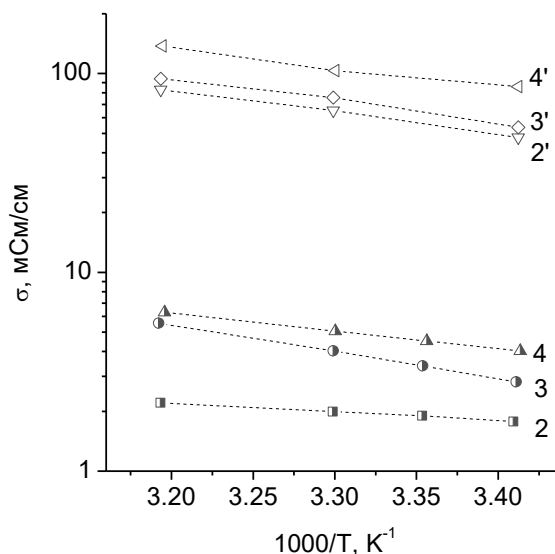


Рисунок 41. Температурные зависимости экспериментальной (2–4) и расчетной (2'–4') ионной проводимости мембран МСК в Li⁺ (2) и (2'), Na⁺ (3) и (3') и Cs⁺ (4) и (4') ионных формах при относительной влажности 95%

3.5. Применение привитых КМ на основе ПМП в топливном элементе

Для тестирования в топливных элементах были синтезированы два типа катионообменных мембран GCM («GCM-I» и «GCM-II») из сополимеров со степенью прививки/сшивки 112%/2.5%, и 47%/10%, соответственно. Полученные привитые мембраны представляют собой прозрачные, почти бесцветные пленки.

3.5.1. Структурные и транспортные свойства мембран GCM-I и GCM-II

Толщина мембран естественно увеличивается со степенью прививки (Таблица 11). При этом ионообменная емкость мембраны GCM-I в сухом состоянии в полтора раза выше, чем у мембраны GCM-II. В то же время оба значения емкости значительно превышают таковую для мембран Nafion®. Это различие в основном связано с тем, что, в отличие от GCM, мембраны Nafion® перфторированы. Их эквивалентная масса в основном определяется массой атомов фтора, которая намного превышает массу атомов водорода, составляющих GCM.

Таблица 11. ИОЕ и толщина исследуемых мембран.

Мембрана	<i>ИОЕ</i> , ммоль/г (сухой мембраны)	<i>l</i> , мкм (сухой мембраны)
GCM-I	2.9±0.1	69±1
GCM-II	1.91±0.06	54±1
Nafion® 212	0.93±0.03	54±1

Мембраны гидратируются во влажной атмосфере. С увеличением ионообменной емкости поглощение воды мембраной GCM значительно увеличивается (Таблица 12). Интересно отметить, что поглощение воды GCM-I при влажности 95% всего на 16% выше, чем у Nafion® 212, с трехкратным превосходством мембран Nafion® 212 по ионообменной емкости. Это связано как с достаточно высокой степенью сшивки, так и с особенностями структуры. В то же время, в отличие от Nafion®, мембраны GCM характеризуются анизотропией гидратации. Прирост в размере области оказывается намного больше, чем в толщине. При относительной влажности 32% нет никаких изменений толщины мембраны GCM в пределах погрешности. Анизотропия определяется тем, что, согласно данным [214], полимеризация полистирола происходит преимущественно в каналах, пересекающих мембраны по толщине. В этом случае толщина мембран определяется в основном толщиной полиметилпентена и мало изменяется при гидратации.

Таблица 12. Ионная проводимость, влагосодержание и изменение размеров при гидратации исследуемых мембран; $\Delta S/S_0$, % и $\Delta l/l_0$, % – увеличение площади и толщины при гидратации.

RH=95%	$\sigma(H^+)$, мСм/см	λ (H ₂ O/-SO ₃ H)	$\Delta S/S_0$, %	$\Delta l/l_0$, %
GCM-1	21±1	14.2±0.4	51±2	9±3
GCM-2	3.5±0.2	7.9±0.6	21±2	2±2
Nafion® 212	10.1±0.5	12.2±0.7	24±2	11±3
RH=32%	$\sigma(H^+)$, мСм/см	λ (H ₂ O/-SO ₃ H)	$\Delta S/S_0$, %	$\Delta l/l_0$, %
GCM-1	0.95±0.05	1.9±0.2	7±2	0±2
GCM-2	0.23±0.01	1.3±0.2	4±2	0±2
Nafion® 212	0.41±0.02	1.3±0.2	4±2	2±2

В то же время значительно более высокая ионообменная ёмкость и немного большее влагосодержание приводят к высокой проводимости GCM-I при влажности 95%, что в два раза выше, чем у Nafion® 212. Электропроводность

GCM-II, напротив, оказывается в три раза меньше, чем для Nafion® 212, несмотря на более высокую ИОЕ, что, очевидно, связано с меньшим влагосодержанием. С другой стороны, согласно [175], ионная проводимость перфторированных мембран Aquivion® с ионообменной емкостью 1.35 ммоль/г значительно выше, чем у GCM-I. Это указывает на то, что более благоприятные условия для переноса протона создаются в мембранах из перфторированных полисульфокислот (PFSA). Обычно такое превосходство PFSA-мембран над мембранами на основе углеводородных полимеров объясняют высокой эластичностью полимерной цепи PFSA, которая обеспечивает формирование более благоприятной структуры пор и каналов [12].

При относительной влажности 32% значения проводимости всех мембран значительно снижаются из-за снижения влагосодержания. Следует отметить, что снижение проводимости мембран GCM оказывается несколько меньше, чем в случае Nafion® 212. По-видимому, причиной этого является высокая концентрация функциональных групп $-SO_3H$ в мембранах GCM. В случае низкого поглощения воды эти группы также могут принимать участие в процессе переноса протона.

Удивительным для нас оказалось то, что проницаемость водорода для всех исследованных мембран довольно близка (Таблица 13). Это, по-видимому, можно считать свидетельством достаточно высокого совершенства структуры привитых мембран, выражающегося в отсутствии неоднородностей и крупных пор.

Следует отметить, что в мембранах, используемых для разделения газов, сшивка может приводить к увеличению газопроницаемости, поскольку препятствует образованию плотной упаковки полимерных цепей [215]. Иная ситуация в случае ионообменных мембран. Их пористая структура формируется за счет сорбции молекул воды кластерами функциональных групп в мембране. Следовательно, можно ожидать, что их газопроницаемость снизится, поскольку сшивание предотвращает значительное расширение системы пор и каналов [205]. С этой точки зрения удивительным кажется несколько более высокая проницаемость GCM-II, характеризующаяся значительно более высокой степенью сшивки и более низким содержанием сульфированного полистирола. Но в привитых мембранах газы могут переноситься одновременно через основную и

привитую полимерные фазы [216–218]. Следовательно, несколько более высокая газопроницаемость GCM-II может быть только потому, что перенос газа в GCM мембранах в значительной степени определяется высокопроницаемым основным полиметилпентеном [219]. Для мембраны GCM-II доля ПМП заметно выше, чем в GCM-I, и поэтому проницаемость выше, несмотря на значительно меньшее влагосодержание.

Таблица 13. Газопроницаемость по водороду $P(H_2)$ исследованных мембран.

