

Обзорная статья

УДК 547.569:546.287:547.326

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-172-183>

EDN: OROMTB



Композитные мембраны для топливных элементов

О.В. Лебедева, Е.И. Сипкина✉

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. При современной экологической ситуации очень важны альтернативные источники электроэнергии, не влияющие пагубно на экосистему и природу в целом. Одними из таких альтернативных источников электроэнергии являются топливные элементы. Они имеют следующие преимущества перед традиционными источниками энергии: небольшие размеры, компактность, малый вес, бесшумность в работе, экономичность с точки зрения потребления топлива, а главное, они экологически чистые, поскольку при их работе не происходит выделения вредных веществ в атмосферу. Их роль состоит в преобразовании химической энергии различных источников в экологически чистую электроэнергию. В современной жизни химические источники тока используются повсеместно и представляют собой аккумуляторы мобильных телефонов, ноутбуков, а также аккумуляторные батареи в автомобилях, источниках бесперебойного питания и т.п. Главными компонентами твердополимерных топливных элементов являются протонпроводящие мембраны, основная функция которых состоит в обеспечении транспорта протонов от анода к катоду. Протонная проводимость таких материалов определяется наличием гидрофильных каналов, по которым осуществляется транспорт подвижных протонов. Протонпроводящая мембрана должна отвечать следующим требованиям: электрохимическая и химическая стабильность в агрессивных химических средах, механическая и термическая прочность, низкая проницаемость для газов-реагентов (топлива и окислителя), высокая ионообменная емкость и удельная электропроводимость, относительно низкая стоимость. В данной работе рассмотрены перфторированные сульфокислотные мембраны, органо-неорганические и кислотнo-основные композитные мембраны, а также гибридные мембраны, полученные золь-гель синтезом, которые могут способствовать развитию технологий, связанных с топливными элементами в будущем.

Ключевые слова: композитные мембраны, топливный элемент, протонная проводимость, ионообменная емкость

Для цитирования: Лебедева О.В., Сипкина Е.И. Композитные мембраны для топливных элементов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 172–183. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-172-183>. EDN: OROMTB.

CHEMICAL SCIENCES

Review article

Composite membranes for fuel cells

Oksana V. Lebedeva, Evgeniya I. Sipkina✉

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. The current ecological situation attracts particular attention to alternative energy sources with no detrimental impact on the ecosystem. In comparison with conventional energy sources, fuel cells exhibit the following advantages: small and compact size, light weight, lack of noise when working, and cost-effectiveness in terms of fuel consumption. Most importantly, fuel cells are environmentally friendly, since no harmful substances are released into the atmosphere during their operation. Their goal is to convert chemical energy from various sources into environmentally friendly electric power. At present, chemical sources of energy are used everywhere, including batteries for mobile phones, laptops, as well as cars and uninterruptible power supplies, to name a few. The main components of solid polymer fuel cells are proton-exchange membranes, the main function of which is to ensure the transfer of protons from the anode to the cathode. The proton conductivity of such materials is determined by the presence of hydrophilic channels that transport mobile protons. The proton-exchange membrane must meet the following requirements: electrochemical and chemical stability in aggressive chemical environments, mechanical and thermal strength, low permeability to reagent gases (fuel and oxidizer), high ion exchange capacity and electrical

conductivity, as well as a relatively low cost. This paper considers perfluorinated sulfonic acid membranes, organic-inorganic and acid-base composite membranes, as well as hybrid membranes obtained by sol-gel process, which can contribute to the development of technologies related to fuel cells in the future.

Keywords: composite membranes, fuel cell, proton conductivity, ion exchange capacity

For citation: Lebedeva O.V., Sipkina E.I. Composite membranes for fuel cells. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):172-183. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-172-183>. EDN: OROMTB.

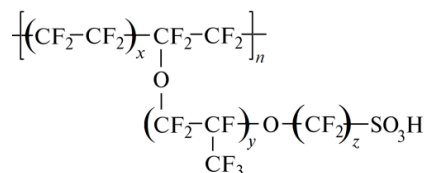
ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание ученых как в нашей стране, так и за рубежом уделяется проблемам разработки альтернативных источников энергии. Одними из перспективных и экологически чистых источников электрической энергии являются топливные элементы. Они способны осуществлять прямое преобразование химической энергии в электрическую. Коэффициент полезного действия (КПД) таких устройств существенно выше, чем у двигателей внутреннего сгорания.

Среди большого разнообразия топливных элементов на сегодняшний день наиболее перспективными являются твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ) в связи с их низкой рабочей температурой – около 80 °С, высокой плотностью мощности и КПД, который для твердополимерных топливных элементов составляет до 90%. В ТПТЭ в качестве топлива может выступать водород, метанол, муравьиная кислота и т.п. Главными компонентами ТПТЭ являются протонпроводящие мембраны, которые должны быть электронным изолятором и обладать по возможности наибольшей протонной проводимостью, быть химически стойкими и совместимыми со сложной структурой каталитических, газодиффузионных и контактных слоев, обеспечивая наименьшие потери на интерфейсных границах, не «отравляя» катализаторы в процессе работы во всех диапазонах рабочих температур и влажностей.

ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ МЕМБРАНЫ НАФИОН

Мембраны Нафийон являются доминирующим материалом, используемым в технологиях полимерных электролитных мембран твердополимерных топливных элементов. В настоящее время наиболее широко используются перфторированные сульфокислотные мембраны типа Nafion (США), Flemion (Япония), Aciplex-S (Япония), Dowmembrane (США), имеющие общую формулу:



где $x = 1,5 - 15$; $y = 0 - 1$; $z = 1 - 5$.

Отечественным аналогом мембран Нафийон является мембрана МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», Россия) [1]. Мембраны типа Нафийон демонстрируют высокую протонную проводимость и химическую стабильность, однако их основным недостатком является невозможность работать при температуре выше 90 °С. Кроме того, эти мембраны имеют высокую стоимость и сложность производства. Их производственный процесс включает не менее пяти независимых технологических этапов. Вышеупомянутые мембраны обладают высокой протонной проводимостью ($10^{-2} - 10^{-1}$ См/см), хорошими термическими, химическими и механическими свойствами (табл. 1). Однако они имеют и свои недостатки: низкую ионную проводимость при пониженной влажности и высоких температурах (выше 80 °С), склонность к деградации при повышенных температурах. Поэтому создание новых мембран, отличающихся по сравнению с Нафийон более низкой стоимостью и простотой получения, является актуальной задачей [2].

