

УДК 547.569.4544.6.018.47-036.5544.6.018.462.42

ИОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗАПОЛНЕНИЕМ ПОР ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН СУЛЬФИРОВАННЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ

© 2022 г. Д. В. Голубенко^{а, *}, П. А. Юрова^а,
А. В. Десятков^б, И. А. Стенина^а, С. А. Косарев^с, А. Б. Ярославцев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 Россия

^бРоссийский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

^сГосударственный научный центр Российской Федерации “Троицкий институт инновационных
и термоядерных исследований”, ул. Пушкиновых, вл. 12, Троицк, Москва, 108840 Россия

*e-mail: golubenkodaniel@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

В работе представлен синтез протон-проводящих материалов на основе трековых мембран из поливинилиденфторида и сульфированного сшитого полистирола. Синтез проводили заполнением треков исходной или дополнительно гамма-облученной трековой мембраны путем сополимеризации стирола/дивинилбензола с последующим сульфированием полистирола хлорсульфоновой кислотой. Полученные мембраны исследованы методом сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии; измерены ионная проводимость, газопроницаемость по водороду, ионообменная емкость и влагопоглощение. Ионная проводимость при 30°C достигает 51.7 мСм/см, что почти втрое выше, чем для мембран Nafion®, однако одновременно повышается и газопроницаемость полученных материалов.

Ключевые слова: трековые мембраны, ионообменные мембраны, протонная проводимость, сульфирование полистирола, поливинилиденфторид

DOI: 10.31857/S2218117222060025

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов получения ионообменных мембран является полимеризация функциональных мономеров внутри материала с неупорядоченной пористостью. В англоязычной литературе полученные этим методом материалы называются “pore filling membranes” [1–6]. Заполняющий поры полимер обеспечивает функциональные свойства синтезируемого материала, а пористая матрица определяет толщину мембраны и ее механические свойства. Полимеризацию внутри пор можно инициировать как добавлением традиционных химических инициаторов, таких как бензоилпероксид [7], так и облучением, например, УФ- [8], гамма- [9] или бета-радиацией [10].

Однако более перспективным представляется использование материалов с упорядоченной пористостью, которая преимущественно ориентирована перпендикулярно поверхности мембран. Это должно оптимизировать расположение каналов проводимости в синтезируемом материале. С этой точки зрения в качестве пористой матрицы целесообразно использовать трековые мембра-

ны, представляющие собой пленки со сквозными порами, форма которых близка к цилиндрической [11]. Трековые мембраны обычно используют для фильтрации различных сред [12, 13] или как удобный объект для изучения механизма диффузии ионов и молекул [13, 14].

Самым популярным подходом получения ионпроводящих мембран на основе трековых мембран является радиационная прививка стирола в латентном треке пленок, обработанных потоком тяжелых ионов, с последующим сульфированием полистирола [15–18]. Этот подход основан на пост-эффекте и заключается в инициировании сополимеризации стирола захваченными радикалами в структуре облученных (еще не протравленных) пленок. Недавно разработан подход, состоящий в расширении латентного трека пленок полиэтилентерефталата за счет УФ-облучения до субнанометровых размеров [19]. В этом случае за ионную проводимость в треке отвечают карбоксильные группы, обеспечивающие проводимость порядка 2–3 мСм/см в К-форме (≈ 0.02 М КСI, комнатная температура, разностный метод).

Целью данной работы являлись синтез протон-проводящих материалов посредством полимеризации стирола в трековых мембранах из поливинилиденфторида (ПВДФ) с последующим сульфированием и исследование их свойств. Насколько нам известно, для получения ионпроводящих мембран методом заполнения пор трековые мембраны ранее не использовали. Для улучшения связанности полимера ряд образцов трековых мембран перед полимеризацией дополнительно активировался гамма-излучением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы

Стирол (99%, “extra pure, stabilized”, “Acros Organics”); изопропанол (ХИММЕД “ХЧ”); Ag (99.993%, “Эр Ликид”); 1,2-дихлорэтан (ХИММЕД “ХЧ”); хлорсульфоновая кислота (99% “Sigma-Aldrich”); HCl, NaCl, NaOH, CaCl₂ (б/в) (ХИММЕД “ХЧ”), Nafion® 212 (The Chemours Company FC, США). Облучение трековых мембран проводили с помощью источника Cs-137 (активность источника 1.8 Гр/мин) до накопления дозы 20 кГр.