Мембрана	GCM-I	GCM-II	Nafion® 212
$10^7 \cdot P(H_2), \text{см}^2 \text{с}^{-1}$	2.06±0.02	2.29±0.06	2.14±0.02

3.5.2. Характеристики топливного элемента с мембранами GCM

Согласно данным импедансной спектроскопии МЭБ при напряжении холостого хода (Рисунок 42 а) соотношение значений сопротивления мембран согласуется с независимыми измерениями проводимости мембран. Следующие два полукруга можно отнести к сопротивлению границы мембрана/электрод и сопротивлению реакции Фарадея.

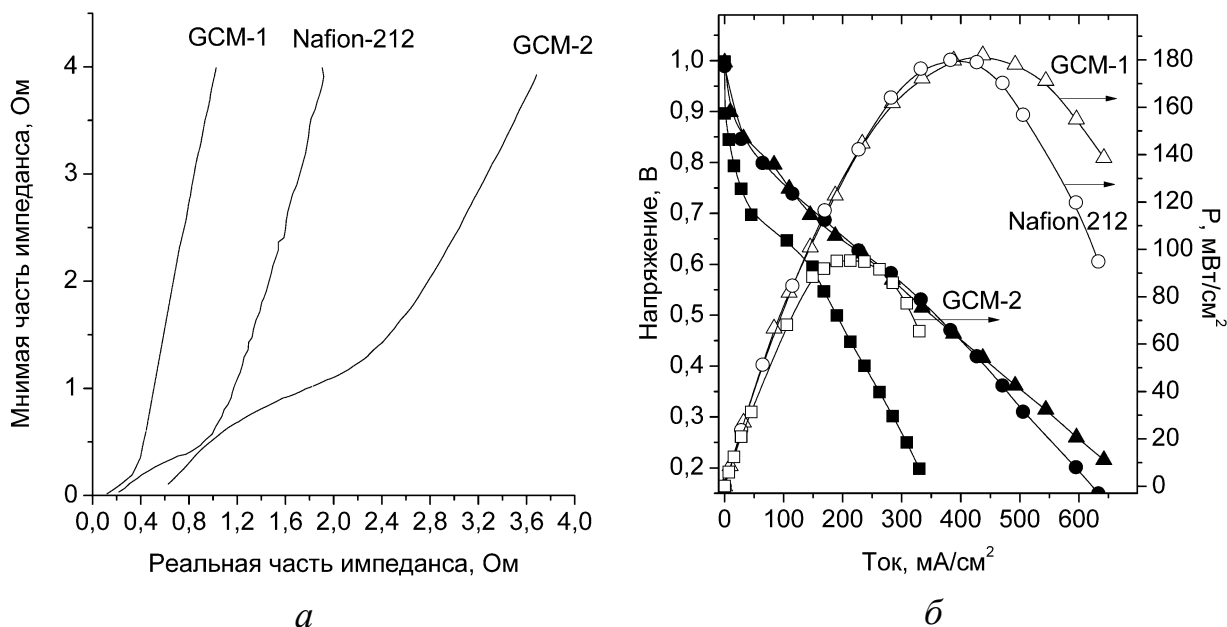


Рисунок 42. *а*–спектры импеданса МЭБ на основе исследуемых мембран при напряжении холостого хода, водородно-воздушная атмосфера, 100% увлажнение, 28°С; *б*– вольт-амперные характеристики и мощность МЭБ на основе исследуемых мембран.

Максимальная мощность МЭБ на основе мембраны GCM-I оказывается значительно выше, чем у GCM-II (Рисунок 42). При этом, несмотря на более высокую проводимость и более низкую газопроницаемость, МЭБ на основе GCM-I имеет небольшое преимущество перед Nafion® 212. Можно только отметить, что его максимальная мощность оказывается немного выше и смещается в область высоких токов. Причина этого, скорее всего, в неоптимальном контакте с каталитическим электродом, в состав которого входит тот же Nafion®. Это дает некоторые преимущества МЭБ на основе Nafion® 212 в диапазоне токов 150–350 mA/cm², где значительную роль играют поляризационные эффекты на границах раздела. При больших токовых нагрузках доля омических потерь на мембране становится заметной, а проводимость мембраны играет более критическую роль, что приводит к преимуществу МЭБ на основе GCM-I. Таким образом, привитые мембраны имеют близкую эффективность в процессе работы топливного элемента, при том, что их производство значительно дешевле производства перфторированных Nafion® 212.

3.6. Оценка эффективности привитых ИОМ на основе ПМП в генерации электроэнергии методом обратного электродиализа (RED)

Для оценки эффективности привитых мембран в процессе обратного электродиализа были синтезированы две пары катионо- и анионообменных мембран «GCM-I/GAM-I» и «GCM-II/GAM-II» из привитого сополимера с различными степенями прививки/сшивки 112%/2.5%, и 47%/10%, соответственно.

3.6.1. Характеристики исследуемых мембран

Так как привитые мембраны первого типа были получены из сополимера с большим содержанием полистирола и меньшей степенью сшивки, они ожидаемо имеют большее влагосодержание и ионообменную ёмкость (Таблица 14). Это приводит к их большей проводимости (20.5 мСм см^{-1} в 0.5 М NaCl при 25°C) и меньшей селективности, выраженной в меньших значениях потенциометрических чисел переноса и больших значениях диффузионной проницаемости хлорида натрия GCM/GAM-I по сравнению с GCM/GAM-II.

Относительно коммерческих материалов привитые мембраны первого типа обладают значительно большей удельной проводимостью, а учитывая их небольшую толщину, омические потери на таких материалах должны быть заметно меньше. Мембраны второго типа имеют более низкую удельную проводимость, которая помимо меньшего влагосодержания и ионообменной ёмкости GCM-II определяется низкой концентрацией функциональных групп в их центре. В то же время из-за небольшой толщины они уступают в поверхностном сопротивлении лишь мембранам Fuji SEM-I. В свою очередь привитые мембраны второго типа обладают самой высокой селективностью из-за высоких значений концентрации функциональных групп во внутривязанном растворе, обеспечивающих наиболее эффективное вытеснение катионов согласно эффекту Доннана [51]. Таким образом по соотношению проводимости и селективности привитые мембраны выгодно отличаются от коммерческих.

Таблица 14. Базовые характеристики исследуемых ионообменных мембран.

Мембрана	l , мкм	ИОЕ, ммоль/г	ω_{H_2O} **, %	C_{fix} , моль кг ⁻¹	t , %	P_{NaCl} , см ² с ⁻¹	σ , См см ⁻¹	R , Ω см ²
GCM-I	80	2.70	39.6	4.1	88.2	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$2.05 \cdot 10^{-2}$	0.39
GCM-II	56	1.83	15.8	9.8	96.1	$7.6 \cdot 10^{-9}$	$2.41 \cdot 10^{-3}$	2.33
<i>Fuji CEM-I</i>	127	2.01	35.0	3.7	93.0	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$7.36 \cdot 10^{-3}$	1.73
<i>Fuji CEM-II</i>	175	1.57	27.1	4.2	95.4	$1.3 \cdot 10^{-8}$	$2.76 \cdot 10^{-3}$	6.34
<i>RALEX CM</i>	670	2.40	39.5	3.7	91.4	$6.4 \cdot 10^{-8}$	$6.37 \cdot 10^{-3}$	10.5
GAM-I	77	2.15	24.2	6.7	92.9	$6.1 \cdot 10^{-8}$	$1.21 \cdot 10^{-2}$	0.64
GAM-II	62	1.71	17.6	8.0	95.2	$6.1 \cdot 10^{-9}$	$5.67 \cdot 10^{-3}$	1.09
<i>Fuji AEM-I</i>	103	2.06	35.1	3.8	92.6	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$9.45 \cdot 10^{-3}$	1.09
<i>Fuji AEM-II</i>	155	1.47	24.7	4.5	92.9	$2.4 \cdot 10^{-8}$	$3.47 \cdot 10^{-3}$	4.47
<i>RALEX AM</i>	550	2.14	37.4	3.6	92.6	$5.3 \cdot 10^{-8}$	$6.15 \cdot 10^{-3}$	8.95