Имеются также и гетерогенные ионообменные мембраны (катионообменные МК-40, МК-40Л, МК-41ИЛ и анионообменные МА-40, МА-41И), предназначенные для использования в электролизных установках и электролизерах. Производителем гетерогенных мембран в России является ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино, Россия). Характеристики российских гетерогенных мембран сопоставимы с мембранами Ralex CM крупной фирмы-производителя Mega (Чехия), однако отличаются меньшим набу-

Таблица 1. Основные характеристики некоторых катионообменных мембран

Table 1. Main characteristics of some cation exchange membranes

Мембрана	Фирма-производитель	Тип мембраны	Ионообменная емкость, мг-экв/г	Водопоглощение, %	Ионная проводимость, См/см
Нафийон-117	Du Pont, США	гомогенная	0,9–1,0	~15	0,012 (0,5M NaCl), 0,03 (0,5M HCl)
МФ-4СК	ОАО «Пластполимер», Россия	гомогенная	2,2	20	0,008 (0,5M NaCl)
Ralex CM	Mega, Чехия	гетерогенная	2,2	<50	>0,0062
МК-40	ОАО «Щекиноазот», Россия	гетерогенная	2,2	30±5	0,007 (0,5M NaCl)

ханием [3]. Основные характеристики некоторых катионообменных мембран приведены в табл. 1.

Органические материалы обычно используют в качестве наполнителей в полимерных композитных мембранах топливных элементов. Они обеспечивают армирование и более высокую стабильность полимерной матрицы, делая ее более экономичной. В качестве таких наполнителей используют политетрафторэтилен [4], поливиниловые спирты [5], полибензимидазол [6], полианилин [7], полипиррол [8], сульфированный полиарилэфиркетон [9] и полиэфирэфиркетон [10]. Эти наполнители применяют преимущественно для повышения протонной проводимости мембран и в качестве барьера для перехода метанола.

Альтернативным подходом для улучшения механических свойств, повышения термостабильности, водостойкости, протонной проводимости является введение в полимерные композитные мембраны неорганических наполнителей. Оксиды кремния [11] и титана [12], углеродные материалы, такие как нанотрубки, фуллерены или производные графена [13], гетерополикислоты, например, полиантимоновая кислота [14], широко используются в качестве неорганических добавок. Эти неорганические соединения увеличивают удержание воды мембраной, особенно при условиях высокой температуры и низкой влажности.

В последние годы основным наполнителем стали углеродные наноматериалы, в частности оксид графена (ОГ), благодаря обилию кислородсодержащих функциональных групп [15, 13]. Эти кислородсодержащие функциональные группы притягивают молекулы воды и способны удерживать более высокие уровни воды по сравнению с Нафием. Включение наполнителей также может повысить механическую прочность композитной мембраны. Добавление ОГ 2, 4 и 6% к Нафиону привело к увеличению содержания воды с 21,1 до 27,9; 37,2 и 36,1% соответственно. Кроме того, ионообменная емкость (ИОЕ) изменилась с 0,891 до 1,21; 1,38 и 1,26 мг-экв/г соответственно. Испытания топливных элементов при 100 и 25% относительной влажности показывают, что композитная мембрана Нафием/ОГ (ОГ 4%) превос-

ходит эталонную мембрану Нафием почти в 4 раза (212 мВт·см⁻² до 56 мВт·см⁻²) [15].

Композитная мембрана на основе Нафияна и сульфированного оксида графена (СОГ) привела к увеличению количества сульфокислотных групп в Нафиине, что обусловило более высокую прочность на разрыв и протонную проводимость по сравнению с ОГ, которая возрастает с увеличением его количества и распределяется по всей матрице, создавая более взаимосвязанные каналы переноса [16]. Мембрана Нафием/СОГ имеет поглощение воды 20,1%, высокие значения ИОЕ (0,88–0,96 мг-экв/г). Испытания топливных элементов при 70 °С и 20% относительной влажности показали, что композитная мембрана с сульфированным графеном (1%) дает максимальную плотность мощности 300 мВт·см⁻², тогда как Нафием и Нафием/ОГ (1%) дают пиковые плотности мощности 220 и 246 мВт·см⁻² соответственно.

В табл. 2 представлены сравнительные характеристики протонной проводимости мембран Нафием, модифицированных неорганическими наполнителями.

Недостатки и ограничения в мембранах Нафием в сочетании с высокой стоимостью являются барьерами для их дальнейшего промышленного применения в топливных элементах и мотивировали усилия по поиску альтернативных мембран. Таким образом, были рассмотрены различные подходы и новые мембранные материалы, чтобы избежать ограничений Нафияна.

Нефторированные полимеры (полиэфирэфиркетоны, полиарилэфиркетоны, полиариленафирсульфоны, полисульфоны, полибензимидазолы, полиимиды и их производные) обладают потенциальным преимуществом для применения их в топливных элементах. Они имеют высокую термическую, механическую стабильность, устойчивость к окислению, и, кроме того, они дешевле, чем Нафием.

НЕФТОРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ

Органо-неорганические композитные мембраны. Ароматические полимеры считаются одним из наиболее перспективных путей получения высокоэффективных полимерных электролитов благодаря их

Таблица 2. Сравнение протонных проводимостей некоторых модифицированных мембран Нафияна (водородно-воздушный топливный элемент)

Table 2. Comparison of proton conductivities of some modified Nafion membranes (hydrogen-air fuel cell)

Мембрана	Проводимость, мСм/см / Энергия активации, кДж/моль	Температура (°С)	Влажность (%)	Максимальная плотность мощности
Нафием/4 масс.% ОГ	170,0 / 12,98	80	100	212 мВт/см ² (100 °С, влаж. 25%)
Нафием/15 масс.% Анальцим	437,3 / –	80	100	Не сообщалось
Нафием/1 масс.% F-ОГ	17,0 / –	70	20	300 мВт/см ² (70 °С, влаж. 20%)
Нафием/3 масс.% Fe ₃ O ₄ -СОГ	11,62 / 21,41	120	20	258,82 мВт/см ² (120 °С, влаж. 25%)
Нафием/14,3 масс.% SiO ₂ -ПВК	26,7 / 11,2	110	70	540 мВт/см ² (110 °С, влаж. 70%)
мезо-Нафием/19 масс.% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	72,0 / –	80	40	541 мВт/см ² (80 °С, влаж. 50%)

доступности, разнообразию химического состава и стабильности в органических средах. Такие материалы представляют интерес для применения в качестве протонпроводящих мембран топливных элементов, т.к. их легко можно модифицировать, они характеризуются высоким влагопоглощением, термостойкостью, хорошей протонной проводимостью, обладают пластичностью, отличными механическими характеристиками. Кроме того, они дешевле, чем перфторированные полимеры, сырье для их производства является коммерчески доступным.

Простейшим и наиболее распространенным методом синтеза таких мембран является сульфирование полимеров различных классов: поли(1,4-фениленов) [17], полиэфир(эфир)кетонов [18], полиариленэфирсульфонов [19], полифениленсульфидов [20] и ряда других ароматических конденсационных полимеров. В качестве сульфорирующих реагентов используют концентрированную серную или хлорсульфоновую кислоту, смесь метансульфокислоты с концентрированной серной кислотой, ацетилсульфат.