Стирол очищали от ингибитора обработкой гидроксидом натрия в течение 24 ч и трехкратной промывкой дистиллированной водой, затем сушили над безводным хлоридом кальция в течение 24 ч и перегоняли при 70°C под вакуумом при остаточном давлении 60 мм рт. ст. Вакуум создавали с помощью вакуумного насоса PC 3001 VARIO PRO (Vacuumbrand, Германия) с контролером давления SVC 3000. Дивинилбензол очищали, пропуская его через колонку, заполненную сорбентом для удаления 4-трет-бутилкатахола (Sigma-Aldrich).

Изготовление трековых мембран

Мембраны изготавливали из полимерной поливинилиденфторидной пленки марки Solef 1008 путем экспонирования тяжелыми ионами на ускорителе заряженных частиц с последующей химической обработкой. Экспонирование проводилось пучками ускоренных ионов Xe с плотность 1×10^8 см⁻². Химическая обработка проводилась в следующем порядке: травление, предварительная промывка после травления, чистовая промывка после травления, осветление, предварительная промывка после осветления, чистовая промывка после осветления, сушка. Травление экспонированной пленки проводили в растворе, содержащем гидроксид натрия с массовой долей 13%, хлористый натрий с массовой долей 15% и перманганат калия с массовой долей 20%. Рабочая температура травильного раствора соответствовала температуре кипения при нормальном давлении (примерно 110°C). Продолжительность травления – 125 мин.

Синтез полимерного композита заполнением пор

Для синтеза композита заполнением пор использовали два типа материалов – исходную трековую мембрану и гамма-облученную. Трековую мембрану помещали между листами целлофановой пленки и пропитывали мономерной смесью, состоящей из стирола, инициатора и дивинилбензола, используемого в качестве сшивающего агента. Для иницирования полимеризации использовали бензоилпероксид (20 г/л смеси). Затем пленки зажимали между стальными пластинами и помещали в сушильный шкаф при 120°C на 2 ч. После этого пленки разбедняли и промывали в 1,2-дихлорэтано с последующим высушиванием на воздухе. Сульфирование полученных композитов проводили в 2% (об.) растворе хлорсульфоновой кислоты в 1,2-дихлорэтано в течение 3 ч. После сульфирования пленки промывали в изопропанол, сушили на воздухе и гидратировали в дистиллированной воде при 80–90°C в течение 3–4 ч. Полученные композиционные мембраны на основе исходной трековой мембраны в дальнейшем обозначали как ЗП, а на основе гамма-облученной трековой мембраны – ЗП-г.

Характеризация материалов

Для оценки изменения размера мембран при гидратации квадратный кусок влажной мембраны размером 4×4 см² помещали между листами фильтровальной бумаги для удаления избытка влаги и измеряли его точные размеры с помощью штангенциркуля. Затем мембрану помещали в сушильный шкаф на 2 ч при 80°C и снова измеряли ее размеры. Степень растяжения при гидратации (CP, %) рассчитывали, как отношение площади влажной мембраны к площади сухой мембраны.

Остальные методики характеристики мембран подробно описаны в работе [20]. Ниже приведено лишь краткое описание экспериментов, обозначений и используемых для расчета формул. Во всех экспериментах, за исключением исследования методом сканирующей электронной микроскопии, мембраны находились в протонной форме.

Ионную проводимость (σ , мСм/см) мембран, выдержанных в деионизованной воде, измеряли в двухэлектродной контактной ячейке в диапазоне температур 24–80°C с помощью импедансной спектроскопии на потенциостате-гальваностате Р-40Х с модулем измерения импеданса (ООО “Элинс”, Россия).