* σ , R в 0.5M NaCl, P_{NaCl} для 0.5M NaCl, t для 0.1/0.5M NaCl, ω_{H_2O} в дистиллированной воде

3.6.2. Расчёт характеристик мембранных модулей в процессе обратного электролиза

Расчёт по формуле (25) максимальных значений мощности МЭБ для концентраций электролитов 0.1M/1M NaCl показывает, что мембраны GCM-I/GAM-I обеспечивают наибольшую мощность RED, достигающую 1.5 Вт м^{-2} , значения которой превышают на 7% Fuji CEM-I/AEM-I (Таблица 15). В целом значительно меньшую мощность МЭБ обеспечивает высокое ионное сопротивление, что согласуется с литературными данными. Таким образом, привитые мембраны перспективны в процессе обратного электролиза.

Таблица 15. Значения рассчитанных характеристик МЭБ в процессе обратного электролиза

Мембраны	сопротивление МЭБ	мощность МЭБ	P_{net}^{max} , Вт/м ²
GCM-I/GAM-I	13.6	82.8	1.5
GCM-II/GAM-II	16.0	90.8	1.4
<i>Fuji CEM-I/AEM-I</i>	15.3	86.3	1.4
<i>Fuji CEM-II/AEM-II</i>	23.4	90.7	1.0
<i>RALEX CM/AM</i>	32.0	88.3	0.69

4. Выводы

1. Разработаны новые подходы к синтезу и модификации привитых ионпроводящих мембран на основе функционализированного полистирола, привитого методом радиационно-индуцируемой прививочной полимеризации на плёнки из полиметилпентена и полиэтилена, установлен ряд закономерностей «состав – структура – свойство» для исследуемых привитых мембран.
2. Разработан новый метод синтеза радиационно-привитого сополимера полиметилпентена и полистирола с УФ-активацией. Показано, что на скорость и максимальную степень прививки полистирола влияют: время синтеза, доза УФ-облучения, количество добавленного сшивающего агента, концентрация полистирола в реакционной смеси и степень кристалличности исходного полимера.
3. Получена серия привитых катионообменных мембран на основе сополимера полиметилпентена и полистирола, имеющих ионную проводимость и селективность на уровне лучших гомогенных мембран. Показано, что чем выше степень прививки и чем ниже степень сшивки, тем выше ионная проводимость и ниже селективность мембран. Наблюдаемая закономерность преимущественно связана с влиянием состава мембран на их степень гидратации и ионообменную ёмкость.
4. Методом *in situ* получены гибридные мембраны на основе ряда привитых катионообменных материалов и неорганических оксидов кремния, титана, циркония. Показано что внедрение неорганических оксидов разной природы является эффективным способом контроля влагосодержания, проводимости и селективности ионообменных мембран.
5. Проведено сравнительное исследование мембран на основе привитого сульфированного ПС и УФ-облучённого ПМП с Nafion® в мембранно-электродных блоках водородно-воздушных топливных элементов. Показано, что мембранно-электродные блоки на основе мембран GCM не уступают таковым на основе Nafion® при испытании в системе, не оптимизированной для

последней. Это свидетельствует о перспективности разработки привитых мембран с более стабильной матрицей для водородной энергетики.

5. Список используемых источников

1. Apel P.Y. et al. Prospects of Membrane Science Development // *Membr. Membr. Technol.* 2019. Vol. 1, № 2. P. 45–63.
2. Jang J. et al. Developments and future prospects of reverse electrodialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes // *Desalination*. 2020. Vol. 491. P. 114540.
3. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V. Membrane materials for energy production and storage // *Pure Appl. Chem.* 2020. Vol. 92, № 7. P. 1147–1157.
4. Luo T., Abdu S., Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: A review // *J. Memb. Sci.* 2018. Vol. 555. P. 429–454.
5. Willson T.R. et al. Radiation-grafted cation-exchange membranes: an initial ex situ feasibility study into their potential use in reverse electrodialysis // *Sustain. Energy Fuels*. 2019. Vol. 3, № 7. P. 1682–1692.
6. Nasef M.M., Güven O. Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions // *Prog. Polym. Sci.* 2012. Vol. 37, № 12. P. 1597–1656.
7. Nasef M.M., Hegazy E.S.A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films // *Prog. Polym. Sci.* 2004. Vol. 29, № 6. P. 499–561.
8. Sata T. *Ion Exchange Membranes - Preparation, Characterization, Modification and Application*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2004. 314 p.
9. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. The morphology in Nafion® perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981. Vol. 19, № 11. P. 1687–1704.
10. Komarov P. V, Khalatur P.G., Khokhlov A.R. Large-scale atomistic and quantum-mechanical simulations of a Nafion membrane: Morphology, proton solvation and charge transport. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2013. Vol. 4. P. 567–587.
11. Marx S.L., Caulfield D.F., Cooper S.L. Morphology of Inomers // *Macromolecules*. 1973. Vol. 6, № 3. P. 344–353.
12. Yang B., Manthiram A. Comparison of the small angle X-ray scattering study of sulfonated poly(etheretherketone) and Nafion membranes for direct methanol fuel cells // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 153, № 1. P. 29–35.

13. Kumari M. et al. Properties and morphology studies of proton exchange membranes based on cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone) for electrochemical application: Effect of cross-linker chain length // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 316, № December 2017. P. 75–84.
14. Batat P. et al. Small angle X-ray scattering investigation of multiarm star sulfonated polystyrene based ionomer membranes // *Eur. Polym. J.* 2014. Vol. 54, № 1. P. 79–86.
15. Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // *J. Memb. Sci.* 2001. Vol. 185, № 1. P. 29–39.
16. Paddison S.J. et al. The microwave region of the dielectric spectrum of hydrated Nafion (R) and other sulfonated membranes // *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2000. Vol. 3. P. 293–302.
17. Zhu L., Yu X., Hickner M.A. Exploring backbone-cation alkyl spacers for multi-cation side chain anion exchange membranes // *J. Power Sources*. 2018. Vol. 375. P. 433–441.
18. Gong X. et al. Design of pendent imidazolium side chain with flexible ether-containing spacer for alkaline anion exchange membrane // *J. Memb. Sci.* 2017. Vol. 523. P. 216–224.
19. Dang H.-S., Jannasch P. Exploring Different Cationic Alkyl Side Chain Designs for Enhanced Alkaline Stability and Hydroxide Ion Conductivity of Anion-Exchange Membranes // *Macromolecules*. 2015. Vol. 48, № 16. P. 5742–5751.
20. Zhao Y. et al. Small angle neutron scattering study on the morphology of imidazolium-based grafted anion-conducting fuel cell membranes // *Physica B: Condensed Matter*. 2018. V. 551. P. 203–207.
21. Tsang E.M.W. et al. Nano structure, morphology, and properties of fluorinated copolymers bearing ionic grafts // *Macromolecules*. 2009. Vol. 42, № 24. P. 9467–9480.
22. Rubatat L. et al. Structural Study of Proton-Conducting Fluorinated Block Copolymer Membranes // *Macromolecules*. 2005. Vol. 39. P. 720–730.
23. Kreuer K. On the development of proton conducting materials for technological applications // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 97, № 1–4. P. 1–15.
24. Golubenko D.V. et al. Influence of the water state on the ionic conductivity of ion-exchange membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene // *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 197. P. 192–199.
25. Golubenko D. V. et al. Water state and ionic conductivity of grafted ion exchange membranes based on polyethylene and sulfonated polystyrene // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27, № 4. P. 380–381.
26. Choi J.-H., Kim S.-H., Moon S.-H. Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. Vol. 241, № 1. P. 120–126.

