

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.6.018.47-036.5

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ PVdF-HFP И АЛКИЛАММОНИЕВЫХ  
ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: ТЕРМИЧЕСКИЕ  
И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Л. Э. Шмуклер<sup>a,\*</sup>, Ю. А. Фадеева<sup>a</sup>, Н. М. Стельмах<sup>b</sup>, Л. П. Сафонова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>b</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

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

Поступила в редакцию 27.05.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 08.07.2022 г.

Методом отливки из раствора получены протонпроводящие мембраны на основе сополимера поли(винилиденфторид-*co*-гексафторопропилена), допированного гидросульфатом и мезилатом диэтиламмония с различным уровнем допирования. Изучены фазовое поведение полученных мембран, их термическая и электрохимическая стабильность, удельная электропроводность, проведено также ИК-спектроскопическое исследование. Установлено, что допирование протонных ионных жидкостей в сополимер PVdF-HFP приводит к снижению степени его кристалличности. Показано, что все мембраны термически стабильны до 290–300°C, а их проводимость при 145°C варьируется в интервале от 1.6 до 10.4 мСм см<sup>-1</sup> в зависимости от уровня допирования.

*Ключевые слова:* протонпроводящие мембраны, термические характеристики, электропроводность, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453723010284, EDN: BDDRGU

В последние годы внимание исследователей уделяется протонным ионным жидкостям (ПИЖ), которые наделены такими уникальными физико-химическими свойствами как низкое давление пара, высокая термостабильность, низкая воспламеняемость, нетоксичность, высокая ионная проводимость, при этом в их структуре присутствует лабильный протон, что делает их идеальными электролитами для топливных элементов с протонообменной мембраной [1–9]. Включение ионных жидкостей в полимерные матрицы стало очень многообещающим подходом к улучшению ионной проводимости мембран, поскольку ИЖ могут действовать одновременно как пластификатор, ослабляя взаимодействие между полимерными цепями, и как материал, поставляющий ионы [9–11].

В 2021 г. был опубликован обзор, в котором дан достаточно подробный анализ литературы по протонообменным мембранам для топливных элементов на основе полимеров Нафюн, полибензимидазол (PBI), поли(винилиденфторид-*co*-гексафторпропен) (PVdF-HFP), сульфированный полиимид (SPI), сульфированный полиэфирэфиркетон (SPEEK), допированных протонными ионными жидкостями [12].

Среди полярных и неполярных полимеров, которые используются для приготовления мембран, сополимер PVdF-HFP привлекает внимание благодаря своей высокой диэлектрической проницаемости и хорошей механической прочности [13]. PVdF-HFP – полукристаллический полимер, в котором аморфные области могут улавливать большое количество жидкого электролита, а кристаллические области способствуют улучшению механической целостности приготовленных из полимера мембран [14]. Что касается допантов, то до настоящего времени большинство исследовательских интересов было сосредоточено на протонных солях на основе катиона имидазолия благодаря их высокой электрохимической стабильности и проводимости [5, 7, 10, 15–20]. Так, в работе [15] сообщается, что электропроводность мембраны, допированной трицианометанидом 1-этил-3-метилимидазолия, при высоком уровне допирования (300 мас. %) достигала 37.6 мСм см<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Согласно результатам [5, 10, 16, 20], электропроводность полимерных мембран с ионными жидкостями на основе катиона имидазолия чаще всего находится в интервале до 10 мСм см<sup>-1</sup>. Работ, в которых в качестве допантов полимерных мембран для топливных элементов используются ал-

киламмониевые протонные ионные жидкости, значительно меньше [4, 9, 21–23]. Ввиду того, что проводимость – одна из самых важных характеристик мембран, исследователи находят различные способы ее повышения. Один из самых распространенных методов заключается в увеличении содержания допанта в полимерной матрице, но при этом возникает проблема удержания ИЖ внутри мембраны во время работы топливного элемента [5]. Для предотвращения утечки ИЖ из матрицы производят ее модификацию различными наполнителями, например,  $Al_2O_3$  [22] или  $SiO_2$  [4, 24]. Кроме того, в работе [4] сообщается, что для увеличения электропроводности композитной мембраны  $SiO_2/dema/TfO|PVdF-HFP$  (ПИЖ трифторметансульфонат диэтилметиламмония) помимо ионной жидкости была произведена добавка еще одного донора протонов – кислоты  $HClO_4$ . При 30 и 100°C электропроводность мембраны составила 0.02 и 0.6 мСм  $cm^{-1}$ , соответственно. Увеличение проводимости авторы связали со снижением кристалличности мембраны. В работе [25] сообщается, что добавка к мембране, допированной 60% трифторметансульфонатом изобутирамида, 5 мас. % полиамидимида помогла достичь проводимости 7.5 мСм  $cm^{-1}$  при 150°C.

Согласно выводу, сделанному в обзоре [12], требуются дальнейшие исследования влияния различных типов протонных ИЖ на PVdF-HFP для лучшего понимания их взаимодействия с сополимером. В одной из наших предыдущих работ была получена мембрана на основе PVdF-HFP с трифторацетатом диэтиламмония, электропроводность которой при 100°C составила 3.88 мСм  $cm^{-1}$ . Настоящая работа продолжает исследование полимерных мембран, содержащих ионную жидкость с высоким значением электропроводности и хорошими термическими свойствами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли(винилиденфторид-*co*-гексафторопропилен) ( $M_w = 400000$ , Aldrich), N,N-диметилформамид (ДМФА; 99.9%, Panreac) были использованы без дополнительной очистки. Мезилат диэтиламмония (DEA/OMs) и гидросульфат диэтиламмония (DEA/ $H_2SO_4$ ) были синтезированы и охарактеризованы ранее [26].