Влагопоглощение мембран (WU , %) определяли по потере массы образцов, уравновешенных с деионизованной водой, после высушивания в сушильном шкафу при 80°C в течение 2 ч.

Ионообменную емкость (ИОЕ, мг-экв./г) определяли с помощью кислотно-основного титрования и рассчитывали на массу сухой мембраны.

Степень гидратации (λ , количество молекул воды на одну сульфогруппу) рассчитывали, исходя из ионообменной емкости и влагопоглощения, по следующей формуле:

$$\lambda = \frac{WU}{\text{ИОЕМ}_w}, \quad (1)$$

где M_w — молярная масса воды.

Проницаемость водорода ($P(\text{H}_2)$, $\text{см}^2/\text{с}$) измеряли в двухсекционной ячейке по потоку увлажненного водорода по методике, описанной в работе [21]. Перед определением газопроницаемости образцы уравнивали в эксикаторе с постоянной относительной влажностью 95% в течение 48 ч.

Измерение ИК-Фурье спектров в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) проводили на ИК-спектрометре Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, США) с использованием приставки Quest Specac с алмазным кристаллом (спектральный диапазон $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, 32 скана, разрешение 2 см^{-1}).

Морфологию мембран в цезиевой форме и распределение элементов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Amber (Чехия), оснащенного системой AZtec (Oxford Instruments) для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура и состав мембран

После заполнения пор сшитым полистиролом на ИК-спектрах пленок появляется интенсивный пик в области $680\text{--}720\text{ см}^{-1}$, соответствующий деформационным колебаниям С-Н связей в ароматическом кольце, серия пиков при $1492, 1600\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям С-С в бензольном кольце, а также серия пиков при $2847, 2921, 3058, 3083\text{ см}^{-1}$ со сравнительно низкой интенсивностью, соответствующая валентным колебаниям С-Н связей в алифатической и ароматической части молекул полистирола [22].

В результате сульфирования полученных композитов в ИК-спектре исчезает интенсивный сигнал в области $680\text{--}720\text{ см}^{-1}$, появляются хорошо разрешенные пики при $574, 674, 1000\text{ см}^{-1}$, увеличивается интенсивность широкого сигнала в районе 1100 см^{-1} , который перекрывается с интенсивными пиками валентных колебаний связей С-Ф поливинилиденфторида. В частности, новые сигналы в районе $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ соответствуют симметричным и ассиметричным валентным колебаниям сульфогрупп. Перечисленные новые сигналы соответствуют колебаниям полистиролсульфоновой кислоты [23], что подтверждает успешное протекание реакции сульфирования полистирола. Кроме того, за счет гидратации сульфогрупп появляются

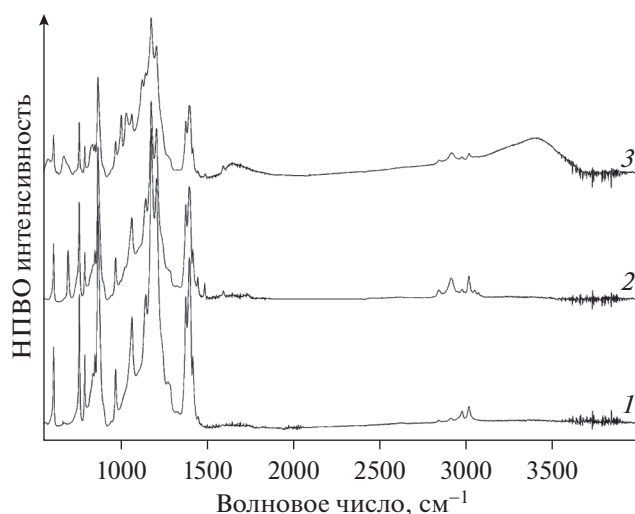


Рис. 1. НПВО ИК-спектры исследуемых материалов: 1 — исходная трековая мембрана из ПВДФ, 2 — композиты с полистиролом, 3 — композиты с сульфированным полистиролом.