Мембраны на основе сульфированных полиэфирэфиркетонов (СПЭЭК) имеют низкую проницаемость метанола, хорошую ионную проводимость, термостабильность и высокую механическую прочность. Протонная проводимость и другие свойства мембран на основе СПЭЭК зависят от степени сульфирования (табл. 3) [21]. Однако высокая степень сульфирования приводит к высокой проницаемости метанола, что ограничивает их применение.

В настоящее время ведутся разработки модифицированных мембран СПЭЭК с целью снижения проницаемости метанола при высокой степени сульфирования: с феноксилиной смолой [22], полифенилсульфоном (ПФС) [23], твердыми гетерополикислотами [24], полианилином [25], SiO_2 и фосфатом циркония (ZrP) [26], цеолитом [27], полипирролом [28] (табл. 4).

Композиты СПЭЭК, содержащие 10% аморфного SiO_2 , 30% ZrP или 40% аморфного сульфонилфосфоната фосфата циркония (ZrP-СФФ), демонстрировали протонную проводимость в диапазоне 30–90 мСм/см при 100 °С и 100% относительной влажности, что позволяет использовать их в качестве альтернативы мембранам Нафийон в водородных топливных элементах до 120 °С [29].

Новые нанокомпозитные мембраны на основе СПЭЭК и титаната железа Fe_2TiO_5 были получены диспергированием наночастиц Fe_2TiO_5 в раствор СПЭЭК методом полива [30]. Композитные мембраны

с 1 масс. % Fe_2TiO_5 показали самую высокую протонную проводимость 96 мСм/см при температуре 80 °С, что на 65,5 и 6,6% выше, чем у исходной мембраны СПЭЭК и мембраны Нафийон-117 соответственно. Эта композитная мембрана обеспечила производительность одного топливного элемента с пиковой плотностью мощности 188 мВт/см² при температуре 80 °С и 90% относительной влажности.

Следует заметить, что литературных данных по мембранам на основе СПЭЭК больше, чем на основе полиарилэфиркетонов (ПЭК) или сульфированных ПЭК (СПЭК). По-видимому, это связано с тем, что синтез сульфированных полиэфирэфиркетонов гораздо проще и легче контролировать степень сульфирования, в отличие от других полимеров типа полиэфиркетонов с различной структурой, где могут потребоваться более сложные реакции полимеризации.

Так, например, мембрана на основе СПЭК и органосилоксана [31] обладает повышенной эластичностью и пониженной проницаемостью для окислительных радикалов и метанола и протонной проводимостью, близкой к Нафийон-115. Охарактеризованы свойства мембран бромированного тетраметил – ПЭК (BrПЭК) – с азотсодержащими гетероциклическими молекулами (пиридин, 1-метилимидазол (МИ), 1Н-бензотриазол и 3-амино-1,2,4-триазол). Пиридин и 1-метилимидазолсодержащие BrПЭК были единственными мембранами с самой высокой проводимостью при температуре 170 °С в безводном состоянии. Мембраны показали отличные характеристики по термической стабильности, механическим свойствам, протонной проводимости (сравнимая с Нафийон-117 при относительно низком значении ИОЕ 1,26 мг-экв/г) [32].

Мембраны на основе поливинилового спирта (ПВС) широко исследуются для применения в прямых метанольных топливных элементах [33]. ПВС характеризуется высокой химической стабильностью, собственной гидрофильностью, хорошей способностью к пленкообразованию, превосходным электрическим сопротивлением, низкой стоимостью, хорошими механическими свойствами, способностью сшиваться различными химическими соединениями. Благодаря тому, что ПВС обладает высокой селективностью по отношению к воде и спирту, он может эффективно уменьшить проницаемость метанола через мембрану при использовании в прямых метанольных топливных элементах. Чистый ПВС не обладает протонной проводимостью. Для использования в топливных эле-

Таблица 3. Изменение свойств мембраны сульфированных полиэфирэфиркетонов при различной степени сульфирования

Table 3. Changes in the properties of sulfonated polyether ether ketone membranes at various degree of sulfonation

Степень сульфирования (%)	Поглощение воды (%)	Коэффициент набухания (%)	Протонная проводимость (См/см, 80 °С)	Предел прочности при растяжении (МПа)	Термическая стабильность (% деградации до 600 °С)	Окислительная стабильность (~мин)
40,23	6,29	2,13	0,2571	73,00	44	200
65,52	14,62	12,44	0,3003	63,00	46	56
75,95	52,01	27,20	0,4252	50,45	50	<6
89,23	97,98	34,54	0,4649	41,00	56	<2

Таблица 4. Свойства некоторых мембран сульфированных полиэфирэфиркетонов и сульфированных полиарилэфиркетонов, модифицированных неорганическими наполнителями

Table 4. Properties of some SPEEK and SPAEK membranes modified with inorganic fillers

Мембрана	Характеристики мембраны
СПЭЭК/ SiO_2	$4 \cdot 10^{-2}$ См/см (1 атм. 100 °С, отн. влажн. 100%)
СПЭЭК/ 1 масс. % Fe_2TiO_5	влагопогл. 61% (25 °С); 96 мСм/см (80 °С, отн. влажн. 90%), $E_{\text{ак}} - 10,8$ кДж/моль; макс. плотн. мощности 188 мВт/см ² (80 °С, отн. влажн. 90%)
СПЭЭК / 10 масс. % Анальцим	влагопогл. 31% (25 °С); 401,6 мСм/см (90 °С, отн. влажн. 100%); $E_{\text{ак}} - 15,1$ кДж/моль
СПЭЭК/2,5 масс. % ZrO_2	влагопогл. 20% (25 °С); 40 мСм/см (90 °С, отн. влажн. 100%)
СПЭЭК/40 масс. % фосфонированный полисилесквиоксан	142 мСм/см (120 °С, отн. влаж. 100%)
СПЭЭК/5 масс. % СОГ	влагопогл. 60% (30 °С), 55 мСм/см (80 °С, отн. влажн. 30%); $E_{\text{ак}} - 22,21$ кДж/моль; 378 мВт/см ² (80 °С, отн. влажн. возд. 30%)
ВрПАЭК-МИ	0,091 мСм/см (170 °С, отн. влажн. 0%), ИОЕ – 1,95 мг-экв/г
МИ-ПАЭК/ПВДФ-6F	влагопогл. 103% (60 °С); 0,219 мСм/см (180 °С, отн. влажн. 0%)
6F-СПАЭК	215 мСм/см (281 °С), ИОЕ – 1,68 мг-экв/г; 102 мСм/см (283 °С), ИОЕ – 1,26 мг-экв/г; 2,1 мСм/см (278), ИОЕ – 2,06 мг-экв/г (вл. 30%). Окисл. стаб. от 1 до 4 ч. Водопогл. от 25 до 125%, коэф. набухания от 7,5 до 35% (20 °С). Терм. стаб. 530–584 °С. Предел прочности на разрыв 47,6–53,4 МПа, удлинение 29,1–32,7%

ментах мембрана должна обладать ионной проводимостью. Можно индуцировать протонную проводимость в ПВС путем сульфирования или фосфорилирования полимера подходящими сульфлирующими агентами, такими как сульфосукциновая кислота [34], серная и сульфоновые кислоты, фосфорная и фосфорорганические кислоты [35]. ПВС легко реагирует с различными сшивающими агентами с образованием геля. Поэтому некоторые из реагентов с карбоксильной или карбонильной функцией, такие как сульфосукциновая кислота [34], глутаральдегид [36], ангидриды многоосновных кислот [37], также могут вызывать сшивание ПВС.