27. Martí-Calatayud M.C. et al. Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions // *J. Memb. Sci.* 2014. Vol. 466. P. 45–57.
28. Svoboda M. et al. Swelling induced structural changes of a heterogeneous cation-exchange membrane analyzed by micro-computed tomography // *J. Memb. Sci.* 2017. Vol. 525, № September. P. 195–201.
29. Molau G.E. Heterogeneous ion-exchange membranes // *J. Memb. Sci.* 1981. Vol. 8. P. 309–330.
30. Tanaka Y. Preparation of Ion Exchange Membranes // *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Application*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier B.V, 2015. P. 3–28.
31. Elabd Y.A., Hickner M.A. Block copolymers for fuel cells // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, № 1. P. 1–11.
32. Mizutani Y. Structure of ion exchange membranes // *J. Memb. Sci.* 1990. Vol. 49, № 2. P. 121–144.
33. Abdel-Bary E.M., El-Nesr E.M. Methods, characterization, and application of grafting // *Handbook of engineering polymeric materials*. New York: Marcel Dekker, 1997. P. 501.
34. Jenkins A.D. et al. Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996) // *Pure Appl. Chem.* 1996. Vol. 68, № 12. P. 2287–2311.
35. O'hagan D. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37, № 2. P. 308–319.
36. Clochard M.C. et al. Tailoring bulk and surface grafting of poly(acrylic acid) in electron-irradiated PVDF // *Polymer (Guildf)*. 2004. Vol. 45, № 26. P. 8683–8694.
37. Lim K.L. et al. Radiation-grafted anion-exchange membrane for fuel cell and electrolyzer applications: A mini review // *Membranes (Basel)*. 2021. Vol. 11, № 6. P. 1–21.
38. Wavhal D.S., Fisher E.R. Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization // *J. Memb. Sci.* 2002. Vol. 209, № 1. P. 255–269.
39. Tretinnikov O.N. et al. Photoinduced grafting polymerization onto the surface with the use of radiation of high-power ultraviolet light-emitting diodes // *Polym. Sci. Ser. B*. 2016. Vol. 58, № 3. P. 278–283.
40. Dong L. et al. Preparation and Characterization of UV-absorbing PVDF Membranes via Pre-irradiation Induced Graft Polymerization // *Chinese J. Polym. Sci.* 2019. Vol. 37, № 5. P. 493–499.
41. Sproll V., Schmidt T.J., Gubler L. Grafting design: A strategy to increase the performance of radiation-grafted membranes // *Polym. Int.* 2016. Vol. 65, № 2. P. 174–180.
42. Gargan K., Kronfli E., Lovell K. V. Pre-irradiation grafting of hydrophilic monomers onto polyethylene-I. The influence of homopolymerisation inhibitors // *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part.* 1990. Vol. 36, № 6. P. 757–761.

43. Dmitrenko A. V., Mesh A.M., Zamyslov R.A. Influence of variable valency metal salts on the initiation of graft polymerization from a solid peroxidized matrix // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1990. Vol. 32, № 3. P. 482–488.
44. Mahmoud Nasef M., Saidi H. Preparation of crosslinked cation exchange membranes by radiation grafting of styrene/divinylbenzene mixtures onto PFA films // *J. Memb. Sci.* 2003. Vol. 216, № 1–2. P. 27–38.
45. Lehtinen T., Sundholm G., Sundholm F. Effect of crosslinking on the physicochemical properties of proton conducting PVDF-g-PSSA membranes // *J. Appl. Electrochem.* 1999. Vol. 29, № 6. P. 677–683.
46. Gupta B. et al. Crosslinked ion exchange membranes by radiation grafting of styrene/divinylbenzene into FEP films // *J. Memb. Sci.* 1996. Vol. 118, № 2. P. 231–238.
47. Chen J. et al. Chemical and radiation crosslinked polymer electrolyte membranes prepared from radiation-grafted ETFE films for DMFC applications // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 158, № 1. P. 69–77.
48. Yamaki T. et al. Preparation of Highly Stable Ion Exchange Membranes by Radiation-Induced Graft Copolymerization of Styrene and Bis(vinyl phenyl)ethane Into Crosslinked Polytetrafluoroethylene Films // *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 2007. Vol. 4, № 1. P. 56–64.
49. Güler E. et al. Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis // *J. Memb. Sci.* 2013. Vol. 446. P. 266–276.
50. Hong J.G. et al. Modeling of power generation from the mixing of simulated saline and freshwater with a reverse electrodialysis system: The effect of monovalent and multivalent ions // *Appl. Energy.* 2013. Vol. 110. P. 244–251.
51. Tanaka Y. Fundamental Properties of Ion Exchange Membranes // *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Application.* 2nd ed. Amsterdam: Elsevier B.V, 2015. P. 29–65.
52. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. Ion transport in membranes. Moscow: Nauka, 1996. 392 p.
53. Tanaka Y. Theory of Teorell, Meyer, and Sievers (TMS Theory) // *Ion Exch. Membr.* 2015. P. 67–73.
54. Larchet C. et al. A simplified procedure for ion-exchange membrane characterisation // *New J. Chem.* 2004. Vol. 28, № 10. P. 1260.
55. Kingsbury R.S., Coronell O. Modeling and validation of concentration dependence of ion exchange membrane permselectivity: Significance of convection and Manning's counter-ion condensation theory // *J. Memb. Sci.* 2021. Vol. 620. P. 118411.
56. Auclair B. et al. Correlation between transport parameters of ion-exchange membranes // *J. Memb. Sci.* 2002. Vol. 195, № 1. P. 89–102.