### Процедура приготовления мембран

Мембраны (PVdF-HFP–ПИЖ) готовили методом отливки из раствора. Сначала навеску полимера растворяли в растворах ионных жидкостей в N,N-диметилформамиде при постоянном перемешивании при 80°C в течение 90 мин. Затем температуру снижали до 60°C и систему выдерживали при этой температуре 90 мин. В результа-

те получали стабильные во времени гели. Гели разливали на тефлоновую подложку, оставляли на неделю в сухом боксе, затем сушили в камерной печи при температуре 60°C до достижения постоянной массы для получения мембраны. Количество растворяемой ИЖ варьировали таким образом, чтобы содержание ПИЖ в мембранах составило  $5 \times 10^{-3}$  (M5) и  $9 \times 10^{-3}$  (M9) моль ИЖ на 1 г сополимера, что соответствовало 55 мас. % DEA/ $H_2SO_4$  и 52 мас. % DEA/OMs для первой концентрации и 71 мас. % DEA/ $H_2SO_4$  и 67 мас. % DEA/OMs для второй. Для проведения ИК-спектроскопического исследования по влиянию ИЖ на PVdF-HFP нами также получена мембрана с уровнем допирования  $1 \times 10^{-3}$  моль (~20 мас. %) (M1). В результате получены пластичные белые мембраны.

### Методы исследования

Термические характеристики мембран (температуры плавления, кристаллизации и стеклования) определяли на калориметре NETZSCH DSC 401 F1 со скоростью сканирования 10 К  $min^{-1}$ . Термическую устойчивость мембран исследовали на анализаторе NETZSCH TG 209 F1 в токе аргона 20 мл/мин со скоростью нагрева 10 К  $min^{-1}$ . Активное сопротивление мембран определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса на потенциостате BP-300 (BioLogic Sciences Instruments, Франция) в интервале частот 0.1 Гц – 1 МГц с амплитудой синусоидального измерительного напряжения 10 мВ. Результаты анализировали с использованием программ ZView2 и CVIEW3.10. С помощью этого же потенциостата получали циклические вольтамперограммы мембран. Катодным и анодным пределами на вольтамперограммах принимали потенциалы, при которых начинаются первые существенные изменения плотности тока, а их алгебраическая сумма была шириной ЭХО. Все электрохимические измерения проводили в электрохимической ячейке ProboStat™ (“NorECs AS”, Норвегия) с Pt-электродами, которая включала двухэлектродную схему подключения для измерения сопротивления и трехэлектродную схему для получения вольтамперограмм. Термостатирование производили с использованием трубчатой печи (“Мета-хром”, Россия) с точностью поддержания температуры  $\pm 0.5$  К.

Электропроводность мембран рассчитывали по уравнению:

$$\kappa = \frac{l}{RS},$$

где  $R$  – действительная составляющая импеданса ( $Z$ ), Ом, полученная линейной аппроксимацией годографа к нулевому значению мнимой состав-

ляющей ( $Z''$ ) в высокочастотной области;  $l$  – толщина мембраны ( $\sim 0.03$  см);  $S$  – площадь поверхности электродов,  $\text{см}^2$ .

ИК-спектры записывали на ИК-фурье-спектрометре Bruker Vertex V80 методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием приставки MVP 2 Series<sup>TM</sup> (Harrick) с алмазным кристаллом при комнатной температуре в диапазоне  $4000\text{--}370$   $\text{см}^{-1}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные физические свойства ПИЖ и допированных ими мембран, определяющие температурный интервал для их практического использования, – термические характеристики, а именно температуры фазовых переходов (плавления, кристаллизации и стеклования), а также температура разложения.

Для характеристики кратковременной (short-term) термической стабильности ( $t_{\text{dec}}$ ) используют три температуры  $t_{\text{onset}}$ ,  $t_{\text{start}}$  и  $t_{\text{peak}}$ , которые обычно следуют в таком порядке  $t_{\text{start}} < t_{\text{onset}} < t_{\text{peak}}$  [27];  $t_{\text{start}}$  – температура, при которой фиксируется убыль массы образца менее, чем на 1%;  $t_{\text{onset}}$  соответствует пересечению касательных, проведенных через точку перегиба на кривой ТГ (температура максимальной скорости потери массы на кривой ДТГ), и горизонтального участка кривой ТГ, находящегося до точки перегиба;  $t_{\text{peak}}$  характеризует максимальную потерю массы. Кроме того, за температуру разложения часто принимают температуру, соответствующую потере массы образца на 1, 5 или 10%. В настоящей работе за температуру разложения принималась величина  $t_{\text{onset}}$ .