Серия сульфированных сополимеров полифосфазена и привитого сополимера полистирол-N-бензилмалеимид (ПФ-ПСБМ) получена с помощью радикальной полимеризации с последующим региоселективным сульфированием, которое происходило преимущественно в привитой сополимер полистирол-N-бензилмалеимид [38]. Полученные сульфированные ПФ-ПСБМ мембраны показали высокое поглощение воды, низкий коэффициент набухания воды, низкие коэффициенты проницаемости для метанола и более высокую протонную проводимость по сравнению с сульфированными мембранами из поли-бис-(фенокси)фосфазена, значительно улучшилась термическая и окислительная стабильность. Результаты показали, что эти материалы являются перспективными для получения протонообменной мембраны и применения ее в метанольном топливном элементе.

Серия блок-сополимеров стирола с изопреном была синтезирована последовательной анионной полимеризацией стирола и изопрена [39]. Блок-сополимеры стирол-сульфированный изопрен были получены взаимодействием двойных связей изопренового блока с 1,4-диоксаном/триоксидом серы. Ионные кластеры сферической формы в мембранах

имеют протонную проводимость 10^{-1} См/см при 60 °С, большую проницаемость метанола (примерно на 50%) по сравнению с Нафион-117.

Методом прививочной полимеризации стирола к техническому этилен-хлортрифторэтилену с последующим сульфированием получена мембрана (ЭХТФЭ-ПСС). Степень прививки в смеси растворителей метанола и метилхлорида составила 21,3%. Степень прививки увеличивается с повышением концентрации мономера до 60%, а затем снижается. Поглощение воды и метанола увеличивается до 97 и 30% соответственно с увеличением степени прививки. Мембраны обладают высокой ИОЕ, которая также зависит от степени прививки. Кроме того, с увеличением степени прививки прочность на разрыв и удлинение уменьшается. Протонная проводимость мембраны выше, чем Нафион-212 (49–102 мСм/см) [40]. Характеристики мембраны: протонная проводимость – 141 (27 °С), 237 (76 °С), 269 мСм/см (92 °С); ИОЕ – 1,13 мэкв/г; энергия активации – 8,27–9,726 кДж/моль.

Прививка стирола на пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) позволила получить привитые пленки различной степени прививки (1,5–36,5%). Степень прививки возрастает с увеличением концентрации мономера стирола и времени прививания (от 2 до 14 ч). Однородная мембрана была получена со степенью прививки ниже 30%. Полученные мембраны имеют повышенное водопоглощение, пониженную проницаемость по метанолу, чем мембраны Нафион-112, а также хорошие механические свойства. Характеристики мембраны: протонная проводимость – 27–235 мСм/см (92 °С), проницаемость по метанолу – $3,3 \cdot 10^{-4}$ см²/сек, энергия активации – 6–9 кДж, термостабильность – 180 °С, модуль Юнга – 248,6 МПа, предел прочности – 22,4 МПа, удлинение при разрыве – 4,65% [41].

Новые недорогие протонпроводящие сшитые мембраны на основе сульфированного полистирола, этилена, бутилена, полистирола и глутаральдегида (от 2 до 10%) были синтезированы в качестве замены дорогостоящей мембраны Нафюн-117 [42]. Глутаральдегид был использован в качестве сшивающего агента для улучшения стабильности размеров. Протонная проводимость сшитых мембран составляла порядка 10^{-2} См/см при температуре 25 °С. Топливный элемент с протонообменной мембраной достигал максимальной плотности мощности 68 и 58 мВт/см² при плотности тока 200 мА/см² для сшитых мембран с содержанием глутаральдегида 2 и 10% соответственно. Такая сшитая мембрана является хорошей заменой Нафюн-117 для применений в топливных элементах.

Синтезированные композитные ионообменные мембраны 4-стиролсульфонат натрия/поливинилиден-со-гексафторпропилен и 4-стиролсульфонат натрия/сульфированный полиэфирсульфон/углеродные точки показали хорошую гидрофильность (до 29%), ионную проводимость порядка 10^{-2} См/см и ионообменную емкость (от 1,91 до 2,72 мэкв/г) [43]. Мембраны химически и термически стабильны. Они могут быть хорошими кандидатами для электрохимических энергетических систем, а также для применения при высоких температурах.

Мембраны на основе сульфированных полимеров кажутся многообещающими для получения высокоэффективных мембран. Исследования их потенциальных возможностей продолжаются до сих пор.

Кислотно-основные композитные мембраны. В последние годы возрос интерес исследователей к протонпроводящим мембранам на основе кислотно-основных комплексов, которые демонстрируют улучшенную термостабильность и хорошую устойчивость к набуханию [43]. Главным преимуществом этого направления является возможность эксплуатации полученных материалов в широком интервале температур как во влажной, так и в сухой атмосфере. Простым подходом получения протонпроводящих мембран является смешивание кислоты и основания. Смешанные мембраны синтезируются путем сочетания полимерных азотсодержащих оснований с полимерными сульфоновыми, фосфоновыми или фосфорной кислотами, а также соединениями, содержащими кислотные группы, что приводит к образованию водородных связей или протонированию основных N-групп.

Среди всех протонпроводящих мембран, полученных в последние годы, полибензимидазол, допированный фосфорной кислотой, – единственный продукт, который был коммерчески применен как компонент топливных элементов [44]. Допирование кислотами приводит к появлению протонной проводимости, сильно зависящей от степени допирования. Мембраны обладают хорошей термостабильностью (до 160–200 °С) и низкой проницаемостью по метанолу. Их основные недостатки – низкая механическая прочность и вымывание фосфорной кислоты в области каталитического и газодиффузионного слоев мембраны при контакте

с водой, что приводит к снижению их протонной проводимости.

Мембраны из кислотно-основной полимерной смеси на основе СПЭЭК или орто-сульфированного полисульфона (СПС) и ПБИ продемонстрировали высокую термостойкость, термостабильность и механическую прочность [45]. Мембраны термостабильны до 250 °С. Мембраны СПЭЭК/ПБИ стабильны даже в кипящей воде в отличие от мембран СПЭЭК, которые растворимы в воде при температуре 40 °С, что обусловлено ионно-сшитой связью, образованной между СПЭЭК и ПБИ. Протонная проводимость составила 0,0046 См/см, ИОЕ – 1,58 мэкв/г, водопоглощение – 28%, в отличие от гомополимера СПЭЭК, где протонная проводимость составляет 0,0067 См/см, а водопоглощение – 58%. Мембраны СПЭЭК/ПБИ (90:10 масс. %) и СПС/ПБИ (95:5 масс. %) были исследованы в ячейке топливного элемента H₂/O₂ и показали вольтамперные характеристики, сравнимые с мембраной Нафюн-112 (табл. 5).

