ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2021, том 57, № 11, с. 645–653

УДК 544.623,54.126

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА[1]

© 2021 г. К. С. Новикова[a], Э. Ф. Абдрашитов[b], Д. А. Крицкая[b, *], А. Н. Пономарев[b], Е. А. Сангинов[a], Ю. А. Добровольский[a]

[a] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

[b] *Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Черноголовка, Россия*

**e-mail: dianakrit@gmail.com*

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.
После доработки 29.03.2021 г.
Принята к публикации 05.04.2021 г.

Синтезированы новые ионообменные мембраны на основе коммерческой пористой пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сульфированного полистирола. Для формирования композита “пористый ПТФЭ–полистирол” использован метод термической полимеризации стирола, сорбированного в поры пленки-матрицы из раствора. Использование пористого ПТФЭ в качестве исходной матрицы позволяет эффективно получать композиты, прекурсоры ионообменных мембран. Сульфированием композитов “пористая пленка ПТФЭ–полистирол” сформированы мембраны с обменной емкостью до 2.8 ммоль/г. Исследованы состав и основные физико-химические свойства новых композитных протон-проводящих мембран. Показано, что полученные мембраны обладают хорошими транспортными свойствами. Протонная проводимость насыщенных водой мембран при комнатной температуре достигает 0.13 См/см, гидратное число равно 30. Сравнительные испытания синтезированных мембран и коммерческой мембраны Нафион в прямом метанольном топливном элементе при 60°С показали, что характеристики топливного элемента с мембранами “пористый ПТФЭ–сульфированный полистирол” не уступают характеристикам топливного элемента с мембраной Нафион-115.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, протонная проводимость, нанокомпозиты, пористый политетрафторэтилен, сульфированный полистирол

DOI: 10.31857/S042485702110011X

ВВЕДЕНИЕ

Композитные протонпроводящие мембраны на основе коммерческих полимерных пленок с внедренным сульфированным полистиролом (**ПС**) являются дешевыми альтернативами иономеров типа Нафион [1–3]. Наиболее перспективным в качестве матрицы является использование перфторированных полимеров, в особенности политетрафторэтилена (**ПТФЭ**), благодаря их высокой химической стойкости и хорошим механическим свойствам. На их основе удается получить мембраны, обладающие не только высокой протонной проводимостью, но и удовлетворительной химической стабильностью в условиях работы водородно-воздушного топливного элемента (**ТЭ**) [4, 5]. Ранее нами был разработан метод синтеза полимерных композитов без использования ионизирующего излучения путем термической полимеризации стирола, сорбированного в пленку-матрицу из раствора мономера или его насыщенных паров [3, 6]. Показано, что мембраны, полученные сульфированием этих композитов, обладают отличными транспортными свойствами.

Эффективность процесса полимеризации стирола в пленке-матрице существенным образом зависит от способности пленки сорбировать стирол. Проблему низкой сорбционной емкости, ограничивающей применение разработанного метода в случае использования ПТФЭ, удалось ре-

[1] По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 30.11.–07.12.2020.

шить, используя одноосную деформацию пленки ПТФЭ в растворе мономера при комнатной температуре для образования в ней пористой структуры, заполняемой этим раствором [7, 8]. Пористая структура при одноосном растяжении полимерных пленок в жидкостях представляет собой множество полимерных нитей-тяжей, соединяющих края разрывов-трещин (крейзов), возникающих на поверхности пленок и прорастающих от одной поверхности к другой при растяжении. Сорбция и последующая полимеризация стирола заполняет трещины-разрывы растянутой пленки ПТФЭ, формируя ПС-фазу в виде множества сквозных каналов, соединяющих поверхности, и обеспечивая в дальнейшем более высокую протонную проводимость мембран по сравнению с композитными мембранами, в которых проводящая фаза распределена равномерно по объему [3]. Однако учитывая экспериментальную сложность модифицирования растянутого ПТФЭ, более перспективным является использование промышленных пленок пористого ПТФЭ, получаемых деформацией полимерных пленок с последующим отжигом.

Промышленные пористые пленки перфторированных полимеров широко используются в качестве матриц, в которые тем или иным способом вводятся и закрепляются ионогенные центры, формируя ион-проводящие мембраны [9–13]. Так, в работе [9] ионообменные мембраны были получены путем термической сополимеризации стирола с дивинилбензолом (**ДВБ**) в пористой пленке ПТФЭ с последующим сульфированием. В качестве исходной матрицы использовался ПТФЭ пористостью 45% производства Pall Co., USA. Протонная проводимость синтезированных авторами мембран сравнима с проводимостью мембран Нафион. Такие мембраны обладают более низкой проницаемостью метанола, чем Нафион-117, и могут рассматриваться как альтернативные электролиты для метанольных ТЭ.