пики, характерные для деформационных и валентных колебаний сорбированной воды с максимумами при 1653 и 3390 см^{-1} . Причем полоса валентных колебаний О-Н проявляется в виде широкого гало, типичного для систем с сильными водородными связями, включая гидратные оболочки протонов кислот.

По завершении сульфирования часть сформированного полимера отслаивается от поверхности мембраны. Это связано с тем, что полимеризация мономерной смеси происходит как внутри пор, так и на поверхности трековой мембраны, причем связанность полистирола с поверхностью мембраны оказывается достаточно слабой.

Исходная трековая мембрана имеет поры с диаметром порядка 200 нм и общую пористость около 23% (рис. 2, 1, 2). С помощью полимеризации удается заполнить полистиролом почти все треки, что особенно хорошо видно на СЭМ-изображениях, полученных в режиме обратно отраженных электронов (рис. 2, 4, 7). Ввиду содержания ионов цезия полученной полистиролсульфоновой кислоте соответствуют более светлые области. Однако новая полимерная фаза присутствует не только в порах, но и образует агломераты на поверхности. Особенно много таких агломератов формируется на поверхности гамма-облученной мембраны ЗП-г. Эти данные согласуются с большим содержанием серы и цезия в мембранах ЗП-г (табл. 1).

Физико-химические и транспортные свойства мембран

Количество титруемых кислотных групп в исходной трековой мембране пренебрежимо мало

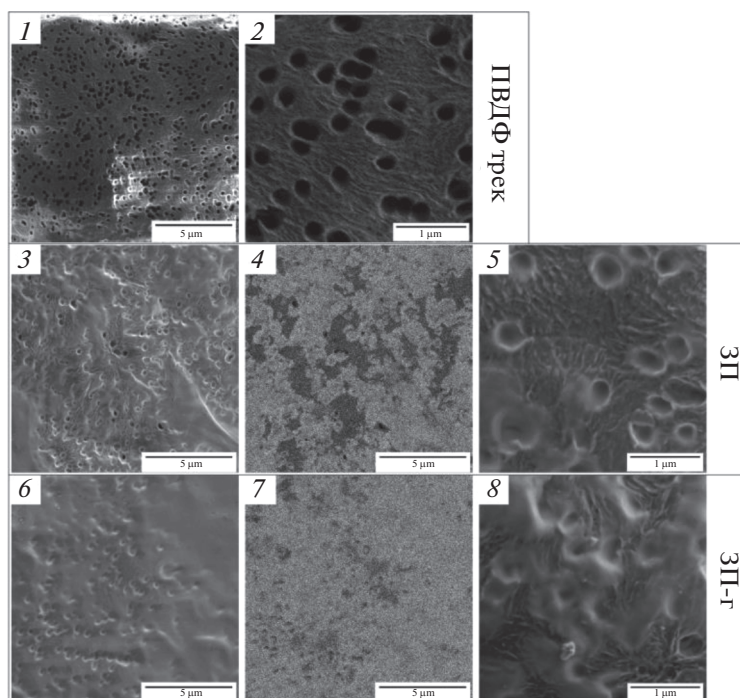


Рис. 2. СЭМ-изображения исходной трековой мембраны (1, 2), мембран, полученных заполнением пор: ЗП-1 (3, 4, 5), ЗП-г (6, 7, 8). Изображения 4, 7 получены с помощью детектора обратно отраженных электронов.