Серия композитных мембран была получена из сульфированного фторированного полиарилэфиркетона (СФ-ПАЭК) в качестве кислотного компонента и аминированного полиарилэфиркетона, содержащего нафтильную группу (амПАЭК-Na) в качестве основного компонента. Композитные мембраны демонстрируют улучшенную термическую, окислительную и размерную стабильность. Особенно эти композитные мембраны обладают хорошими растяжимыми свойствами как в сухом, так и во влажном состоянии. Протонная проводимость этих мембран при комнатной температуре составила 0,025 См/см, а при 80 °С – 0,065 См/см [45].

Мембранные материалы поливинил-1,2,4-триазола (ПВТ) и ортофосфорной кислоты, трифторметансульфо-кислоты (ТФМСК), поливинилфосфоновой кислоты (ПВФК), стиролсульфоновой кислоты (ССК), п-толуолсульфо-кислоты (ПТСК) были получены комплексобразованием при различных молярных соотношениях [46–48]. Перенос протона из звеньев кислот в триазольные кольца был доказан с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием. Термогравиметрический анализ показал, что образцы термически стабильны до 250, 300 °С. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали однородность материалов, а также пластифицирующий эффект. Протонная проводимость мембран увеличивается с концентрацией кислот и температуры (см. табл. 5).

Кислотно-основные мембраны, полученные смешиванием ПВФК и гетероциклами (имидазол, пиразол, 1-метилимидазол), прошли тестирование в работе топливного элемента в безводных условиях (в потоке сухого H₂/O₂). Удельная мощность составила 10 мВт/см² при температуре 80 °С, протонная проводимость мембран – 10^{-3} См/см при температуре 150 °С [49].

Жидкокристаллический поли(пиридиния-4-стиролсульфонат) синтезировали путем кислотно-основной реакции между поли-4-стиролсульфоновой кислотой и мезоморфным производным пиридина [50]. Термогравиметрический анализ показал, что полимер термостабилен до 258 °С. Максимальное число пере-

Таблица 5. Основные характеристики некоторых смесевых мембран

Table 5. Main characteristics of some mixed membranes

Органическая основа мембраны	Допант	Основные характеристики мембран
ПБИ	2 моля H_3PO_4 5,7 моля H_3PO_4 СПЭЭК	$2,5 \cdot 10^{-2}$ См/см (200 °С) $4,6 \cdot 10^{-3}$ См/см (комн.), $4,8 \cdot 10^{-2}$ См/см (170 °С), $7,8 \cdot 10^{-2}$ См/см (200 °С) 0,0046 См/см, ИОЕ – 1,58 мэк/г, термост. 250 °С, водопоглощ. 28%
СПАЭК	амПАЭК-Na	0,065 См/см (80 °С), термост. 340 °С, коэфф. набухания 13,6 при 80 °С и 21,7% при 100 °С, окисл. стабильность >6 ч. Предел прочности на разрыв 34,4–43,8 МПа, модуль Юнга 1,05–1,57 ГПа, отн. удлинение при разрыве 74,2–129,2% (сух. сост.)
СФ-ПЭЭК	ПС-БТ (8% масс.)	59 мСм/см (25 °С), 102 мСм/см (65 °С), ИОЕ – 1,52 мэк/г, набухание 8% (25 °С), плотность мощности 154 мВт/см ²
ПФЭС	имПЭС	>0,24 См/см (80 °С, вл. 100%), термост. 232 °С
ПВТ	ПВФК H_3PO_4 ТФМСК ССК ПТСК	$2,5 \cdot 10^{-5}$ См/см (без водн., 180 °С); 0,008 См/см (вл. 50%, 100 °С); 0,022 См/см (вл. 100%, 100 °С), термост. 250 °С $4 \cdot 10^{-3}$ См/см (без водн., 140 °С), $5 \cdot 10^{-3}$ См/см (150 °С), термост. 250 °С $2,2 \cdot 10^{-4}$ См/см (без водн., 150 °С), 0,012 См/см (80 °С), термост. 300 °С 0,015 См/см (без водн., 150 °С), 0,033 См/см (120 °С), 0,06 См/см (вл. 100%, 20 °С), термост. 250 °С $8 \cdot 10^{-4}$ См/см (без водн., 150 °С), 0,012 См/см (110 °С), термост. 250 °С
ПВФК	Имидазол Пиразол 1-метилимидазол	$7 \cdot 10^{-3}$ См/см $8 \cdot 10^{-4}$ См/см $1 \cdot 10^{-3}$ См/см

носов протонов и проводимость мембраны достигали 0,46 и $7,0 \cdot 10^{-6}$ См/см¹ соответственно.

Получение гибридных протонпроводящих мембран золь-гель методом. Синтез гибридных полимерных мембран является новым и интенсивно развивающимся направлением исследований. Крайне важно, чтобы органический наполнитель равномерно диспергировался в полимерной сети и сводил к минимуму самоагрегацию неорганических добавок в полимерных мембранах. Более того, неорганические наполнители не должны вымываться из мембранной матрицы при длительном применении. Одним из лучших способов получения органо-неорганической мембраны является золь-гель метод. Золь-гель метод может легко контролировать распределение частиц по размерам неорганической фазы в полимерной матрице. За счет формирования сшитой структуры между органическими и неорганическими компонентами мембрана будет обладать высокой протонной проводимостью, электрохимическими свойствами, высокой селективностью и термостабильностью [51].

В работе [52] описан синтез ряда органо-неорганических гибридных протонпроводящих мембран, полученных по типу полувзаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС), на основе матрицы поли-

винилхлорида (ПВХ) и 3-(метиламин)пропилтриметоксисилана (МАПТМС), ковалентно связанного с сополимерами. Структура ковалентно связанной полу-ВПС придает мембранам высокую механическую прочность. С увеличением содержания МАПТМС протонная проводимость и водосодержание снижаются, а устойчивость к окислению возрастает. Соотношение между протонной проводимостью и проницаемостью по метанолу у полученных гибридных мембран выше, чем у Нафiona-117. Все перечисленные свойства делают такие гибридные мембраны потенциальными системами для применения в составе метанольных ТЭ [52].

В работах [53, 54] также была выполнена серия экспериментов по созданию усовершенствованных протонпроводящих мембран на основе взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС).