Целью настоящей работы было исследование возможности формирования эффективных протон-проводящих мембран на основе отечественных промышленных пористых пленок ПТФЭ, используя разработанный ранее метод синтеза полимерного композита, – внедрение полистирола в полимерные пленки путем термической полимеризации сорбированного стирола с последующим его сульфированием и исследование физико-химических свойств получаемых мембран, включая испытания в метанольно-воздушном ТЭ. В задачу работы входило также провести испытание более эффективного способа синтеза полимерного композита, используя упаковку образца в виде “сэндвича” из пленки-матрицы и слоев сорбента, насыщенных реакционным раствором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пленок-композитов

В качестве полимерной матрицы использовали пористые пленки ПТФЭ (**пор-ПТФЭ**) производства ООО “Формопласт”, Санкт-Петербург. Толщина исходной пленки составляет около 110 мкм. Пористость пленки пор-ПТФЭ (об. %) оценивали, определяя удельный вес пористой пленки и сопоставляя его с удельным весом ПТФЭ. Эффективную пористость ($см^3$/г пленки-матрицы) – свободный объем, доступный для сорбции, рассчитывали по увеличению веса пленки после ее выдерживания в изопропиловом спирте, толуоле или стироле.

Полимерные композиты “пористый ПТФЭ–полистирол” (**пор-ПТФЭ–ПС**) получали, формируя из пленки-матрицы и слоев сорбента образец “сэндвич”, который погружали на 0.5 ч в раствор стирол–дивинилбензол–перекись бензоила (в соотношении – 100 мл/5 мл/1 г) для пропитки–насыщения, после чего сэндвич переносили в герметичный сосуд, выдерживаемый при 90°C в течение 1.5–2 ч для сополимеризации стирола и дивинилбензола. По окончании полимеризации полученные композиты промывали в толуоле, сушили и определяли увеличение веса образца (привес) Δm_{PS} в вес. % по отношению к исходному весу пленки-матрицы.

Сульфирование синтезированных композитов

Сульфирование композитов проводили выдерживанием их сначала при 80°C в 0.1 М растворе HSO_3Cl в течение 6 ч, а затем, после промывки водой и сушки, в концентрированной серной кислоте при 60°C в течение суток. Для определения обменной емкости (**ОЕ**, ммоль/г) полученных мембран пор-ПТФЭ–сульфированный полистирол (**пор-ПТФЭ–сПС**) отмытые от кислоты образцы предварительно обрабатывали 0.1 М раствором HCl с последующей промывкой дистиллированной водой. Обменную емкость (ОЕ) мембран определяли потенциометрическим кислотно-основным титрованием в 1 М растворе NaCl.

Изучение состава и морфологии синтезированных композитов

Состав поверхностного слоя композитов пор-ПТФЭ–ПС и мембран пор-ПТФЭ–сПС на их основе анализировали ИК НПВО на приборе Vertex 70V (Bruker Optik GmbH, Германия) с алмазной приставкой фирмы Bruker. Спектры регистрировали в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$, число сканов – 50. Протонную проводимость водонасыщенных мембран измеряли в поперечном направлении методом импедансной спектроскопии на импедансметре Z-3000

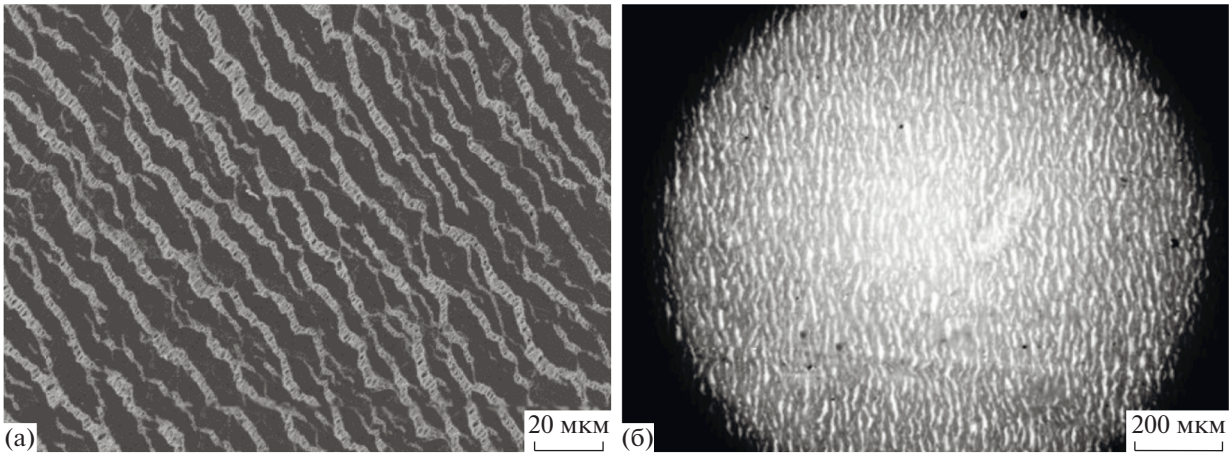

Рис. 1. СЭМ-фотография поверхности пленки пор-ПТФЭ (а) и фотография этой же пленки в проходящем свете оптического микроскопа (б).

(ООО "Элинс") в диапазоне частот от 10 Гц до 2000 кГц, используя позолоченные электроды с активной площадью 0.2 см^2. Сопротивления образцов определены из годографов импеданса по высокочастотной отсечке на оси активных сопротивлений.

Влагоемкость синтезированных мембран (Δm_{H_2O}, вес. % по отношению к весу сухой мембраны) определяли как относительное увеличение массы после выдерживания их в воде при комнатной температуре. Перед взвешиванием увлажненной мембраны избыток воды с ее поверхности удаляли фильтровальной бумагой.