57. Kingsbury R.S. et al. Junction Potentials Bias Measurements of Ion Exchange Membrane Permselectivity // *Environ. Sci. Technol.* 2018. Vol. 52, № 8. P. 4929–4936.
58. Auclair B. et al. Correlation between transport parameters of ion-exchange membranes // *J. Memb. Sci.* 2001. Vol. 195, № 1. P. 89–102.
59. Larchet C., Auclair B., Nikonenko V. Approximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49, № 11. P. 1711–1717.
60. Kamcev J. et al. Predicting salt permeability coefficients in highly swollen, highly charged ion exchange membranes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9, № 4. P. 4044–4056.
61. Kamcev J. et al. Accounting for frame of reference and thermodynamic non-idealities when calculating salt diffusion coefficients in ion exchange membranes // *J. Memb. Sci.* 2017. Vol. 537, № March. P. 396–406.
62. Kamcev J. et al. Effect of ambient carbon dioxide on salt permeability and sorption measurements in ion-exchange membranes // *J. Memb. Sci.* 2015. Vol. 479. P. 55–66.
63. Kusoglu A., Weber A.Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers // *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117, № 3. P. 987–1104.
64. Park H.B. et al. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity // *Science.* 2017. Vol. 356, № 6343. P. eaab0530.
65. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Ionic Mobility in Ion-Exchange Membranes // *Membranes (Basel).* 2021. Vol. 11, № 3. P. 198.
66. Robinson R.A., Stokes R.H. *Electrolyte solutions.* Dover Publications, 1959. 458 p.
67. Volkov V.I. et al. Molecular and ionic diffusion in ion exchange membranes and biological systems (Cells and proteins) studied by NMR // *Membranes (Basel).* 2021. Vol. 11, № 6. P. 385.
68. Galama A.H., Hoog N.A., Yntema D.R. Method for determining ion exchange membrane resistance for electrodialysis systems // *Desalination.* 2016. Vol. 380, № November. P. 1–11.
69. Długolecki P. et al. On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport // *J. Memb. Sci.* 2010. Vol. 349, № 1–2. P. 369–379.
70. Kamcev J. et al. Salt concentration dependence of ionic conductivity in ion exchange membranes // *J. Memb. Sci.* 2018. Vol. 547. P. 123–133.
71. Díaz J.C., Kamcev J. Ionic conductivity of ion-exchange membranes: Measurement techniques and salt concentration dependence // *J. Memb. Sci.* 2021. Vol. 618, № July 2020.
72. Długolecki P. et al. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients // *J. Memb. Sci.* 2008. Vol. 319, № 1–2. P. 214–222.
73. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications.* 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 595 p.

74. Golubenko D., Karavanova Y., Yaroslavtsev A. Effects of the surface layer structure of the heterogeneous ion-exchange membranes on their impedance // *J. Electroanal. Chem.* 2016. Vol. 777. P. 1–7.
75. Soboleva T. et al. Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes // *J. Electroanal. Chem.* 2008. Vol. 622. P. 145–152.
76. Yun S.-H. et al. Effect of pressure on through-plane proton conductivity of polymer electrolyte membranes // *J. Memb. Sci.* 2012. Vol. 417–418. P. 210–216.
77. Lee C. et al. Importance of proton conductivity measurement in polymer electrolyte membrane for fuel cell application // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44, № 20. P. 7617–7626.
78. Li J., Wilmsmeyer K.G., Madsen L.A. Anisotropic diffusion and morphology in perfluorosulfonate ionomers investigated by NMR // *Macromolecules.* 2009. Vol. 42, № 1. P. 255–262.
79. Timachova K. et al. Anisotropic Ion Diffusion and Electrochemically Driven Transport in Nanostructured Block Copolymer Electrolytes // *J. Phys. Chem. B.* 2018. P. acs.jpccb.7b11371.
80. Batamack P., Fraissard J. Proton NMR studies on concentrated aqueous sulfuric acid solutions and Nafion-H // *Catal. Letters.* 1997. Vol. 49, № 3. P. 129–136.
81. Volkov V.I. et al. Hydration and Diffusion of H⁺, Li⁺, Na⁺, Cs⁺ Ions in Cation-Exchange Membranes Based on Polyethylene- and Sulfonated-Grafted Polystyrene Studied by NMR Technique and Ionic Conductivity Measurements // *Membranes (Basel).* 2020. Vol. 10, № 10. P. 272.
82. Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective // *J. Memb. Sci.* 2005. Vol. 263, № 1–2. P. 1–29.
83. Bose S. et al. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges // *Prog. Polym. Sci.* 2011. Vol. 36, № 6. P. 813–843.
84. Esfahani M.R. et al. Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 213. P. 465–499.
85. Yandrasits M.A., Lindell M.J., Hamrock S.J. New directions in perfluoroalkyl sulfonic acid-based proton-exchange membranes // *Curr. Opin. Electrochem.* 2019. Vol. 18. P. 90–98.
86. Karimi M.B., Mohammadi F., Hooshyari K. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44, № 54. P. 28919–28938.
87. Yaroslavtsev A.B., Yampolskii Y.P. Hybrid membranes containing inorganic nanoparticles // *Mendeleev Commun.* 2014. Vol. 24, № 6. P. 319–326.
88. Wu X. et al. Mixed matrix membranes comprising polymers of intrinsic microporosity and covalent organic framework for gas separation // *J. Memb. Sci.* 2017. Vol. 528. P. 273–283.

89. Jiang R., Kunz H.R., Fenton J.M. Composite silica/Nafion® membranes prepared by tetraethylorthosilicate sol–gel reaction and solution casting for direct methanol fuel cells // *J. Memb. Sci.* 2006. Vol. 272, № 1. P. 116–124.
90. Wang X. et al. The influence of various ionic liquids on the properties of SPEEK membrane doped with mesoporous silica // *Electrochim. Acta.* 2017. Vol. 257. P. 290–300.
91. Voropaeva E.Y., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Transport properties of hydrous-silica-modified MF-4SK membranes // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 53, № 10. P. 1531–1535.
92. Sahu A.K. et al. Meso-Structured Silica-Nafion Hybrid Membranes for Direct Methanol Fuel Cells // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society*, 2012. Vol. 159, № 11. P. F702–F710.
93. Wang Y. et al. Nafion®/SiO₂/m-BOT composite membranes for improved direct methanol fuel cell performance // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 88. P. 47129–47135.
94. Oh K. et al. Nafion-sulfonated silica composite membrane for proton exchange membrane fuel cells under operating low humidity condition // *J. Memb. Sci.* 2019. Vol. 583. P. 103–109.
95. Yang C.-W. et al. Effect of pore-directing agents in SBA-15 nanoparticles on the performance of Nafion®/SBA-15n composite membranes for DMFC // *J. Memb. Sci.* 2017. Vol. 526. P. 106–117.
96. Wang H. et al. Modification of Nafion membrane with biofunctional SiO₂ nanofiber for proton exchange membrane fuel cells // *J. Power Sources.* 2017. Vol. 340. P. 201–209.
97. Adjemian K.T. et al. Function and Characterization of Metal Oxide–Nafion Composite Membranes for Elevated-Temperature H₂/O₂ PEM Fuel Cells // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18, № 9. P. 2238–2248.
98. Patil Y., Mauritz K.A. Durability enhancement of Nafion® fuel cell membranes via in situ sol-gel-derived titanium dioxide reinforcement // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 113, № 5. P. 3269–3278.
99. D’Epifanio A. et al. Composite Nafion/Sulfated Zirconia Membranes: Effect of the Filler Surface Properties on Proton Transport Characteristics // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22, № 3. P. 813–821.
100. Di Noto V. et al. Hybrid inorganic-organic nanocomposite polymer electrolytes based on Nafion and fluorinated TiO₂ for PEMFCs // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37, № 7. P. 6169–6181.
101. Matos B.R. et al. Performance enhancement of direct ethanol fuel cell using Nafion composites with high volume fraction of titania // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 268. P. 706–711.
102. Ketpang K., Lee K., Shanmugam S. Facile Synthesis of Porous Metal Oxide Nanotubes and Modified Nafion Composite Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Operated under Low Relative Humidity // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6, № 19. P. 16734–16744.
103. Saccà A. et al. Composites Nafion-titania membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) applications at low relative humidity levels: Chemical physical properties and electrochemical performance // *Polym. Test.* 2016. Vol. 56. P. 10–18.