При формировании ВПС одна из сеток, содержащая 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновую кислоту (АМПСК) в качестве сульфосодержащего компонента в сочетании с акрилонитрилом (АН) и N-винилпирролидоном (N-ВП), является гидрофильной и выполняет основные функции, обеспечивающие протонную проводимость, а другая, состоящая из АН и N-ВП в другом соотношении, является более гидрофобной и обеспечивает удовлетворительную механическую прочность

мембраны и ее барьерные свойства по отношению к компонентам рабочей среды топливного элемента (кислороду, водороду) [53]. Такие ВПС обладают протонной проводимостью 0,12–0,31 См/см при температуре 20 °С и 0,019–0,095 См/см при температуре 90 °С, предел прочности при растяжении (σ_r) составляет 2,04–2,54 МПа, при этом резко повышается модуль упругости материалов (Е) до 3,52–4,85 МПа, что позволяет использовать данные мембраны в температурном интервале до 90 °С [53].

Наиболее эффективным оказалось модифицирование кремнийорганическими мономерами мембран на основе ВПС. Введенные в ВПС мембраны кремнийорганические модификаторы позволяют получать ВПС с лучшими физико-механическими свойствами (σ_r = 2,24–2,59 МПа, Е = 4,50–9,58 МПа) при сохранении хорошей протонной проводимости (0,087–0,21 См/см при температуре 20 °С и 0,025–0,078 См/см при температуре 90 °С) [54].

Золь-гель технологией – гидролитической поликонденсацией тетраэтоксисилана в присутствии ортофосфорной кислоты и алкилароматических полиионов (олигомерные соли четвертичного аммония) – получены силикофосфатные протонпроводящие мембраны с высокой проводимостью – порядка 10^{-2} См/см [55]. Ограничением возможности применения этих мембран в электрических устройствах является их хрупкость.

Приготовлена двойная сшитая органо-неорганическая гибридная мембрана бромметилированный полиэфирэфиркетон (ВрПЭЭК)/3-аминопропил-триэтоксисилан (АПТЭС) с последующим допированием ортофосфорной кислотой с разным массовым содержанием H_3PO_4 [56]. Данная мембрана с содержанием АПТЭС 10 масс. % показала высокую протонную проводимость (61,7 См/см при температуре 200 °С) благодаря связанности ортофосфорной кислоты на поверхности мембраны. Мембрана продемонстрировала улучшенную механическую прочность и окислительную стабильность. По мнению авторов, двойная поперечно-сшитая органо-неорганическая гибридная система улучшила производительность высокотемпературных протоннообменных мембран [56].

Серия новых органо-неорганических гибридных протоннообменных мембран, приготовленных из сульфированного полиариленэфирсульфона, триэтоксисилана и тетраэтоксисилана, показала, что протонная проводимость, проницаемость для метанола и поглощение воды повышаются с увеличением содержания SiO_2 (3, 6 и 10 масс. %) [57]. Предположительно, улучшение термической и механической стабильности данных гибридных мембран объясняется введением частиц SiO_2 . В то время как композитная мембрана фосфорновольфрамовая кислота / сульфированный полиэфирсульфон (ФВК/ПЭС) обладает пониженной водопроницаемостью в топливных элементах [58]. Значения протонной проводимости увеличиваются с ростом температуры. Это может быть связано с тем, что подвижность динамических ионов способствует увеличению температуры, а также служит основой структуры полимера для улучшения ионной проводимости при высокой температуре.

Протонная проводимость мембраны составила от 52 до 116 мСм/см (90 °С), что сопоставимо с мембраной Нафион-117 (130 мСм/см). Поглощение воды композиционными мембранами ФВК/ПЭС (10–30%) снизилось до 10 и 20%. При добавлении 30% ФВК снижение поглощения воды не наблюдалось благодаря образованию прочных водородных связей между ПЭС и ФВК.

Органо-неорганическая гибридная мембрана [59], приготовленная золь-гель методом с использованием 3-глицидоксипропилтриметоксисилана, 3-меркаптопропилтриметоксисилана и сульфоновой кислоты, которая способна обеспечивать транспорт протонов, показала протонную проводимость, которая увеличилась до $7,62 \cdot 10^{-1}$ См/см в течение 24 ч. При увеличении содержания 3-меркаптопропилтриметоксисилана проницаемость для метанола снижалась, что указывает на то, что данные фрагменты могут ограничивать проникновение метанола.

Разработанная авторами [60] органо-неорганическая гибридная мембрана на основе сульфированного полиимида, бензимидазола и глицидилового эфира полиэдрических олигомерных силсесквиоксанов (Г-ПОСС) показала увеличение протонной проводимости с ростом температуры. Повышение протонной проводимости может быть связано с избыточным количеством воды, вовлеченной в гибридную мембрану. Фрагменты Г-ПОСС позволили ограничить поглощение воды в мембране за счет образования сшитой структуры. Показано, что протонная проводимость зависит от степени сульфирования полиимидов, содержащих бензимидазольную группу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных показал, что протонпроводящие мембраны на основе перфторированных сульфокислотных материалов типа Нафион обладают высокой протонной проводимостью, но имеют высокую стоимость, что является их главным недостатком. Кислотно-основные и органо-неорганические композитные мембраны имеют преимущество перед мембранами Нафион, так как они дешевле и отличаются хорошей термической и химической стойкостью.

Композитные мембраны являются чрезвычайно интересными с практической точки зрения объектами. Сочетание различных по химической природе блоков придает таким материалам принципиально новый комплекс свойств. Возможные области использования композитных материалов простираются от медицины и биотехнологий до телекоммуникационных систем и топливных элементов нового поколения.

Сополимеры на основе винильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений (1-винилазолы, винилпиридины) являются перспективными объектами для модификации. Обладая комплексом ценных физико-химических свойств (водорастворимость, нетоксичность, возможность химической модификации), они могут быть использованы как полимеры специального назначения в различных областях народного хозяйства: в качестве сорбентов, протонпроводящих мембран для топливных эле-

ментов, эмульгаторов, лекарственных препаратов.

Анализ химической стабильности, протонной проводимости, проницаемости для метанола, селективности, термической и механической прочности различных типов мембран на основе органических, ор-

гано-неорганических и неорганических соединений свидетельствует о том, что использование гибридных мембран может привести к улучшению этих свойств по сравнению с коммерчески доступными мембранами Нафюн.