На рис. 1 представлены термогравиметрические кривые допированных мембран при одинаковом уровне допирования. Поскольку температура разложения самого полимера PVdF-HFP выше  $300^\circ\text{C}$ , очевидно, что термостойкость мембран определяется значениями температур разложения соответствующих ИЖ. Мембрана с DEA/HSO<sub>4</sub> термически стабильна до температуры  $290^\circ\text{C}$ , что практически совпадает с температурой разложения чистой соли ( $t_{\text{onset}} = 289^\circ\text{C}$  [26]). При этом мембрана, допированная DEA/MSO, термически стабильна до температуры  $304^\circ\text{C}$ , что на  $50^\circ\text{C}$  превышает температуру деструкции самой соли ( $t_{\text{onset}} = 254^\circ\text{C}$  [26]). Увеличение содержания солей в мембранах до  $9 \times 10^{-3}$  моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP незначительно влияет на температуры деструкции, повышая их в случае мембраны с DEA/HSO<sub>4</sub> на  $9^\circ\text{C}$  ( $t_{\text{onset}} = 299^\circ\text{C}$ ), а в случае мембраны с DEA/OMs – на  $15^\circ\text{C}$  ( $t_{\text{onset}} = 319^\circ\text{C}$ ).

На рис. 2 представлены ДСК-кривые мембран, допированных ионными жидкостями, а также для сравнения чистой мембраны PVdF-HFP и чи-

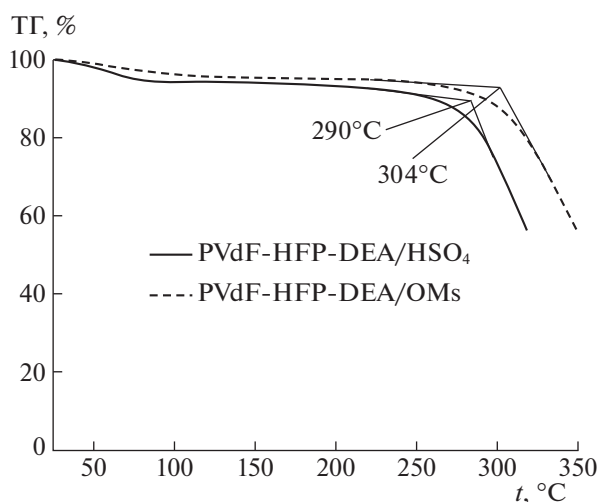


Рис. 1. Термогравиметрические кривые мембран, допированных DEA/HSO<sub>4</sub>(OMs) при одинаковом уровне допирования (M5).

стых DEA/HSO<sub>4</sub>(OMs), использовавшихся для приготовления мембран.

На термограмме мембраны PVdF-HFP фиксируется стеклование при температуре  $T_g = -41^\circ\text{C}$  и эндотермический пик при  $T_m = 151^\circ\text{C}$ , соответствующий плавлению кристаллической фазы PVdF-HFP. В литературных источниках эти температуры несколько отличаются. Так, в работе [28] переход в стеклообразное состояние зафиксирован при  $-35^\circ\text{C}$ , а точка плавления соответствовала  $145^\circ\text{C}$ , в [29] температура стеклования также составила  $-35^\circ\text{C}$ , в то время как  $T_m = 143^\circ\text{C}$ , в [30]  $T_g = -41.71^\circ\text{C}$ , а  $T_m = 145.81^\circ\text{C}$ . Различия могут быть связаны с разным содержанием HFP в сополимере, которое производитель часто не указывает. При введении ионной жидкости в полимерную матрицу значение  $T_g$  сдвигается в сторону более низких температур. Такой же эффект влияния соли наблюдался в работе [29] при допировании сополимера тетрафтороборатом 1-бутил-3-метилимидазолия, а также раствором бис(трифторметилсульфонил)имида натрия в бис(трифторметилсульфонил)имиде 1-бутил-3-метилимидазолия [30]. Смещение температуры стеклования в сторону низких температур связывают с пластифицирующим действием ионной жидкости, приводящим к ослаблению межмолекулярных взаимодействий между полимерными цепями, что вызывает увеличение их гибкости и свободного объема между ними [30, 31].

Как видно из рис. 2, эндотермические пики в мембранах, ответственные за температуру плавления, становятся асимметричными, широкими и появляются при более низкой температуре, чем в чистом сополимере PVdF-HFP. Увеличение уровня допирования также приводит к снижению