104. Taghizadeh M.T., Vatanparast M. Ultrasonic-assisted synthesis of ZrO₂ nanoparticles and their application to improve the chemical stability of Nafion membrane in proton exchange membrane (PEM) fuel cells // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. Vol. 483. P. 1–10.
105. Aziz M.A., Shanmugam S. Ultra-high proton/vanadium selectivity of a modified sulfonated poly(arylene ether ketone) composite membrane for all vanadium redox flow batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5, № 32. P. 16663–16671.
106. Gashoul F., Parnian M.J., Rowshanzamir S. A new study on improving the physicochemical and electrochemical properties of SPEEK nanocomposite membranes for medium temperature proton exchange membrane fuel cells using different loading of zirconium oxide nanoparticles // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. Vol. 42, № 1. P. 590–602.
107. Saccà A. et al. Influence of doping level in Yttria-Stabilised-Zirconia (YSZ) based-fillers as degradation inhibitors for proton exchange membranes fuel cells (PEMFCs) in drastic conditions // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44, № 59. P. 31445–31457.
108. Vinothkannan M. et al. Ceria Stabilized by Titanium Carbide as a Sustainable Filler in the Nafion Matrix Improves the Mechanical Integrity, Electrochemical Durability, and Hydrogen Impermeability of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effects of the Filler Content // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. Vol. 12, № 5. P. 5704–5716.
109. Yaroslavtsev A.B., Karavanova Y.A., Safronova E.Y. Ionic conductivity of hybrid membranes // *Pet. Chem.* 2011. Vol. 51, № 7. P. 473–479.
110. Voropaeva E.Y. et al. Transport properties of MF-4SK membranes modified with inorganic dopants // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 53, № 10. P. 1536–1541.
111. Wong C.Y. et al. Additives in proton exchange membranes for low- and high-temperature fuel cell applications: A review // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44, № 12. P. 6116–6135.
112. Shaari N., Kamarudin S.K. Recent advances in additive-enhanced polymer electrolyte membrane properties in fuel cell applications: An overview // *Int. J. Energy Res.* 2019. Vol. 43, № 7. P. 2756–2794.
113. Volkov V.I. et al. Mobility of Cations and Water Molecules in Sulfocation-Exchange Membranes Based on Polyethylene and Sulfonated Grafted Polystyrene // *Membr. Membr. Technol.* 2020. Vol. 2, № 1. P. 54–62.
114. Porozhnyy M. et al. Mathematical modeling of transport properties of proton-exchange membranes containing immobilized nanoparticles // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. Vol. 41, № 34. P. 15605–15614.
115. Novikova S.A. et al. Influence of incorporated nanoparticles on the ionic conductivity of MF-4SC membrane // *Mendeleev Commun.* 2010. Vol. 20. P. 156–157.
116. Lee K.H. et al. Effect of functionalized SiO₂ toward proton conductivity of composite membranes for PEMFC application // *Int. J. Energy Res.* 2019. Vol. 43, № 10. P. 5333–5345.

117. Subianto S. et al. Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 233. P. 216–230.
118. Safronova E.Y., Yaroslavtsev A.B. Prospects of practical application of hybrid membranes // *Pet. Chem.* 2016. Vol. 56, № 4. P. 281–293.
119. Safronova E.Y. et al. Relationships between water uptake, conductivity and mechanical properties of hybrid MF-4SC membranes doped by silica nanoparticles // *Mendeleev Commun.* 2015. Vol. 25, № 1. P. 54–55.
120. Pereira F. et al. Advanced Mesostructured Hybrid Silica–Nafion Membranes for High-Performance PEM Fuel Cell // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20, № 5. P. 1710–1718.
121. Li J. et al. Effect of nano-size of functionalized silica on overall performance of swelling-filling modified Nafion membrane for direct methanol fuel cell application // *Appl. Energy*. 2018. Vol. 213. P. 408–414.
122. Simari C. et al. Advances in hybrid composite membranes engineering for high-performance direct methanol fuel cells by alignment of 2D nanostructures and a dual-layer approach // *J. Memb. Sci.* 2020. Vol. 599. P. 117858.
123. Park J.-S., Shin M.-S., Kim C.-S. Proton exchange membranes for fuel cell operation at low relative humidity and intermediate temperature: An updated review // *Curr. Opin. Electrochem.* 2017. Vol. 5, № 1. P. 43–55.
124. Ercelik M. et al. Investigation of Nafion based composite membranes on the performance of DMFCs // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, № 4. P. 2658–2668.
125. Peng K.-J., Lai J.-Y., Liu Y.-L. Nanohybrids of graphene oxide chemically-bonded with Nafion: Preparation and application for proton exchange membrane fuel cells // *J. Memb. Sci.* 2016. Vol. 514. P. 86–94.
126. Tseng C.-Y. et al. Sulfonated Polyimide Proton Exchange Membranes with Graphene Oxide show Improved Proton Conductivity, Methanol Crossover Impedance, and Mechanical Properties // *Adv. Energy Mater.* 2011. Vol. 1, № 6. P. 1220–1224.
127. Yin Y. et al. Fabrication of sulfonated poly(ether ether ketone)-based hybrid proton-conducting membranes containing carboxyl or amino acid-functionalized titania by in situ sol–gel process // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 276. P. 271–278.
128. Yaroslavtsev A.B. Correlation between the properties of hybrid ion-exchange membranes and the nature and dimensions of dopant particles // *Nanotechnologies Russ.* 2012. Vol. 7, № 9–10. P. 437–451.

129. Safronova E.Y., Stenina I. a., Yaroslavtsev a. B. Synthesis and characterization of MF-4SK + SiO₂ hybrid membranes modified with tungstophosphoric heteropolyacid // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55, № 1. P. 13–17.
130. Shao Z.-G., Joghee P., Hsing I.-M. Preparation and characterization of hybrid Nafion–silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells // *J. Memb. Sci.* 2004. Vol. 229. P. 43–51.
131. Safronova E.Y. et al. Nanocomposite membrane materials based on nafion and cesium acid salt of phosphotungstic heteropolyacid // *Chem. Eng. Trans.* 2015. Vol. 43. P. 679–684.
132. Tian N. et al. Proton-conductive membranes based on vanadium substituted heteropoly acids with Keggin structure and polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. Vol. 132, № 27. P. 42204.
133. Gerasimova E. et al. Electrocatalytic and transport properties of hybrid Nafion® membranes doped with silica and cesium acid salt of phosphotungstic acid in hydrogen fuel cells // *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 305. P. 121–128.
134. Prikhno I.A., Yaroslavtsev A.B., Golubenko D. V. Effect of Modification with Cesium Acid Salt of Phosphotungstic Acid on the Properties of Membranes Based on Grafted Sulfonated Polystyrene // *Membr. Membr. Technol.* 2019. Vol. 1, № 6. P. 361–367.
135. Xu X. et al. A phosphotungstic acid self-anchored hybrid proton exchange membrane for direct methanol fuel cells // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 49. P. 43049–43055.
136. Prikhno I.A. et al. Hybrid membranes based on short side chain perfluorinated sulfonic acid membranes (Inion) and heteropoly acid salts // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28, № 6. P. 657–658.
137. Wang J. et al. Anhydrous proton exchange membrane of sulfonated poly(ether ether ketone) enabled by polydopamine-modified silica nanoparticles // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 152. P. 443–455.
138. Amiin I.S. et al. Toward anhydrous proton conductivity based on imidazole functionalized mesoporous Silica/Nafion composite membranes // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 160. P. 185–194.
139. Mikheev A.G. et al. Hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated sulfo cation-exchange membranes and silica with proton-acceptor properties // *Mendeleev Commun.* 2013. Vol. 23, № 2. P. 66–68.
140. Atalay S., Ma Y., Qian S. Analytical model for charge properties of silica particles // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. Vol. 425. P. 128–130.
141. Sonnefeld J. On the influence of background electrolyte concentration on the position of the isoelectric point and the point of zero charge // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2001. Vol. 190, № 1–2. P. 179–183.