Измерения коэффициента проницаемости метанола через синтезированные мембраны проводили на двухкамерной установке, разделенной исследуемой мембраной. Изменение концентрации метанола в камерах регистрировали по интенсивности полосы поглощения при 1015 см$^{-1}$ (валентные колебания С–О) в ИК-спектре НПВО раствора метанол–вода.

Морфологию и распределение сульфированного ПС по сечению мембран пор-ПТФЭ–сПС исследовали сканирующей электронной микроскопией (**СЭМ**) на микроскопе Zeiss LEO SUPRA 25, снабженном EDX системой для микроанализа. Поперечные срезы мембран и композитов готовили из пленок-образцов, предварительно залитых расплавленным полиэтиленом, используя микротом МС-2.

Сравнительные испытания мембран в прямом метанольном топливном элементе

Сравнительные испытания синтезированных мембран и мембран Нафион в прямом метанольном топливном элементе (**ПМТЭ**) проводили в ячейке Electrochem с активной площадью 1 см^2. Для изготовления анодных и катодных электродов каталитические чернила наносили на газодиффузионную бумагу Freudenberg H23C4 и Freudenberg H23C8. В работе использовался катализатор HiSPEC PtRu/C (50 мас. % Pt, 25 мас. % Ru). Сборку мембранно-электронного блока (**МЭБ**) для пор-ПТФЭ–сПС проводили без использования горячего прессования. В качестве топлива использовался 1 М раствор метанола, подаваемый мембранным наносом со скоростью 5 мл/мин. Вольт-амперные и мощностные характеристики ПМТЭ измерены с использованием потенциостата PS-45X ("Ellins", Россия). МЭБ предварительно выдерживали под нагрузкой E = = 0.2 В при T = 60°С в течение 1 ч. Вольт-амперные характеристики записывали при скачкообразных изменениях нагрузки с выдержкой в течение 1 мин при каждом значении потенциала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционные свойства и пористость пленки-матрицы пор-ПТФЭ

На рис. 1 представлены СЭМ-микрофотография поверхности пленки пор-ПТФЭ (а), а также фотография этой же пленки в проходящем свете оптического микроскопа (б). Как видно, поверхность пленки пор-ПТФЭ (а) покрыта практически регулярной сетью трещин-разрывов шириной около 2–4 мкм, края которых соединены множеством полимерных нитей-тяжей. Светящиеся штрихи, наблюдаемые на фотографии (б), свидетельствуют о том, что трещины в пленке пор-ПТФЭ формируются в виде сквозных пор. Микрофотография рис. 1а позволяет также оценить долю поверхности пористой пленки, занятой трещинами с нитями-тяжами, соединяющи-

Таблица 1. Сорбция изопропанола и толуола в исходную пористую пленку пор-ПТФЭ и в композиты пор-ПТФЭ–ПС с разным содержанием ПС

Содержание ПС в композите, вес. %	Количество сорбированного изопропанола, вес. %	Количество сорбированного толуола, вес. %
0	31	42
14	1	75
28	1	111
34	1	142
48	1	230
52	2	263

ми включения кристаллической фазы, как $\varepsilon_{пов} \approx$ 0.2–0.3.

Измеренный удельный вес пленки пор-ПТФЭ составил 1.05 г/см^3. Из сопоставления этого значения с удельным весом монолитной фторопластовой пленки (2.1 г/см^3), пористость исследуемой пленки пор-ПТФЭ составляет 50 об. %. При погружении пленки пор-ПТФЭ в изопропиловый спирт, толуол или стирол пленка становится прозрачной, а объем сорбированных растворителей сравним с объемом пор пленки, что свидетельствует о хорошей смачиваемости и практически полном заполнении пор жидкостью. Эффективное впитывание жидкостей в химически неактивную пористую систему естественно отнести на счет развитой системы капилляров, сформировавшейся при изготовлении пор-ПТФЭ в результате одноосного растяжения ПТФЭ при высокой температуре [14, 15].

Синтез и свойства композитов пор-ПТФЭ–ПС

Используя упаковку матрицы в сэндвич, предварительно пропитанный реакционным раствором, и выдерживая его в герметичном сосуде при 90°С, получены прекурсоры мембран (композиты пор-ПТФЭ–ПС), содержащие до 50 вес. % ПС. Предварительная упаковка образцов и насыщение их раствором мономеров позволили существенно упростить методику синтеза, снизить расход реактивов и общее время процесса в сравнении с методикой, применяемой ранее [3].

Измерение размеров синтезированных композитов после промывки в толуоле и последующей сушки показало, что их площадь составляет около 60–80% площади исходного пористого образца и практически не изменяется при увеличении количества внедренного ПС. При этом толщина образцов заметно увеличивается.