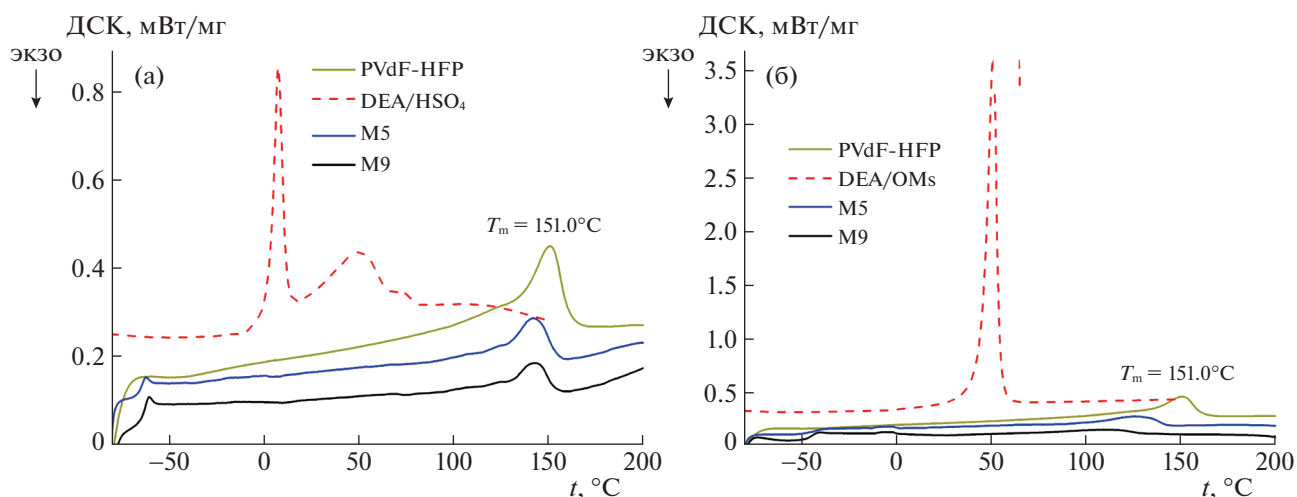


Рис. 2. ДСК-термограммы PVdF-HFP, DEA/HSO<sub>4</sub> (а), DEA/OMs (б) и мембран, допированных этими солями, при различном уровне допирования для вторых циклов нагрева.

$T_m$ . Такой же эффект смещения температуры плавления мембран по сравнению с чистым сополимером был получен в работе [23] при исследовании протонпроводящих полимерных электролитов на основе PVdF-HFP, допированных трифторацетатами диэтил-, триэтил-, диметилэтил-, трибутил-, диизопропилэтил- и триэтаноламмония, а также при допировании PVdF-HFP трифторметансульфонатом диэтилметиламмония и трицианометанидом 1-этил-3-метилимидазолия [9, 15]. В литературе смещение  $T_m$  в область более низких температур связывают с увеличением доли аморфной фазы в PVdF-HFP [29, 32]. Пики, характеризующие плавление ИЖ в индивидуальном состоянии, в мембранах не регистрируются. Можно предположить, что в ограниченной геометрии полимерной матрицы ПИЖ находятся в аморфном состоянии.

Для изучения возможных взаимодействий между компонентами мембран были получены ИК-спектры как самих допированных мембран, так и исходных ионных жидкостей и пленки из чистого PVdF-HFP. Соотнесение полос в спектрах исходных ионных жидкостей и полимерной матрицы, предложенное на основании анализа литературных данных [33–40], представлено в табл. 1.

Спектры мембран на основе PVdF-HFP, допированного протонными ионными жидкостями DEA/OMs (а) и DEA/HSO<sub>4</sub> (б), представлены на рис. 3.

В целом можно отметить, что в случае мембран, допированных DEA/OMs, спектр представляет собой суперпозицию спектров исходных компонентов, т.е. не происходит появления и/или исчезновения полос, а также сильного изменения положения полос исходных компонен-

тов. Как видно из рис. 3а, интенсивность вкладов полимера PVdF-HFP уменьшается, а вкладов допируемой DEA/OMs возрастает по мере увеличения степени допирования. Это позволяет предположить отсутствие сильных взаимодействий между компонентами в данных мембранах. Кроме того, структура самой ионной жидкости внутри полимерной матрицы также мало отличается от ее исходного состояния. В случае мембран с DEA/HSO<sub>4</sub> наблюдается более сложная спектральная картина, причем заметные изменения происходят с полосами поглощения как ионной жидкости, так и полимерной матрицы. Например, среди вкладов, относящихся к спектру ИЖ, сильно уменьшается интенсивность полос при 423 и 773 см<sup>-1</sup>, происходит сдвиг полосы от 560 до 578 см<sup>-1</sup>. Очевидно, что существенные изменения происходят и с полосами при 867, 1135, 1401 см<sup>-1</sup>, которые, однако, сложно проследить вследствие их перекрывания с полосами полимера. В спектре полимера сильно падает интенсивность полос 479, 510 и 1071 см<sup>-1</sup>. Все это может свидетельствовать о том, что в случае мембран, допированных DEA/HSO<sub>4</sub>, взаимодействия между полимерной матрицей и ИЖ более ярко выражены. Кроме того, в ограниченной геометрии полимерной матрицы, вероятно, разрушается пространственная сетка водородных связей, и исчезают анион-анионные взаимодействия, которые характерны для ионных жидкостей с гидросульфат-анионом в свободном состоянии [33, 41]. Следует отметить, что для обеих мембран не наблюдается сдвига полос в спектрах при изменении степени допирования в изученном интервале концентраций.

В работе [35] проведен детальный ИК- и рентгеновский анализ кристаллических фаз PVdF в образцах, полученных различными методами,