REFERENCES

1. Souzy R., Ameduri B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2005;30(6):644-687. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.03.004>.
2. Qin C., Wang J., Yang D., Li B., Zhang C. Proton exchange membrane fuel cell reversal. A review. *Catalysts*. 2016;6(12):197. <https://doi.org/10.3390/catal6120197>.
3. Berezina N.P., Timofeev S.V., Rollet A.-L., Durand-Vidal S., Fedorovich N.V. Transport-structural parameters of perfluorinated membranes Nafion-117 and MF-4SK. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2002;38(8):903-908. <https://doi.org/10.1023/A:1016826131308>.
4. Liu X., Fang S., Ma Z., Zhang Y. Structure design and implementation of the passive μ -DMFC. *Micromachines*. 2015;6(2):230-238. <https://doi.org/10.3390/mi6020230>.
5. Mollà S., Compan V. Performance of composite Nafion/PVA membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2011;196(5):2699-2708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.022>.
6. Ainla A., Brandell D. Nafion (R)-polybenzimidazole (PBI) composite membranes for DMFC applications. *Solid State Ionics*. 2007;178(7):581-585. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.01.014>.
7. Escudero-Cid R., Montiel M., Sotomayor L., Loureiro B., Fatás E., Ocón P. Evaluation of polyaniline-Nafion® composite membranes for direct methanol fuel cells durability tests. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(25):8182-8192. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.130>.
8. Jadi B.S., Guerraf E.A., Bazzouai E.A., Wang R., Martins J.I., Bazzouai M. Synthesis, characterization, and transport properties of Nafion-polypyrrole membrane for direct methanol fuel cell (DMFC) application. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2019;23(8):2423-2433. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04355-w>.
9. Wang B., Hong L., Li Y., Zhao L., Wei Y., Zhao C., et al. Considerations of the effects of naphthalene moieties on the design of proton-conductive poly(arylene ether ketone) membranes for direct methanol fuel cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016;36(8):24079-24088. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06983>.
10. Ru C., Gu Y., Duan Y., Zhao C., Na H. Enhancement in proton conductivity and methanol resistance of Nafion membrane induced by blending sulfonated poly(arylene ether ketones) for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2019;573:439-447. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.030>.
11. Zhang X., Yu S., Zhu Q., Zhao L. Enhanced anhydrous proton conductivity of SPEEK/IL composite membrane embedded with amino functionalized mesoporous silica. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(12):6148-6159. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.050>.
12. Wang Y.Y., Xu J.M., Zang H., Wang Z. Synthesis and properties of sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) containing amino groups/functional titania inorganic particles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(12):6136-6147. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.035>.
13. Prapainainar P., Pattanapisutkun N., Prapainainar C., Kongkachuichay P. Incorporating graphene oxide to improve the performance of Nafion-mordenite composite membranes for a direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44:362-378. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.008>.
14. Yaroshenko F.A., Burmistrov V.A. Synthesis of hybrid materials based on MF-4SK perfluorinated sulfonated cation-exchange membranes modified with poly-antimonic acid and characterization of their proton conductivity. *Petroleum Chemistry*. 2018;58(9):770-773.
15. Prapainainara P., Dua Z., Kongkachuichaya P., Holmes S.M., Prapainainar C. Mordenite/Nafion and analcime/Nafion composite membranes prepared by spray method for improved direct methanol fuel cell performance. *Applied Surface Science*. 2017;421:24-41. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.004>.
16. Choi B., Huh Y., Park Y., Jung D., Hong W., Park H. Enhanced transport properties in polymer electrolyte composite membranes with graphene oxide sheets. *Carbon*. 2012;50(15):5395-5402.
17. Hammami R., Ahamed Z., Charradi K., Beji Z., Assaker I.B., Naceur J., et al. Elaboration and characterization of hybrid polymer electrolytes Nafion-TiO₂ for PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2003;38(26):11583-11590. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2013.02.013>.
18. Wang F., Roovers J. Functionalization of poly(aryl ether ether ketone) (PEEK): synthesis and properties of aldehyde and carboxylic acid substituted PEEK. *Macromolecules*. 1993;26(20):5295-5302. <https://doi.org/10.1021/ma00072a004>.
19. Nolte R., Ledjeff K., Bauer M., Mulhaupt R. Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) – a versatile proton conducting membrane material for modern energy-conversion technologies. *Journal of Membrane Science*. 1993;83(2):211-220. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85268-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85268-2).
20. Qi Z., Lefebvre C., Pickup P.G. Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1998;459(1):9-14.
21. Parnian M.J., Rowshanzamir S., Gashoul F. Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications. *Energy*. 2017;125:614-628. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.143>.
22. Cai H., Shao K., Zhong S., Zhao C., Zhang G., Li X.,

et al. Properties of composite membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK)/phenoxy resin (PHR) for direct methanol fuel cells usages. *Journal of Membrane Science*. 2007;297:162-173. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.040>.

23. Di Vona M.L., D'Epifanio A., Marani D., Trombetta M., Traversa E., Licoccia S. SPEEK/PPSU-based organic-inorganic membranes: proton conducting electrolytes in anhydrous and wet environments. *Journal of Membrane Science*. 2006;279:186-191.

24. Zaidi S.M.J., Mikhailenko S.D., Robertson G.P., Guiver M.D., Kaliaguine S. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*. 2000;173(1):17-34. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00345-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00345-8).

25. Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K. Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane. *Journal of Membrane Science*. 2006;280(1-2):389-396. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.01.043>.

26. Zhang H., Fan X., Zhang J., Zhou Z. Modification research of sulfonated PEEK membranes used in DMFC. *Solid State Ion*. 2008;179(27-32):1409-1412. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.018>.

27. Sengul E., Erdener H., Akay R.G., Yucel H., Bac H.N., Eroglu I. Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34(10):4645-4652. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.066>.

28. Li X., Liu C., Xu D., Zhao C., Wang Z., Zhang G., et al. Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK)/polypyrrole composite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;162(1):1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.030>.

29. Bonnet B., Jones D.J., Roziere J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., et al. Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2000;3(2):87-92.

30. Salarizadeh P., Ja-vanbakht M., Pourmahdian S. Fabrication and physico-chemical properties of iron titanate nanoparticles based sulfonated poly(ether ether ketone) membrane for proton exchange membrane fuel cell application. *Solid State Ionics*. 2015;281:12-20. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.08.014>.

31. Kang K., Kim D. Toughened polymer electrolyte membranes composed of sulfonated poly(arylene ether ketone) block copolymer and organosiloxane network for fuel cell. *Solid State Ionics*. 2019;335:23-31.

32. Xie Y., Xie Y., Liu D., Li D., Han X., Li S., et al. Highly proton conducting proton-exchange membranes based on fluorinated poly(arylene ether ketone)s with octasulfonated segments. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*. 2018;56(1):25-37. <https://doi.org/10.1002/pola.28857>.

33. Li J., Qiao J., Lian K. Hydroxide ion conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. *Energy Storage Materials*. 2020;24:6-21. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.012>.

34. Kakati N., Das G., Yoon Y.S. Proton-conducting membrane based on epoxy res-in-poly(vinyl alcohol)-sulfosuccinic acid blend and its nanocomposite with sulfonated multiwall carbon nanotubes for fuel-cell application. *Journal of the Korean Physical Society*. 2016;68(2):311-316. <https://doi.org/10.3938/jkps.68.311>.

35. De Oliveira A.H.P., Alcaraz-Espinoza J.J., Da Costa M.M., Nasci-mento M.L.F., Swager T.M., De Oliveira H.P. Improvement of Baker's yeast-based fuel cell power output by electrodes and proton exchange membrane modification. *Materials Science and Engineering*. 2019;105:110082-110089. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110082>.

36. Gupta U.K., Pramanik H. A study on synthesis of chemical crosslinked polyvinyl alcohol-based alkaline membrane for the use in low-temperature alkaline direct ethanol fuel cell. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*. 2019;16(4):41005. <https://doi.org/10.1115/1.4043156>.