Изменение пористости синтезированных композитов пор-ПТФЭ–ПС по сравнению с исходной пленкой пор-ПТФЭ контролировали по изменению их способности впитывать изопропанол, который практически не сорбируется полистиролом. В табл. 1 представлены результаты измерения сорбции изопропанола и толуола в исходную пористую пленку пор-ПТФЭ и в композиты пор-ПТФЭ–ПС с разным содержанием ПС. Как следует из этих данных, даже при малом содержании ПС в композите (Δm_{PS} =14 вес. %) количество сорбированного изопропанола не превышает 1–2 вес. %, что может свидетельствовать о практическом отсутствии доступных внутренних пор в композитах пор-ПТФЭ–ПС. В то же время, как следует из данных табл. 1, композиты пор-ПТФЭ–ПС весьма эффективно сорбируют толуол. Среднее отношение веса сорбированного толуола к весу ПС составляет около 4. Это практически в 4–5 раз выше аналогичных значений, полученных нами ранее для композитов на основе поливинилиденфторида (**ПВДФ**) и полиолефинов [3, 16]. Наблюдаемое эффективное набухание композитов пор-ПТФЭ–ПС в толуоле следует, очевидно, рассматривать как свидетельство меньшего значения модуля нормальной упругости пористого ПТФЭ и результат того, что накопленный полистирол сосредоточен в трещинах-разрывах, где сдерживание набухания растяжением матрицы заметно ослаблено.

В ИК-спектрах поверхности композитов пор-ПТФЭ–ПС наблюдается поглощение в области 700 см$^{-1}$, соответствующее характеристическому поглощению ПС. Интенсивность этой полосы несколько увеличивается при накоплении ПС в композите, однако остается достаточно низкой, составляя около 30% от интенсивности поглощения 100%-ного ПС.

На рис. 2 представлены микрофотографии СЭМ поверхности исходной пористой пленки (а) и композита пор-ПТФЭ–ПС с 29 вес. % ПС (б). Как видно, следы трещин отлично просматриваются как на поверхности исходного композита, так и после заполнения их полистиролом. Оценки геометрии показывают, что площади исходного образца и композита, занятых трещинами, составляют около 0.2 от всей поверхности. Аналогичная картина наблюдается и на поверхности срезов (рис. 2в и 2г).

Формирование мембран на основе композитов пор-ПТФЭ-ПС и исследование их свойств

В табл. 2 представлены значения ОЕ сульфированных композитов пор-ПТФЭ–сПС. ОЕ увеличивается с ростом содержания ПС и достигает 2.8 ммоль/г для образца с 95 вес. % ПС. Степень сульфирования ПС не превышает 90% от расчетной.

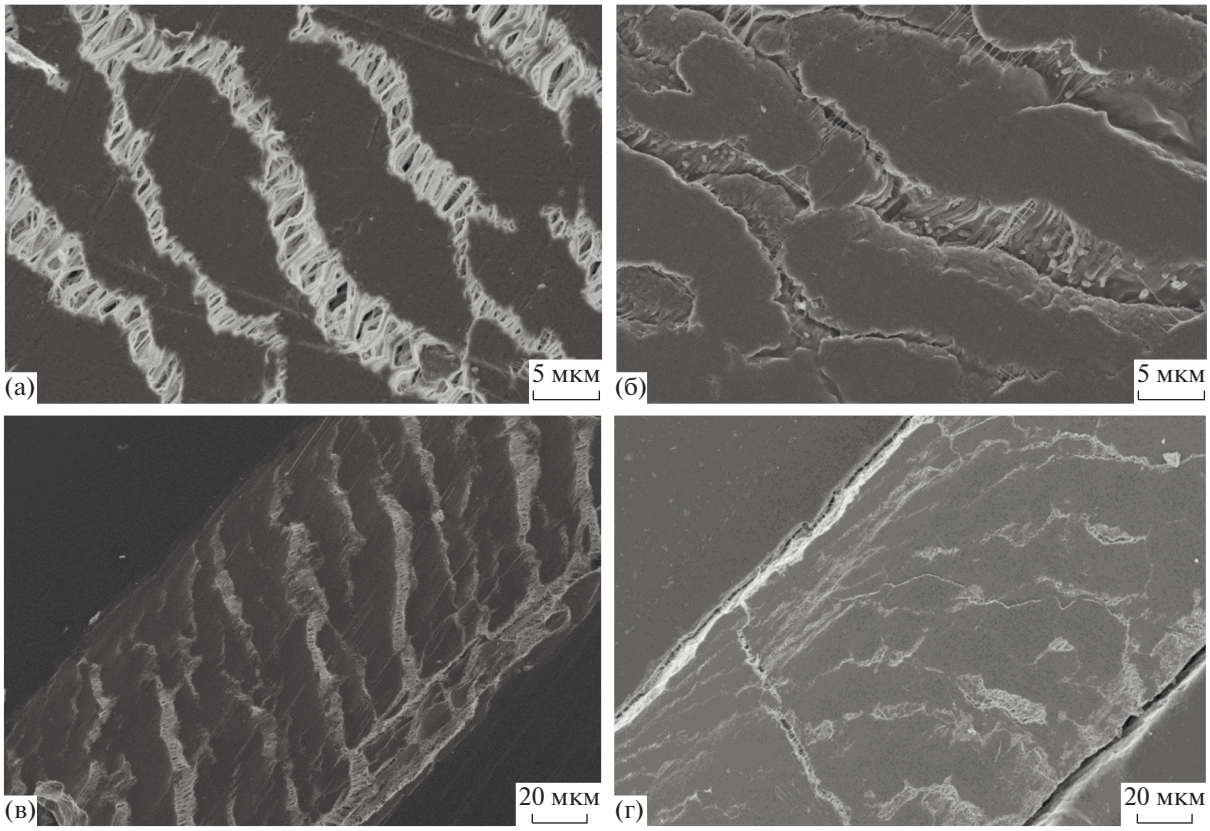

Рис. 2. СЭМ-микрофотографии поверхности (а), (б) и поперечных срезов (в), (г) исходного пористого ПТФЭ (а), (в) и композита пор-ПТФЭ–ПС с 29 вес. % ПС (б), (г).