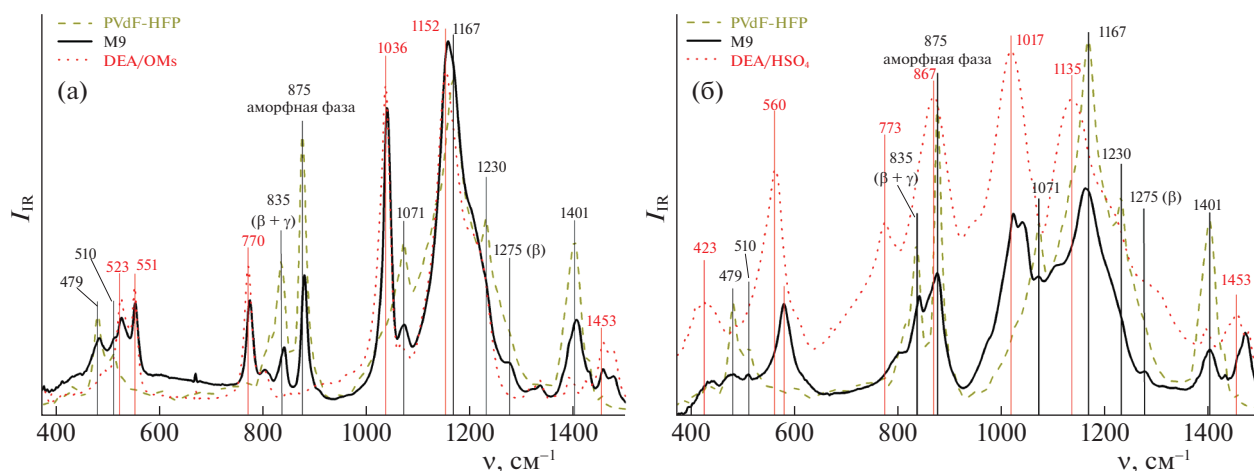
**Таблица 1.** Соотнесение полос в ИК-спектрах DEA/HSO<sub>4</sub>(OMs) и PVdF-HFP

$\nu$ , см <sup>-1</sup> (DEA/HSO <sub>4</sub> (OMs))	Отнесение	$\nu$ , см <sup>-1</sup> (PVdF-HFP*)	Отнесение
423, 560 (523, 551)	деформационные SO <sub>3</sub> -групп (δ(SO <sub>3</sub> ))	479	кристаллическая β-фаза
773	δ(N-H)	510	кристаллическая β- и/или γ-фаза
867	ν(S-OH)	834	кристаллические β- и/или γ-фазы
1017 (1036)	ν <sub>s</sub> (SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	875	аморфная фаза PVdF-HFP
1135 (1152)	ν <sub>as</sub> (SO <sub>3</sub> ) (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) + ν(C-N)	1071	полоса характерна для всех кристаллических фаз
1453	δ(CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ) <sub>изгиб</sub>	1167	кристаллические β- и/или γ-фаза
1606 (1626)	δ(NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	1230	кристаллическая γ-фаза
1703	δ(OH) + резонансные колебания OH	1275	кристаллическая β-фаза
2491 (2515)	ν(NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ),	1400	полоса характерна для всех кристаллических фаз
>2500	ν(CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OH, NH)		

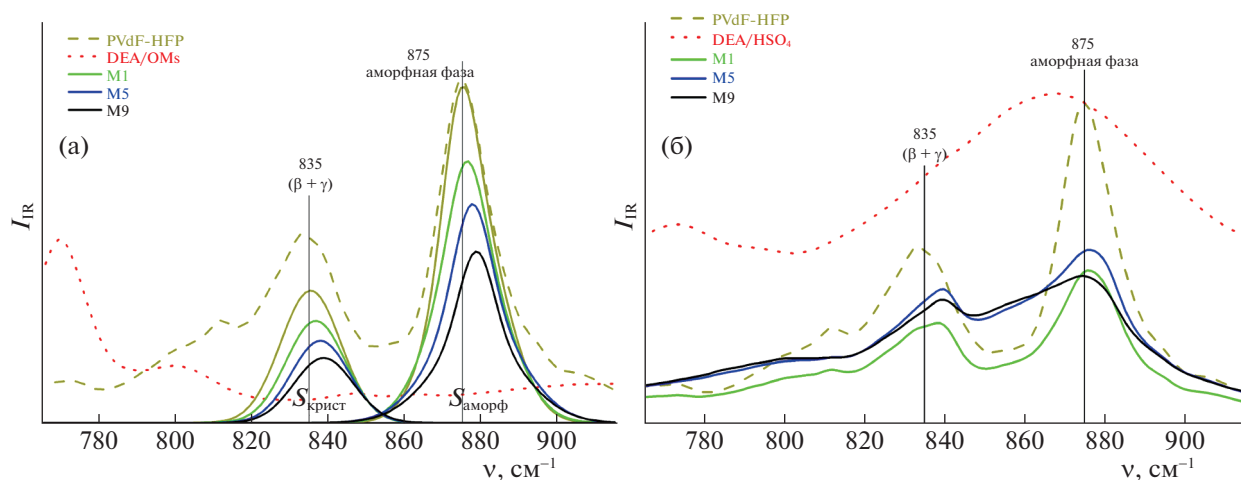
\* В рассмотренной области спектра чистого PVdF-HFP проявляются различные типы деформационных колебаний (верные, маятниковые) и их комбинации.

установлены характеристические полосы трех основных кристаллических фаз PVdF: 614 и/или 763 см<sup>-1</sup> для электронеактивной (nonelectroactive) α-фазы; 834, 1234 и 1275 см<sup>-1</sup> для электроактивных (electroactive) β- и γ-фаз. Также в [35] показано, что в пленках PVdF, полученных методом отливки из раствора и высушенных при 40°C, в основном присутствуют электроактивные кристаллические фазы. Анализ полученных нами ИК-спектров пленки PVdF-HFP и допированных мембран также показал отсутствие электро-

неактивной α-фазы (614 и 763 см<sup>-1</sup>). Это позволяет предположить, что кристаллическая фаза сополимера PVdF-HFP в полученных нами мембранах представлена в основном электроактивными β- и γ-фазами. Кроме того, необходимо подчеркнуть, что в изучаемых мембранах не происходит существенных полиморфных превращений кристаллической фазы полимерной матрицы. Полосу на частоте 875 см<sup>-1</sup> мы относим к колебаниям аморфной фазы PVdF-HFP [36, 37, 42]. Таким образом, совместный анализ пиков на ча-



**Рис. 3.** ИК-спектры мембран на основе сополимера PVdF-HFP, допированного протонными ионными жидкостями DEA/OMs (а) и DEA/HSO<sub>4</sub> (б) с наибольшим уровнем допирования (M9).