142. Nagarale R.K. et al. Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/polyaniline composite membranes // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 277, № 1. P. 162–171.
143. Yaroslavtsev A.B. et al. Ion transfer in composite membranes based on MF-4SC incorporating nanoparticles of silica, zirconia, and polyaniline // *Polym. Adv. Technol.* 2009. Vol. 20, № 6. P. 566–570.
144. Hosseini S.M. et al. Electrodialysis heterogeneous anion exchange membrane modified by PANI/MWCNT composite nanoparticles: Preparation, characterization and ionic transport property in desalination // *Desalination.* 2014. Vol. 341. P. 107–114.
145. Loza N. V. et al. Ion Transport in sulfuric acid solution through anisotropic composites based on heterogeneous membranes and polyaniline // *Pet. Chem.* 2015. Vol. 55, № 9. P. 724–729.
146. Liu J. et al. Carbon Nanotube-Based Materials for Fuel Cell Applications // *Aust. J. Chem.* 2012. Vol. 65, № 9. P. 1213.
147. Ijeri V. et al. Nafion and carbon nanotube nanocomposites for mixed proton and electron conduction // *J. Memb. Sci.* 2010. Vol. 363, № 1–2. P. 265–270.
148. Liu Y.-L. et al. Preparation and applications of Nafion-functionalized multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20, № 21. P. 4409.
149. Prikhno I.A., Safronova E.Y., Yaroslavtsev A.B. Hybrid materials based on perfluorosulfonic acid membrane and functionalized carbon nanotubes: Synthesis, investigation and transport properties // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. Vol. 41, № 34. P. 15585–15592.
150. Janghorban K., Molla-Abbasi P. Modified CNTs/Nafion composite: The role of sulfonate groups on the performance of prepared proton exchange methanol fuel cell's membrane // *J. Part. Sci. Technol.* 2017. Vol. 3, № 4. P. 211–218.
151. Yin C. et al. Enhancement in Proton Conductivity and Thermal Stability in Nafion Membranes Induced by Incorporation of Sulfonated Carbon Nanotubes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. Vol. 10, № 16. P. 14026–14035.
152. Suryani et al. Polybenzimidazole membranes modified with polyelectrolyte-functionalized multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21, № 20. P. 7480–7486.
153. Yun S. et al. Crosslinked sulfonated poly(vinyl alcohol)/sulfonated multi-walled carbon nanotubes nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells // *J. Memb. Sci.* 2011. Vol. 380, № 1–2. P. 208–215.
154. Avilés-Barreto S.L., Suleiman D. Effect of single-walled carbon nanotubes on the transport properties of sulfonated poly(styrene–isobutylene–styrene) membranes // *J. Memb. Sci.* 2015. Vol. 474. P. 92–102.

155. Cui L. et al. Novel sulfonated poly (ether ether ketone)/silica coated carbon nanotubes high-performance composite membranes for direct methanol fuel cell // *Polym. Adv. Technol.* 2015. Vol. 26, № 5. P. 457–464.
156. Molla-Abbasi P., Asgari M.S., Hassani Sadrabadi M.M. Improving the Performance of Nafion®-Based Fuel Cell Membranes by Introducing Histidine Functionalized Carbon Nanotubes // *J. Macromol. Sci. Part B.* 2017. Vol. 56, № 4. P. 234–244.
157. Tohidian M., Ghaffarian S.R. Surface modified multi-walled carbon nanotubes and Nafion nanocomposite membranes for use in fuel cell applications // *Polym. Adv. Technol.* 2018. Vol. 29, № 4. P. 1219–1226.
158. Wang L. et al. Composite Membrane Based on Graphene Oxide Sheets and Nafion for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells // *ECS Electrochem. Lett.* 2014. Vol. 4, № 1. P. F1–F4.
159. Asmatulu R. et al. Enhanced transport properties of graphene-based, thin Nafion® membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells // *Int. J. Energy Res.* 2018. Vol. 42, № 2. P. 508–519.
160. Lin C.W., Lu Y.S. Highly ordered graphene oxide paper laminated with a Nafion membrane for direct methanol fuel cells // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 237. P. 187–194.
161. Sahu A.K. et al. Sulfonated Graphene–Nafion Composite Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Operating under Reduced Relative Humidity // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120, № 29. P. 15855–15866.
162. Vinothkannan M. et al. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells // *RSC Adv.* 2018. Vol. 8, № 14. P. 7494–7508.
163. Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V. Ion-exchange membrane materials: Properties, modification, and practical application // *Nanotechnologies Russ.* 2009. Vol. 4, № 3–4. P. 137–159.
164. Strathmann H. Electrodialysis and related processes // *Membrane separation technology, principles and applications* / ed. Noble R.D., Stern S.A. Amsterdam: Elsevier B.V, 1995. P. 213–281.
165. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // *Российские нанотехнологии.* 2009. Т. 4, № 3–4. С. 44–65.
166. Hong J.G. et al. Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electrodialysis for power generation: A review // *J. Memb. Sci.* 2015. Vol. 486. P. 71–88.
167. Güler E. et al. Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis // *J. Memb. Sci.* 2014. Vol. 455. P. 254–270.
168. Tufa R.A. et al. Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage // *Appl. Energy.* 2018. Vol. 225. P. 290–331.