В ИК-НПВО-спектрах поверхности полученных мембран наблюдаются полосы поглощения при 1035 и 1007 см$^{-1}$, характерные для сульфированного полистирола и относящиеся к валентному симметричному колебанию S=O группы SO_3^- и C–S группы. Интенсивность полос поглощения в этом диапазоне спектра растет с увеличением среднего по мембране значения ОЕ.

Проведен энергодисперсионный микроанализ распределения фтора и серы по толщине скола мембраны пор-ПТФЭ–сПС (ОЕ = 1.2 ммоль/г). Диаметр бомбардирующего электронного пучка составляет 2–4 нм. Результаты измерения нормированы к значениям интенсивности в середине сечения мембраны и приведены на рис. 3. Следует обратить внимание на корреляцию обратных отклонений концентраций этих двух элементов F и S, характеризующих, соответственно, матрицу и внедренный сульфированный полистирол, что можно объяснить гетерогенной картиной скола композита и согласуется с картиной рис. 2.

На рис. 4 количество воды, сорбируемой в мембраны пор-ПТФЭ–сПС при комнатной температуре (Δm_{H_2O}, вес. % по отношению к весу сухой мембраны), сопоставлено с соответствующими значениями ОЕ. В этих же координатах приведены литературные данные для мембран на основе сульфированного ПС в пористых пленках ПВДФ [10] и ПТФЭ [9]. Как видно, для всех мем-

Таблица 2. Расчетные ($ОЕ_{расч}$) и экспериментально измеренные ($ОЕ_{эксп}$) значения ОЕ мембран пор-ПТФЭ–сПС

№ п/п	Содержание ПС, вес. %	$ОЕ_{расч}$*, ммоль/г	$ОЕ_{эксп}$, ммоль/г
1	16	1.2	1.2
2	21	1.5	1.2
3	21	1.5	1.4
4	29	1.8	1.5
5	35	2.1	1.7
6	45	2.4	1.9
7	57	2.7	2.4
8	95	3.5	2.8

* Расчетные значения ОЕ мембран получены исходя из условия внедрения одной сульфогруппы в каждое мономерное звено ПС.

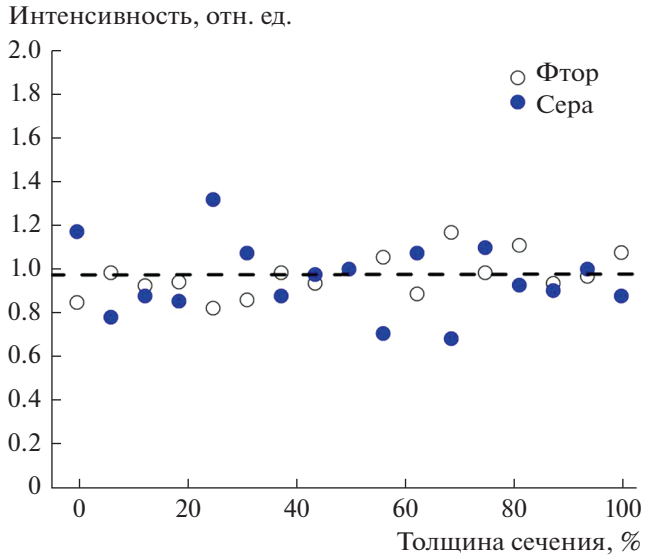

Рис. 3. Распределение фтора и серы по сечению мембраны пор-ПТФЭ–сПС (ОЕ = 1.2 ммоль/г).

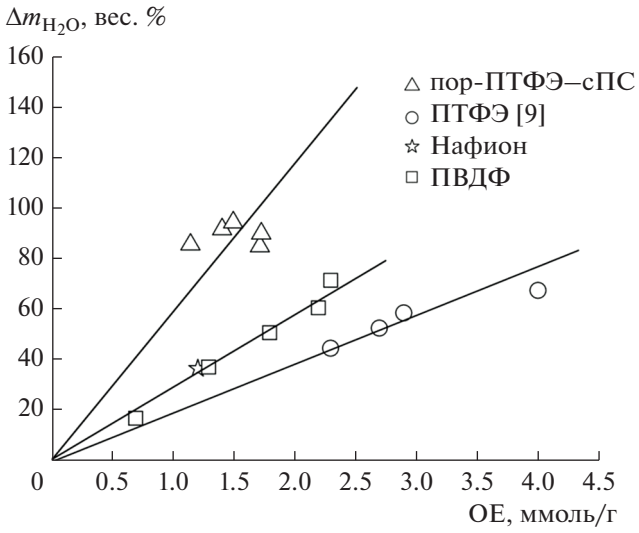

Рис. 4. Сопоставление количества воды, сорбированной в мембраны пор-ПТФЭ–сПС при температуре 23 ± 2°C, с соответствующими значениями ОЕ. Для сравнения приведены также литературные данные для мембран на основе пористых пленок ПТФЭ [9] и ПВДФ [10].