**Рис. 4.** Разложение спектральных профилей ИК-спектров мембран на основе PVdF-HFP, допированных DEA/OMS (а) и DEA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б) в диапазоне 770–920 см<sup>-1</sup>. Жирными линиями выделены спектральные вклады, отнесенные к кристаллической и аморфной фазам, в соответствующих мембранах с разной степенью допирования. В случае мембран допированных DEA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б) приведены только экспериментальные спектры.

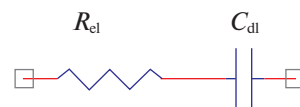
стотах 875 и 834 см<sup>-1</sup>, отвечающих за аморфную и кристаллическую фазу полимера, позволяет проследить изменение степени кристалличности полимерной матрицы при изменении степени допирования мембран. Аналогичный анализ был проведен нами ранее для PVdF-HFP мембран, допированных трифторацетатом триэтиламмония [23].

Экспериментальные спектральные профили были обработаны с использованием программы Fit<sub>xy</sub> 0.9.8. в диапазоне 800–920 см<sup>-1</sup>, в котором были выделены спектральные вклады, отвечающие за кристаллическую и аморфную фазы, и рассчитано соотношение их площадей (рис. 4). К сожалению, такой анализ удалось выполнить только для спектров мембран, допированных DEA/OMS. Для мембран, допированных DEA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 4б), в данной области спектра наблюдалось перекрывание полос полимера и самой ионной жидкости, что не позволило однозначно соотносить выделенные спектральные вклады.

Соотношение площадей двух характеристических пиков ( $S_{\text{крист}}/S_{\text{аморф}}$ ) для недопированной мембраны PVdF-HFP составляет ~0.3. При введении ИЖ в мембрану содержание кристаллической фазы практически не изменяется и составляет ~27% для всех мембран. При этом положение обоих вкладов несколько смещаются в высокочастотную область. Сдвиг полос деформационных колебаний в высокочастотную область может свидетельствовать об участии этих групп во взаимодействиях с допируемой ионной жидкостью.

Нами также была изучена электропроводность мембран, как одна из основных характеристик.

Для всех изученных мембран, вне зависимости от протонгенерирующей добавки и ее концентрации, спектры импеданса идентичны и имеют вид, аналогичный годографу для мембраны PVdF-HFP-DEA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при уровне допирования  $5 \times 10^{-3}$  моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP (рис. 5). Видно, что годографы импеданса в этих системах представляют собой прямую линию с отклонением от вертикальной. Такому виду годографа соответствует эквивалентная схема, состоящая из объемного сопротивления электролита ( $R_{\text{el}}$ ), последовательно соединенного с емкостью двойного слоя ( $C_{\text{dl}}$ ):



Исходя из приведенной схемы, можно заключить, что явно выраженного переноса заряда на границе электрод–электролит не наблюдается, в основном происходит зарядка двойного слоя границы. Наблюдаемые отклонения спектров от вертикальной линии обусловлены, вероятно, неоднородностями на границе электрод–электролит. Значение активного сопротивления соответствует величине отсечки на оси реального импеданса. На основании полученных таким образом значений сопротивления была рассчитана удельная электропроводность мембран.

В табл. 2 приведены значения удельной электропроводности мембран, допированных соответствующими солями, при 50 и 140°C. При допировании ионных жидкостью в полимерную матрицу из-за снижения подвижности ионов наблюдается значительное уменьшение их электропроводности (табл. 2). Влияние температуры на

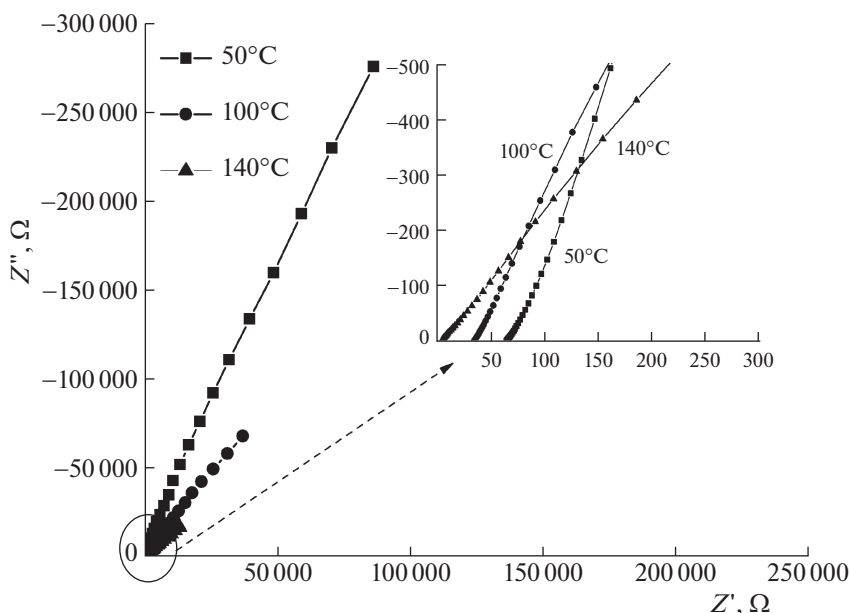


Рис. 5. Спектры импеданса мембраны PVdF-HFP-DEA/HSO<sub>4</sub> при уровне допирования  $5 \times 10^{-3}$  моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP при различных температурах.