37. Ruiz J., Mantecon A., Cadiz V. Synthesis and properties of hydrogels from poly(vinyl alcohol) and ethylenediaminetetraacetic dianhydride. *Polymer*. 2001;42(15):6347-6354. [10.1016/S0032-3861\(01\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00082-9).

38. Dong Y., Xu H.L., He M.L., Fu F.Y., Zhu C.J. Synthesis and properties of sulfonated poly(phosphazene)-graft-poly(styrene-co-N-benzylmaleimide) copolymers via atom transfer radical polymerization for proton exchange membrane. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015;132:29-35.

39. Hsu C.Y., Kuo M.H., Kuo P.L. Preparation, characterization, and properties of poly(styrene-b-sulfonated isoprene)s membranes for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Journal of Membrane Science*. 2015;484:146-153. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.038>.

40. Abdel-Hamed M.O. Styrene grafted ethylene chlorotrifluoroethylene (ECTFE-g-PSSA) protonic membranes: preparation, characterization, and transport mechanism. *Polymers for Advanced Technologies*. 2017;29(1):658-667. <https://doi.org/10.1002/pat.4194>.

41. Abdel-Hady E.E., Abdel-Hamed M.O., Awad S., Hmamm M.F.M. Characterization and evaluation of commercial poly(vinylidene fluoride)-g-sulfonated Polystyrene as proton exchange membrane. *Polymers for Advanced Technologies*. 2018;29(1):130-142. <https://doi.org/10.1002/pat.4194>.

42. Bhavani P., Sangeetha D. Glutaraldehyde cross-linked sulphonated poly styrene ethylene butylene poly styrene membranes for methanol fuel cells. *International Journal of Plastics Technology*. 2015;19(1):137-152. <https://doi.org/10.1007/s12588-015-9103-6>.

43. Sharma P.P., Yadav V., Gahlot S., Srivastava D.N., Kulshrestha V., Lebedeva O.V., et al. Acid resistant PVDF-CO-HFP based copolymer proton exchange membrane for electro-chemical application. *Journal of Membrane Science*. 2019;573:485-492. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.006>.

44. Li S., Zhen Z., Liu M., Li W., Ukai J., Hase K. Synthesis and properties of imidazole-grafted hybrid inorganic-organic polymer membranes. *Electrochimica Acta*. 2006;51(7):1351-1358. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.07.010>.

45. Guo M., Liu B., Liu Z., Wang L., Jiang Z. Novel acid-base molecule-enhanced blends/copolymers for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 2009;189(2):894-901.
46. Celik S.U., Akbey U., Graf R., Bozkurt A., Spiess H.W. Anhydrous proton-conducting properties of triazole-phosphonic acid copolymers: a combined study with MAS NMR. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2008;10(39):6058-6066. <https://doi.org/10.1039/b807659f>.
47. Aslan A., Bozkurt A. Development and characterization of polymer electrolyte membranes based on ionic cross-linked poly(1-vinyl-1,2,4 triazole) and poly(vinylphosphonic acid). *Journal of Power Sources*. 2009;191(2):442-447. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.040>.
48. Ozden S., Celik S.U., Bozkurt A. Polymer electrolyte membranes based on p-toluenesulfonic acid doped poly(1-vinyl-1,2,4-triazole): synthesis, thermal and proton conductivity properties. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2010;48(10):1016-1021. <https://doi.org/10.1002/polb.21990>.
49. Yamada M., Honma I. Anhydrous proton conducting polymer electrolytes based on poly(vinylphosphonic acid)-heterocycle composite material. *Polymer*. 2005;46(9):2986-2992. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.056>.
50. Yang X.H., Tan S., Liang T., Wei B.Z., Wu Y. A unidomain membrane prepared from liquid-crystalline poly(pyridinium 4-styrene sulfonate) for anhydrous proton conduction. *Journal of Membrane Science*. 2016;523:355-360.
51. Schmidt H., Jonschker G., Goedicke S., Menning M. The sol-gel process as a basis technology for nanoparticle-dispersed inorganic-organic composites. *Journal Sol-Gel Science and Technology*. 2000;19:39-51. <https://doi.org/10.1023/A:1008706003996>.
52. Levy D., Esquivias L. Sol-gel processing of optical and electrooptical materials. *Advanced Materials*. 1995;(7):120-129.
53. Tamaki R., Samura K., Chujo Y. Synthesis of polystyrene and silica gel polymer hybrid via π -interactions. *Chemical Communications*. 1998;1131-1132. <https://doi.org/10.1039/A708948A>.
54. Murtucci A., Guglielmi M., Urabe K. Influence of the host matrix on the microstructure of sol-gel films doped with CdS and PbS Q-Dots. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1998;11:105-116.
55. Chan C.-K., Peng S.L., Chu I.-M., Ni S.-C. Effects of heat treatment on the properties of poly(methyl methacrylate)/silica hybrid materials prepared by sol-gel process. *Polymer*. 2001;42(9):4189-4196. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00817-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00817-X).
56. Zhang N., Wang B., Zhao C., Zhang Y., Bu F., Cui Y., et al. Dual cross-linked organic-inorganic hybrid polymer electrolyte membranes based on quaternized poly(ether ether ketone) and (3-aminopropyl)-triethoxysilane. *Journal of Power Sources*. 2015;275:815-822. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.078>.
57. Ren J., Zhang S., Liu Yu., Wang Y., Pang J., Qin Hong W., et al. A novel crosslinking organic-inorganic hybrid proton exchange membrane based on sulfonated poly(arylene ether sulfone) with a 4-aminophenyl side group for use in fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2013;434:161-170. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.056>.
58. Kima A.R., Park C.J., Vinokhannan M., Yoo D.J. Sulfonated polyester sulfone/heteropoly acid composite membranes as electrolytes to improve the energy output of proton exchange membrane fuel cells. *Composites Part B: Engineering*. 2018;155:272-281. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.016>.
59. Moza J., Duran A., Aparicio M. Sulfonic acid-functionalized hybrid organic-inorganic proton exchange membranes synthesized by sol-gel using 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS). *Journal of Power Sources*. 2015;297:208-216. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.119>.
60. Pan H., Zhang Ya., Pu H., Chang Z. Organic-inorganic hybrid proton exchange membrane based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes and sulfonated polyimides containing benzimidazole. *Journal of Power Sources*. 2014;263:195-202. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.055>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лебедева Оксана Викторовна,

к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
lebedeva@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-1609-4924>

Сипкина Евгения Иннокентьевна,

к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
evgiv84@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9220-9765>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Oksana V. Lebedeva,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
lebedeva@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-1609-4924>

Evgeniya I. Sipkina,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
evgiv84@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9220-9765>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 25.11.2022.

Одобрена после рецензирования 23.01.2023.

Принята к публикации 30.05.2023.

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 25.11.2022.

Approved after reviewing 23.01.2023.

Accepted for publication 30.05.2023.