бран наблюдаются линейные зависимости $\Delta m_{H_2O} \sim$ ОЕ. При этом среднее гидратное число (n) для мембран пор-ПТФЭ–сПС, полученных в данной работе, составляет ~30 моль воды на 1 моль сульфогрупп, тогда как для подобных мембран на основе пористых пленок ПТФЭ [9] и ПВДФ [10] оно составляет 11 и 16, соответственно. Более высокие значения сорбции воды для мембран пор-ПТФЭ–сПС могут быть обусловлены меньшим модулем нормальной упругости исходной пленки-матрицы.

На рис. 5 значения удельной протонной проводимости σ водонасыщенных мембран пор-ПТФЭ–сПС при комнатной температуре сопоставлены с соответствующими значениями обменной емкости. На этом же рисунке представлены аналогичные литературные данные для мембраны Нафион-117 и мембран на основе пористых пленок ПТФЭ [9] и ПВДФ [10]. В целом, протонная проводимость мембран на основе пористых пленок и сульфированного ПС растет с увеличением обменной емкости. При этом протонные проводимости мембран [9] и [10] при сравнимых значениях ОЕ ниже, чем для синтезированных мембран пор-ПТФЭ–сПС. Можно предположить, что наблюдаемое различие связано с различием способности мембран сорбировать воду, что выражается в величинах гидратного числа n (рис. 4).

Действительно, сечение ионпроводящих каналов мембраны S_{H_2O}, должно увеличиваться с ростом Δm_{H_2O}. Полагая, что объем воды, заполняющей ион-проводящие каналы, υ_{H_2O} и количество сорбированной воды Δm_{H_2O} связаны соотношением $\upsilon_{H_2O} \sim \Delta m_{H_2O}$, относительные изменения S_{H_2O} при изменении значения Δm_{H_2O} в сравниваемых мембранах можно оценить как:

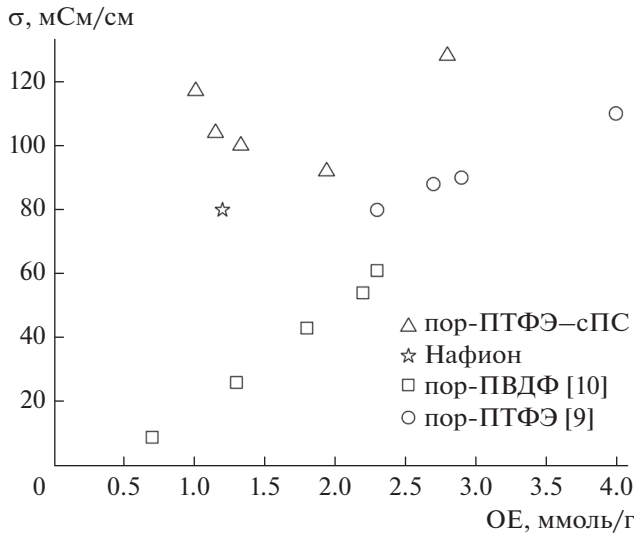

Рис. 5. Сопоставление протонной проводимости мембран пор-ПТФЭ–сПС, а также мембран [9], [10] и Нафион-117, выдержанных в воде при температуре 23 ± 2°C, с соответствующими значениями ОЕ.

$$S_{H_2O} \sim \left(\upsilon_{H_2O}\right)^{2/3} \quad \text{и} \quad S_{H_2O} \sim \left(\Delta m_{H_2O}\right)^{2/3}.$$

На рис. 6 значения σ для мембран пор-ПТФЭ–сПС и мембран [9, 10] и Нафион-117 сопоставлены

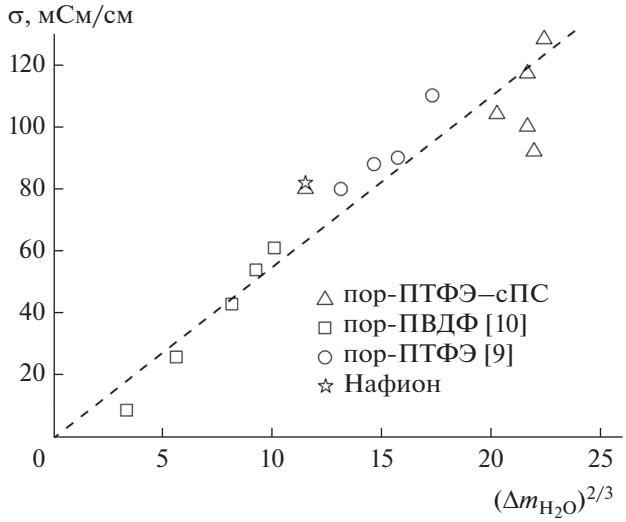

Рис. 6. Сопоставление протонной проводимости мембран пор-ПТФЭ–сПС, а также мембран Нафион-117, [9] и [10] в воде при температуре 23 ± 2°C с параметром $(\Delta m_{H_2O})^{2/3}$.