169. Mehdizadeh S. et al. Reverse electrodialysis for power generation using seawater/municipal wastewater: Effect of coagulation pretreatment // *Desalination*. 2020. Vol. 481. P. 114356.
170. Tamburini A. et al. Reverse electrodialysis heat engine for sustainable power production // *Appl. Energy*. 2017. Vol. 206. P. 1334–1353.
171. Safronova E.Y. et al. New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems // *J. Memb. Sci.* 2016. Vol. 515. P. 196–203.
172. Топливный элемент как альтернатива альтернативной энергетики [Electronic resource]. URL: <https://eneca.by/novosti/energetika-i-energoeffektivnost/toplivnyy-element-kak-alternativa-alternativnoy-energetiki>.
173. Luo X., Holdcroft S. Water transport through short side chain perfluorosulfonic acid ionomer membranes // *J. Memb. Sci.* 2016. Vol. 520. P. 155–165.
174. Li J., Pan M., Tang H. Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 8. P. 3944–3965.
175. Prikhno I.A. et al. Dependence of the Transport Properties of Perfluorinated Sulfonated Cation-Exchange Membranes on Ion-Exchange Capacity // *Membr. Membr. Technol.* 2020. Vol. 2, № 4. P. 265–271.
176. Nasef M.M. et al. Radiation-grafted materials for energy conversion and energy storage applications // *Prog. Polym. Sci.* 2016. Vol. 63. P. 1–41.
177. Silva P., Albano C., Perera R. Use of electron paramagnetic resonance to evaluate the behavior of free radicals in irradiated polyolefins // *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 2008. Vol. 28, № 2. P. 79–90.
178. Cioffi M., Hoffmann A.C., Janssen L.P.B.M. Reducing the gel effect in free radical polymerization // *Chem. Eng. Sci.* 2001. Vol. 56, № 3. P. 911–915.
179. Gooch J.W. Autoacceleration BT - *Encyclopedic Dictionary of Polymers* / ed. Gooch J.W. New York, NY: Springer New York, 2011. P. 55–56.
180. Wackerly J.W., Dunne J.F. Synthesis of Polystyrene and Molecular Weight Determination by ¹H NMR End-Group Analysis // *J. Chem. Educ.* 2017. Vol. 94, № 11. P. 1790–1793.
181. Balog S. et al. Correlation between morphology, water uptake, and proton conductivity in radiation-grafted proton-exchange membranes // *Macromol. Chem. Phys.* 2010. Vol. 211, № 6. P. 635–643.
182. Kang S.A. et al. Radiolytic preparation of poly(styrene sulfonic acid) - Grafted poly(tetrafluoroethylene-co-perfluorovinyl vinyl ether) membranes with highly cross-linked networks //

Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. North-Holland, 2010. Vol. 268, № 22. P. 3458–3463.

183. Berezina N.P. et al. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 139, № 1–2. P. 3–28.

184. Křivčík J. et al. The effect of an organic ion-exchange resin on properties of heterogeneous ion-exchange membrane // *Desalin. Water Treat.* 2010. Vol. 14, № 1–3. P. 179–184.

185. Robeson L.M. The upper bound revisited // *J. Memb. Sci.* 2008. Vol. 320, № 1–2. P. 390–400.

186. Kononenko N. et al. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 246, № May. P. 196–216.

187. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties // *J. Memb. Sci.* 1993. Vol. 79, № 2–3. P. 181–198.

188. Miyake N., Wainright J.S., Savinell R.F. Evaluation of a Sol-Gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Proton Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications: I. Proton Conductivity and Water Content // *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148, № 8. P. A898.

189. Jalani N.H., Dunn K., Datta R. Synthesis and characterization of Nafion®-MO₂ (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 51, № 3. P. 553–560.

190. Safronova E.Y. et al. On the mechanism of increasing ion conductivity in hybrid membranes // *Russ. Chem. Bull.* 2011. Vol. 60, № 1. P. 20–27.

191. G. Busca. The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods . An attempt at systematization // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. Vol. 1. P. 723–736.

192. Gervasini A., Aurox A. Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol // *J. Catal.* 1991. Vol. 131, № 1. P. 190–198.

193. Golubenko D. V. et al. Surface modification of zirconia with acid groups // *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53, № 10. P. 1053–1057.

194. Ali A.A., Zaki M.. Thermal and spectroscopic studies of polymorphic transitions of zirconia during calcination of sulfated and phosphated Zr(OH)₄ precursors of solid acid catalysts // *Thermochim. Acta.* 1999. Vol. 336, № 1–2. P. 17–25.

195. Ayyaru S., Dharmalingam S. A study of influence on nanocomposite membrane of sulfonated TiO₂ and sulfonated polystyrene-ethylene-butylene-polystyrene for microbial fuel cell application // *Energy.* 2015. Vol. 88. P. 202–208.

196. Zong E. et al. Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using zirconia-functionalized graphite oxide // *Chem. Eng. J.* 2013. Vol. 221. P. 193–203.

197. Zheng Y.M. et al. Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by a PVDF/zirconia blend flat sheet membrane // *J. Memb. Sci.* 2011. Vol. 374, № 1–2. P. 1–11.

198. Kerres J. et al. Synthesis and characterization of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 125. P. 243–249.
199. Liang Y. et al. Intermolecular ionic cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) membranes containing diazafluorene for direct methanol fuel cell applications // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 284. P. 86–94.
200. Wu L. et al. Ionically cross-linked proton conducting membranes for fuel cells // *Fuel Cells*. 2015. Vol. 15, № 1. P. 189–195.
201. Golubenko D.V. et al. An approach to increase the permselectivity and mono-valent ion selectivity of cation-exchange membranes by introduction of amorphous zirconium phosphate nanoparticles // *J. Memb. Sci.* 2018. Vol. 563. P. 777–784.
202. Yurova P.A., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. A Comparative Study of the Transport Properties of Homogeneous and Heterogeneous Cation-Exchange Membranes Doped with Zirconia Modified with Phosphoric Acid Groups // *Pet. Chem.* 2018. Vol. 58, № 13. P. 1144–1153.
203. Zundel G. Hydrogen Bonds with Large Proton Polarizability and Proton Transfer Processes in Electrochemistry and Biology // *Advances in Chemical Physics* / ed. Prigogine, Stuart Rice A. 2007. P. 1–217.
204. Kreuer K.-D. et al. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, № 10. P. 4637–4678.
205. Stenina I. et al. Selectivity of Transport Processes in Ion-Exchange Membranes: Relationship with the Structure and Methods for Its Improvement // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. Vol. 21, № 15. P. 5517.
206. Kreuer K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications // *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8, № 3. P. 610–641.
207. Hribar B. et al. How Ions Affect the Structure of Water // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, № 41. P. 12302–12311.
208. Wright M.R. An introduction to aqueous electrolyte solutions. New York, NY: John Wiley & Sons, 2007. 602 p.
209. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* International Union of Crystallography, 1969. Vol. 25, № 5. P. 925–946.
210. Nightingale E.R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions // *J. Phys. Chem.* 1959. Vol. 63, № 9. P. 1381–1387.
211. Marcus Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* / ed. Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 1991. Vol. 87, № 18. P. 2995–2999.

212. Nikonenko V. V., Yaroslavtsev A.B., Pourcelly G. Ion Transfer in and Through Charged Membranes: Structure, Properties, and Theory // *Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules*. 2012. P. 267–335.
213. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes // *J. Memb. Sci.* 1983. Vol. 13, № 3. P. 307–326.
214. Ponomarev A.N. et al. Synthesis of polymer nanocomposite ion-exchange membranes from sulfonated polystyrene and study of their properties // *Russ. J. Electrochem.* 2017. Vol. 53, № 6. P. 589–607.
215. Yampolksii Y.P., Banerjee S. Effects of Bulky Substituents on Transport Properties of Membrane Gas Separation Materials // *Pet. Chem.* 2017. Vol. 57, № 13. P. 1195–1206.
216. Albert A. et al. Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes for Water Electrolysis Cells: Evaluation of Key Membrane Properties // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7, № 40. P. 22203–22212.
217. Hietala S., Skou E., Sundholm F. Gas permeation properties of radiation grafted and sulfonated poly-(vinylidene fluoride) membranes // *Polymer (Guildf)*. 1999. Vol. 40, № 20. P. 5567–5573.
218. Gubler L. et al. Cross-Linker Effect in ETFE-Based Radiation-Grafted Proton-Conducting Membranes // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155, № 9. P. B921.
219. Mark J.E. *Polymer data handbook*. Oxford university press, 2009. 1264 p.