электропроводность допированных мембран выражено слабее, чем для чистых солей. Это может быть вызвано различными причинами. Как известно, проводимость ПИЖ зависит от их вязкости, которая уменьшается с повышением температуры, что приводит к увеличению их проводимости. Изменения электропроводности мембран, вероятно, определяются не макроскопическими свойствами солей, а структурой полимерной матрицы. Диэлектрические исследования, проведенные в работе [10], показали, что с ростом температуры и концентрации ИЖ наблюдается уменьшение времени релаксации, указывающее на увеличение движения сегментов полимера, что и способствует увеличению электропроводности.

Кроме высокой проводимости протонпроводящие мембраны должны обладать целым рядом параметров, в том числе иметь широкое электрохимическое окно. В табл. 3 представлены значения катодных и анодных пределов и величины электрохимического окна мембран с уровнем допирования  $9 \times 10^{-3}$  моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP

ПИЖ, а также для сравнения приведены величины ЭХО чистых ионных жидкостей.

ЭХО мембран, допированных ионными жидкостями, почти в 2 раза шире, чем для чистых солей. Увеличение размера ЭХО мембран по сравнению с ЭХО исходных ПИЖ, по-видимому, связано с возрастанием сопротивления системы при переходе к твердой фазе, в результате чего увеличивается потенциал разложения солей в мембранах.

Таким образом, в настоящей работе методом отливки из растворов получены протонпроводящие мембраны на основе сополимера PVdF-HFP, допированного мезиламом и гидросульфатом диэтиламония с различным уровнем допирования. Электропроводность мембран увеличивалась с ростом температуры, а также увеличением содержания ПИЖ в мембране, и достигла при 145°C величин 5.7 и 10.4 мСм см<sup>-1</sup> для мембран с DEA/OMs и DEA/HSO<sub>4</sub>, соответственно, при уровне допирования  $9 \times 10^{-3}$  моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP. Установлено, что ширина электрохимического окна слабо зависит от температуры и

Таблица 2. Удельная электропроводность ( $\kappa \times 10^3$ , Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>) ПИЖ и мембран в зависимости от уровня допирования при 50 и 140°C

PVdF-HFP-DEA/OMs				PVdF-HFP-DEA/HSO <sub>4</sub>				ПИЖ			
M5		M9		M5		M9		DEA/OMs		DEA/HSO <sub>4</sub>	
50°C	140°C	50°C	140°C	50°C	140°C	50°C	140°C	50°C	140°C	50°C	140°C
0.2	1.6	2.0	5.7	2.5	7.0	3.1	10.4	9.0	41.2	35.9	190

**Таблица 3.** Катодный/анодный пределы (В) и величины электрохимического окна ПИЖ и мембран с уровнем допирования  $9 \times 10^{-3}$  моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP при 50°C

ПИЖ	ПИЖ			Мембраны		
	катодный	анодный	ЭХО, В	катодный	анодный	ЭХО, В
DEA/OMs	-0.85	1.30	2.15	-2.91	2.10	5.01
DEA/HSO <sub>4</sub>	-0.48	1.45	1.93	-2.48	1.92	4.40

количества ИЖ в мембране. Показано, что для полученных мембран происходит расширение электрохимического окна по сравнению с исходными солями в ~2 раза. Величина ЭХО полученных мембран составила ~4–5 В при 50°C. Полученные результаты показали, что мембраны обладают свойствами, позволяющими рассматривать их в качестве кандидатов для использования в среднетемпературных топливных ячейках, а дальнейшая возможная модификация данных мембран представляет несомненный интерес. Методом ИК-спектроскопии показано, что между полимерной матрицей и ионными жидкостями существуют межмолекулярные взаимодействия. Введение ионных жидкостей в полимерную матрицу в изученном интервале концентраций допанта не приводит к существенному изменению степени кристалличности сополимера. Обнаружено, что структура DEA/HSO<sub>4</sub> в ограниченной геометрии полимерной матрицы претерпевает существенные изменения, вероятно, разрушается пространственная сетка водородных связей, и исчезают анион-анионные взаимодействия.