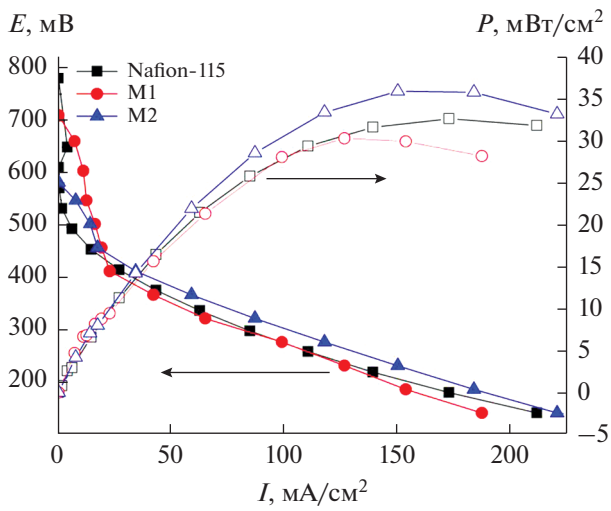

Рис. 7. Вольт-амперные и мощностные характеристики ПМТЭ на мембранах Нафион-115 и пор-ПТФЭ–сПС (M1 и M2) при 60°C. ОЕ = 1.1 (M1) и 1.7 (M2) ммоль/г.

с соответствующими им значениями $(\Delta m_{H_2O})^{2/3}$. Наблюдение общей практически линейной зависимости $\sigma \sim (\Delta m_{H_2O})^{2/3}$ можно принять, как подтверждение предложенной нами модели для объяснения влияния воды на транспортную сеть и протонную проводимость мембран на основе пористых полимерных пленок с введенным в них сульфированным полистиролом (ОЕ = 0.7–4.0 ммоль/г).

Измерения проницаемости метанола мембран пор-ПТФЭ–сПС проведены в двухкамерной установке при комнатной температуре. В одной камере была вода, в другой – 2 М водный раствор метанола (около 7 вес. % метанола). В этих условиях – практически полного водонасыщения мембран – измеренные значения проницаемости метанола для синтезированных мембран с обменной емкостью от 1 до 1.7 ммоль/г составили около 3×10^{-6} см²/с, что в 2 раза выше, чем для мембран Нафион. В соответствии с предложенной выше моделью наблюдаемые увеличенные значения скорости переноса молекул метанола через водонасыщенные мембраны пор-ПТФЭ–сПС, по-видимому, следует объяснить более высоким в условиях эксперимента насыщением мембран пор-ПТФЭ–сПС водой по сравнению с аналогичным значением для мембраны Нафион (рис. 4).

Испытания синтезированных мембран пор-ПТФЭ–сПС в ПМТЭ

На рис. 7 представлены вольт-амперные и мощностные характеристики, полученные в ПМТЭ при исследовании МЭБ на основе синтезированных мембран пор-ПТФЭ–сПС (M1 и M2) и Нафион-115. Загрузка катализатора составляла 1.2 мг/см². Температура метанольной топливной ячейки 60°C. Как следует из данных рис. 7, характеристики ПМТЭ на основе разработанных мембран пор-ПТФЭ–сПС не уступают характеристикам ПМТЭ с мембраной Нафион-115.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем термической полимеризации стирола, сорбированного в поры отечественной пленки пористого ПТФЭ из раствора мономера, с последующим сульфированием внедренного полистирола получены ионообменные мембраны пор-ПТФЭ–сПС. Использование пористого ПТФЭ в качестве матрицы и упаковка образцов в виде сэндвича из пленки-матрицы и слоев сорбента, насыщенных реакционным раствором, позволили существенно упростить процесс синтеза композитов пор-ПТФЭ–ПС и получить ионообменные мембраны пор-ПТФЭ–сПС с однородным распределением ПС по сечению пленки и обменной емкостью до 2.8 ммоль/г.

Синтезированные мембраны показывают высокую степень набухания в воде (30 моль воды/моль сульфогрупп), и высокие значения протонной проводимости (до 130 мСм/см) и проницаемости метанола (~3×10^{-6} см²/с). Предложена модель, объясняющая высокие значения протонной проводимости и проницаемости метанола мембран пор-ПТФЭ–сПС повышенной степенью набухания их в воде.