(табл. 2). После погружения в воду матовая трековая мембрана становится прозрачной, что говорит о заполнении пор водой. В то же время после контакта с фильтровальной бумагой остаточная вода быстро испаряется со стенок треков, и, согласно данным термогравиметрии, потеря массы в результате дегидратации составляет всего 0.6%. Таким образом, исходная трековая мембрана содержит крайне низкое количество функциональных (наиболее вероятно, карбоксильных) групп, и вода удерживается в ней преимущественно за счет капиллярных сил. Несмотря на вышесказанное, исходная трековая мембрана имеет проводимость около 0.1 мСм/см, видимо, за счет переноса протонов, образующихся в результате диссоциации карбоксильных групп, по сорбированной на поверхности треков воде. Описанные особенности отличают исследуемую трековую мембрану от аналогичного материала на основе полиэтилентерефталата, обладающего высокой ионной проводимостью в солевых растворах за счет содержания значительного количества сульфокислотных

групп [24]. По всей видимости, такое различие связано с химическими свойствами полимеров – в отличие от поливинилиденфторида, полиэтилентерефталат при травлении дает высокое содержание карбоксильных групп на поверхности трека.

На успешное заполнение треков сульфированным полистиролом указывает значительное понижение газопроницаемости мембран относительно исходной трековой мембраны (табл. 2), однако она остается несколько более высокой, чем для мембран Nafion® 212. Причем для мембран ЗП-г, полученных из облученных трековых мембран, газопроницаемость оказалась заметно выше, чем для мембран из необлученных пленок.

В результате гамма-облучения исходной трековой мембраны в последней генерируются радикалы, за счет которых происходит как прививка полистирола, так и некоторые изменения в структуре ПВДФ. Кроме того, в результате нагрева при температуре 120°C (при полимеризации стирола) также может происходить как частичная деструкция самой пленки, так и привитого на ее поверхности полистирола, что приводит к значительному отличию его свойств от таковых полистирола, полученного в объеме (треках) мембраны (последний получается более газоплотным). Для оценки влияния эффекта деградации основы под воздействием облучения и термообработки, мы провели дополнительное измерение газопроницаемости трех образцов пленки ПВДФ толщиной 50 мкм: ис-

Таблица 1. Содержание фтора, серы и цезия (в атомных процентах) на поверхности некоторых исследуемых мембран, полученное методом РСМА

Мембрана	C	O	F	S	Cs
ЗП	69	5.9	21.6	1.8	1.8
ЗП-г	70	9.2	14.6	3.2	3.2

Таблица 2. Толщина, влагосодержание (WU), ионообменная емкость (ИОЕ), степень гидратации (λ), газопроницаемость ($P(H_2)$), ионная проводимость (σ) и степень растяжения при гидратации (СР) исследуемых мембран

Мембрана	Толщина, мкм	WU , %	ИОЕ, мг-экв./г	λ , $H_2O/-SO_3H$	$P(H_2) \times 10^8$, cm^2/c	$\sigma_{H^+}^{30^\circ C}$, мСм/см	$\sigma_{H^+}^{80^\circ C}$, мСм/см	СР, %
ЗП	15	34.5	1.09	26.9	31.2	30.8	38.3	27
ЗП-г	35	47.5	1.76	28.5	82	51.7	76.6	35
ПВДФ (трековая)	12	0.6	<0.0034	—	>1830	0.07	—	—
Nafion®212 [25]	50.8	17.8	0.87	13.8	21.4	16.8	24.8	—

ходной, гамма-облученной, гамма-облученной и прогретой при $120^\circ C$, значения которой составили $(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-9}$, $(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-9}$ и $(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-9} cm^2/c$ соответственно. Гамма-облучение приводит к некоторому повышению проницаемости, однако вклад его оказывается достаточно малым. Таким образом можно полагать, что повышение удельной газопроницаемости в первую очередь обусловлено повышением толщины мембран ЗП-г за счет нанесения на поверхность слоя полистиролсульфата с высокой газопроницаемостью, что подтверждается сходным соотношением газопроницаемостей и толщин пленок ЗП-г и ЗП. То есть дополнительный рыхлый слой полистиролсульфата на поверхности этих мембран (рис. 2) практически не влияет на поток водорода через них.