Термохимические, электрохимические и ИК-спектроскопические измерения выполнены на оборудовании Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-01155).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakamoto H., Watanabe M. // Chem. Commun. 2007. P. 2539. <https://doi.org/10.1039/B618953A>
2. Tang B., Gondosiswanto R., Hibbert D.B., Zhao C. // Electrochim. Acta 2019. V. 298. P. 413. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.100>
3. Anouti M., Caillon-Caravanier M., Dridi Y. et al. // J. Phys. Chem. B 2008. V. 112. P. 13335. <https://doi.org/10.1021/jp805992b>
4. Nair M.G., Mohapatra S.R. // Mater. Lett. 2019. V. 251. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.026>
5. Fericola A., Panero S., Scrosati B. et al. // ChemPhysChem 2007. V. 8. P. 1103. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600782>
6. Wippermann K., Wackerl J., Lehnert W. et al. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 163. P. F25. <https://doi.org/10.1149/2.0141602jes>
7. Lalia B.S., Yamada K., Hundal M.S. et al. // Appl. Phys. A 2009. V. 96. P. 661. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5129-y>
8. Lee S.Y., Yasuda T., Watanabe M. // J. Power Sources 2010. V. 195. P. 5909. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.045>
9. Nair M.G., Mohapatra S.R., Garda M.-R. et al. // Mater. Res. Express 2020. V. 7. P. 064005. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab9665>
10. Natha A.K., Talukdar R. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2020. V. 25. P. 597. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2020.1823732>
11. Cao Y., Tan Y.J., Li S. et al. // Nat. Electron 2019. V. 2. P. 75. <https://doi.org/10.1038/s41928-019-0206-5>
12. Elwan H.A., Mamlouk M., Scott K. // J. Power Sources 2021. V. 484. P. 229197. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229197>
13. Siyahjani S., Oner S., Diker H. et al. // J. Power Sources 2020. V. 467. P. 228353. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228353>
14. Cao J.-H., Zhu B.-K., Xu Y.-Y. // J. Membr. Sci. 2006. V. 281. P. 446. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.013>
15. Kumar S., Singh P.K., Agarwal D. et al. // Phys. Status Solidi A 2022. V. 219. P. 2100711. <https://doi.org/10.1002/pssa.202100711>
16. Schauer J., Sikora A., Pliskova M. et al. // J. Membr. Sci. 2011. V. 367. P. 332. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.018>
17. Singha M., Missan H.P.S. // ECS Trans. 2012. V. 50. P. 1199. <https://doi.org/10.1149/05002.1199ecst>
18. Fericola A., Panero S., Scrosati B. // J. Power Sources. 2008. V. 178. P. 591. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.079>
19. Фадеева Ю.А., Кузьмин С.М., Шмуклер Л.Э., Сафонова Л.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 1. С. 56. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3056-z>
20. Malis J., Mazur P., Schauer J. et al. // Int. J. Hydrogen Energy 2013. V. 38. P. 4697. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.126>
21. Terasawa N., Asaka K. // Mater. Today: Proc. 2020. V. 20. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.044>
22. Sharma S., Pathak D., Dhiman N., Kumar R. // Surf. Innovations 2017. V. 5. P. 251. <https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00019>



23. *Shmukler L.E., Glushenkova E.V., Fadeeva Yu.A. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 283. P. 338.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.093>
24. *Sharma S., Dhiman N., Pathak D., Kumar R.* // *Ionics* 2016. V. 22. P. 1865.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1721-2>
25. *Xiang J., Chen R., Wu F. et al.* // *Electrochim. Acta* 2011. V. 56. P. 7503.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.103>
26. *Шмуклер Л.Э., Федорова И.В., Груздев М.С. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 11. С. 2009.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2660-7>
27. *Caoy Y., Mu T.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 8651.  
<https://doi.org/10.1021/ie5009597>
28. *Singh S.V.K., Singh R.K.* // *J. Mater. Chem. C* 2015. V. 3. P. 7305.  
<https://doi.org/10.1039/C5TC00940E>
29. *Dzulkipli M.Z., Karim J., Ahmad A. et al.* // *Polymers* 2021. V. 13. P. 1277.  
<https://doi.org/10.3390/polym13081277>
30. *Mishra R., Singh S.K., Gupta H. et al.* // *Energy Fuels* 2021. V. 35. P. 15153.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02114>
31. *Polat K.* // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2020. V. 126. P. 497.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-020-03698-w>
32. *Pandey G.P., Hashmi S.A.* // *J. Power Sources* 2009. V. 187. P. 627.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.112>
33. *Ribeiro M.C.C.* // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 310. P. 113178.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113178>
34. *Franguelli F.P., Barta-Holló B., Petruševski V.M. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2021. V. 145. P. 2907.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09991-3>
35. *Cai X., Lei T., Sun D., Lin L.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 15382.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA01267E>
36. *Aravindan V., Vickraman P., Kumar T.P.* // *J. Non-Cryst. Solids* 2008. V. 354. P. 3451.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.009>
37. *McGrath L.M., Jones J., Carey E., Rohan J.F.* // *ChemistryOpen* 2019. V. 8. P. 1429.  
<https://doi.org/10.1002/open.201900313>
38. *Heacock R.A., Marion L.* // *Can. J. Chem.* 1956. P. 1782.  
<https://doi.org/10.1139/v56-231>
39. *Zhong L., Parker S.F.* // *Roy. Soc. Open Sci.* 2018. V. 5. P. 181363.  
<https://doi.org/10.1098/rsos.181363>
40. *Майоров В.Д., Волощенко Г.И., Либрович Н.Б.* // *Хим. физика.* 2011. Т. 30. № 4. С. 43.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793111020357>
41. *Ribeiro M.C.C.* // *J. Phys. Chem. B* 2012. V. 116. P. 7281.  
<https://doi.org/10.1021/jp302091d>
42. *Sim L.N., Majid S.R., Arof A.K.* // *Vib. Spectrosc.* 2012. V. 58. P. 57.  
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.11.005>