Испытания синтезированных мембран в ПМТЭ при 60°С показали, что характеристики метанольного ТЭ с синтезированными мембранами пор-ПТФЭ–сПС не уступают характеристикам ТЭ с мембраной Нафион-115.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН и Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-30054) и тем Государственных заданий (№ гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5 и АААА-А18-118112290069-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gursel, S.A., Gubler, L., Gupta, B., and Scherer, G.G., In *Fuel Cells I*; Scherer, G.G., Ed., Advances in Polymer Science 215, Springer: Berlin, Heidelberg, 2008, p. 157.
2. Nasef, M.M., Gürsel, S.A., Karabelli, D., and Güven, O., Radiation-grafted materials for energy conversion and energy storage applications, *Progress in Polymer Sci.*, 2016, vol. 63, p. 1.
3. Пономарев, А.Н., Абдрашитов, Э.Ф., Крицкая, Д.А., Бокун, В.Ч., Сангинов, Е.А., Добровольский, Ю.А. Синтез и исследование свойств полимерных нанокомпозитных ионообменных мембран на основе сульфированного полистирола. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 666. [Ponomarev, A.N., Abdrashitov, E.F., Kritskaya, D.A., Bokun, V.C., Sanginov, E.A., and Dobrovol'skii, Y.A., Synthesis of polymer nanocomposite ion-exchange membranes from sulfonated polystyrene and study of their properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 589.]
4. Huslage, J., Rager, T., Schnyder, B., and Tsukada, A., Radiation-grafted membrane/electrode assemblies with improved interface, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 48, p. 247.
5. Schmidt, T.J., Simbeck, K., and Scherer, G.G., Influence of cross-linking on performance of radiation-grafted and sulfonated FEP 25 membranes in H_2–O_2 PEFC, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 1, p. A93.
6. Ponomarev, A.N., Kritskaya, D.A., Abdrashitov, E.F., Bokun, V.C., Sanginov, E.A., Novikova, K.S., Dremova, N.N., and Dobrovolsky, Y.A., A new synthesis approach for proton exchange membranes based on ultra high molecular weight polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2020, vol. 137, p. 49563.
7. Абдрашитов, Э.Ф., Крицкая, Д.А., Бокун, В.Ч., Пономарев, А.Н. Изменение структуры пленок политетрафторэтилена в процессе крейзинга в жидких средах как метод эффективной сорбции. *Хим. физика*. 2016. Т. 35. № 9. С. 59. [Abdrashitov, E.F., Kritskaya, D.A., Bokun, V.C., and Ponomarev, A.N., Restructuring of polytetrafluoroethylene films during crazing in liquid media as an effective sorption method, *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2016, vol. 10, no. 5, p. 820.]
8. Крицкая Д.А., Абдрашитов Э.Ф., Бокун В.Ч., Пономарев А.Н. Исследование порообразования и проницаемости метанола в растянутых пленках политетрафторэтилена как прекурсора композитных ионообменных мембран. *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. № 2. С. 107. [Kritskaya, D.A., Abdrashitov, E.F., Bokun, V.C., and Ponomarev, A.N., A study of pore formation and methanol vapor permeability in stretched polytetrafluoroethylene films used as a precursor of composite ion-exchange membranes, *Petroleum Chem.*, 2018, vol. 58, no. 4, p. 309.]
9. Shin, J.-P., Chang, B.-J., Kim, J.-H., Lee, S.-B., and Suh, D.H., Sulfonated polystyrene/PTFE composite membranes, *J. Membr. Sci.*, 2005, vol. 251, p. 247.
10. Nasef, M., Zubir, N.A., Ismail, A.F., and Khayet, M., Sulfonated radiation grafted polystyrene pore-filled poly(vinylidene fluoride) membranes for direct methanol fuel cells: structure–property correlations, *Desalination*, 2006, vol. 200, p. 642.
11. Saleem, J., Gao, P., Barford, J., and McKay, G., Development and characterization of novel composite membranes for fuel cell applications, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 14335.
12. Cao, Y.-C., Xu, C., Zou, L., Scott, K., and Liu, J., A polytetrafluoroethylene porous membrane and dimethylhexadecylamine quaternized poly (vinyl benzyl chloride) composite membrane for intermediate temperature fuel cells, *J. Power Sources*, 2015, vol. 294, p. 691.
13. Тимофеев, С.В., Боброва, Л.П., Теруков, Е.И., Фатеев, В.Н., Пугачев, А.К. Композиционные ионообменные мембраны на основе пористых пленок политетрафторэтилена и их использование в топливных элементах. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2007. № 2. С. 128. [Timofeev, S.V., Bobrova, L.P., Terukov, E.I., Fateev, V.N., and Pugachev, A.K., Composite ion exchange membranes based on porous films of polytetrafluoroethylene and and their use in fuel cells, *Al'ternativ. Energetika i Ekologiya* (in Russian), 2007, no. 2, p. 128.]
14. Kitamura, T., Kurumada, K.-I., Tanigaki, M., Ohshima, M., and Kanazawa, S.-I., Formation mechanism of porous structure in polytetrafluorethylene (PTFE). Porous membrane through mechanical operations, *Polymer Engin. Sci.*, 1999, vol. 39, p. 2256.
15. Астахов, Е.Ю., Больбит, Н.М., Клиншпонт, Э.Р., Царин, П.Г. Характеристика пористых пленок из

политетрафторэтилена, полученных на основе суспензий порошков в спирте. *Мембраны*. 2005. №3. С. 34. [Astakhov, E.Yu., Bol`bit, N.M., Klinshpont, E.R., and Tsarin, P.G., Characteristics of porous films from polytetrafluorethylene obtained from suspensions of powders in alcohol, *Membrany* (in Russian), 2005, no. 3, p. 34.]

16. Пономарев, А.Н., Крицкая, Д.А., Абдрашитов, Э.Ф., Бокун, В.Ч., Сангинов, Е.А., Новикова, К.С., Добровольский, Ю.А. Термическая полимеризация стирола, сорбированного в полимерные пленки из газовой фазы, как метод создания прекурсора ионообменных мембран. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 940. [Ponomarev, A.N., Kritskaya, D.A., Abdrashitov, E.F., Bokun, V.C., Sanginov, E.A., Novikova, K.S., and Dobrovol'skii, Y.A., Thermal polymerization of styrene sorbed from the gas phase into polymer films as a method for synthesizing precursors of ion-exchange membranes, *Russ. J. Electrochem*., 2019, vol. 55, p. 738.