Теоретическое значение ионообменной емкости из расчета на сухую мембрану можно оценить, исходя из полного заполнения треков полистиролом с плотностью 1.05 г/моль, который затем сульфирован с образованием полистиролсульфоновой кислоты с эквивалентной массой 184 г/моль. Теоретическое значение ионообменной емкости для трековой мембраны с пористостью 23%, заполненной сульфированным полистиролом, равно 1.29 мг-экв./г. Отклонение наблюдаемых величин ионообменной емкости мембран ЗП (табл. 2) в меньшую сторону объясняется тем, что степень заполнения пор и сульфирования меньше 100%. Превышение теоретически оцененного значения мембран ЗП-г обусловлено дополнительной полимеризацией стирола на поверхности пленок.

Значения протонной проводимости при $30^\circ C$ для полученных мембран оказываются в 2–3 раза выше, чем для мембран Nafion®212, и это различие сохраняется при повышении температуры. Причем для материалов, полученных из облученных трековых мембран, проводимость оказывается примерно в полтора раза выше, чем для необлученных. Высокая проводимость композиционных материалов на основе трековых мембран, полученных методом радиационной прививки на латентный трек, отмечалась ранее [15–18]. Она обусловлена наличием 1D-цилиндрических каналов перпендикулярных плоскости мембраны, заполненных сульфированным стиролом с высокой степенью гид-

ратации. Согласно теории перколяции [26] такая структура обеспечивает наикратчайший высокопроводящий диффузионный путь и дает выигрыш по сравнению с традиционными мембранами такими как Нафион, система пор и каналов, в которых имеет 3D-разветвленную структуру с более длинным путем диффузии. Кроме того, высокая концентрация функциональных групп в сульфированном полистироле определяет его высокое влагопоглощение и ионную проводимость. Так, например, при двукратном повышении емкости перфторированных гомогенных мембран их проводимость повышается на 3 порядка [27]. К сожалению, плохие механические свойства, в том числе в цикле гидратации-дегидратации не позволяет получать мембраны из чистого полистиролсульфата, который обычно совмещают с пластификатором и закрепляют армирующей сеткой. В данном случае их роль выполняет матрица трековой мембраны из ПВДФ, которая не гидратируется и ограничивает изменения объема полистиролсульфата.

Поэтому еще одним важным преимуществом материалов, полученных на основе трековых мембран, является невысокое увеличение площади при гидратации (табл. 2). Для мембран, полученных заполнением пор, она чрезвычайно низка относительно радиационно-привитых мембран [28] и изменяется в диапазоне 17–27%. Этот параметр важен с точки зрения стабильности мембран при работе, например, в топливных элементах, поскольку значительное изменение размера при увлажнении приводит к отслаиванию каталитического слоя и падению производительности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом заполнения пор синтезированы ионопроводящие мембраны на основе трековой мембраны из ПВДФ и сульфированного сшитого полистирола. Ионопроводящая мембрана из необлученной трековой мембраны имеет ионообменную емкость 1.09 мг-экв./г, протонную проводимость 30.8 мСм/см при $30^\circ C$, что почти вдвое выше проводимости мембран Nafion®212. Значимым преимуществом таких мембран является малое изме-

нение размеров при гидратации. Дополнительное гамма-облучение исходной пленки приводит к лучшей адгезии полистирола и существенному повышению протонной проводимости. Однако это одновременно приводит к росту их газопроницаемости. Учитывая высокую ионную проводимость и высокую селективность, разработанные материалы могут представлять интерес для таких приложений, как электродиализ, обратный электродиализ, проточные батареи и другие.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках проекта ВЭ-479 “Разработка научно-практических основ создания наноструктурированной мембраны с высокой протонной проводимостью для низкотемпературных топливных элементов” по заказу Частного учреждения по обеспечению научного развития атомной отрасли “Наука и инновации”. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song H.-B., Kim D.-H., Kang M.-S. Thin-Reinforced Anion-Exchange Membranes with High Ionic Contents for Electrochemical Energy Conversion Processes // *Membranes (Basel)*. 12 (2022) 196. <https://doi.org/10.3390/membranes12020196>
2. Yang S.C., Choi Y.W., Choi J., Jeong N., Kim H., Jeong H., Byeon S.Y., Yoon H., Kim Y.H. Green fabrication of pore-filling anion exchange membranes using R2R processing // *J. Memb. Sci.* 584 (2019) 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.075>
3. Chavan V., Agarwal C., Adya V.C., Pandey A.K. Hybrid organic-inorganic anion-exchange pore-filled membranes for the recovery of nitric acid from highly acidic aqueous waste streams // *Water Res.* 133 (2018) 87–98. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.023>
4. Xiao X., Shehzad M.A., Yasmin A., Zhang Z., Liang X., Ge L., Zhang J., Wu L., Xu T. Covalent bonding-triggered pore-filled membranes for alkaline fuel cells // *J. Memb. Sci.* 597 (2020) 117776. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117776>
5. Yamaguchi T., Miyata F., Nakao S. Pore-filling type polymer electrolyte membranes for a direct methanol fuel cell // *J. Memb. Sci.* 214 (2003) 283–292. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00579-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00579-3)
6. Wang N., Ji S., Li J., Zhang R., Zhang G. Poly(vinyl alcohol)-graphene oxide nanohybrid “pore-filling” membrane for pervaporation of toluene/n-heptane mixtures // *J. Memb. Sci.* 455 (2014) 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.023>
7. Zhao Y., Yu H., Xie F., Liu Y., Shao Z., Yi B. High durability and hydroxide ion conducting pore-filled anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications // *J. Power Sources*. 269 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.026>
8. Kim D.H., Park J.S., Choun M., Lee J., Kang M.S. Pore-filled anion-exchange membranes for electrochemical energy conversion applications // *Electrochim. Acta*. 222 (2016) 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.041>
9. Hwang D.S., Sherazi T.A., Sohn J.Y., Noh Y.C., Park C.H., Guiver M.D., Lee Y.M. Anisotropic radio-chemically pore-filled anion exchange membranes for solid alkaline fuel cell (SAFC) // *J. Memb. Sci.* 495 (2015) 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.067>
10. Nasef M.M., Zubir N.A., Ismail A.F., Khayet M., Dahlan K.Z.M., Saidi H., Rohani R., Ngah T.I.S., Sulaiman N.A. PSSA pore-filled PVDF membranes by simultaneous electron beam irradiation: Preparation and transport characteristics of protons and methanol // *J. Memb. Sci.* 268 (2006) 96–108. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.009>
11. Apel P.Y., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Y.P., Yaroslavtsev A.B. Prospects of Membrane Science Development // *Membr. Membr. Technol.* 1 (2019) 45–63. <https://doi.org/10.1134/S2517751619020021>
12. Apel P.Y., Velizarov S., Volkov A.V., Eliseeva T.V., Nikonenko V.V., Parshina A.V., Pismenskaya N.D., Popov K.I., Yaroslavtsev A.B. Fouling and Membrane Degradation in Electromembrane and Baromembrane Processes // *Membr. Membr. Technol.* 4 (2022) 69–92. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020032>
13. Butylskii D.Y., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Sabbatovskiy K.G., Nikonenko V.V. Highly selective separation of singly charged cations by countercurrent electromigration with a track-etched membrane // *J. Memb. Sci.* 635 (2021) 119449. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119449>
14. Butylskii D.Y., Mareev S.A., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Larchet C., Dammak L., Grande D., Apel P.Y. In situ investigation of electrical inhomogeneity of ion exchange membrane surface using scanning electrochemical microscopy // *Pet. Chem.* 56 (2016) 1006–1013. <https://doi.org/10.1134/S0965544116110037>
15. Sawada S. ichi, Goto M., Koshikawa H., Kitamura A., Higa M., Yamaki T. Ion and water transport properties of cation exchange membranes prepared by heavy-ion-track grafting technique // *Sep. Sci. Technol.* 55 (2020) 2211–2216. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1648510>
16. Sproll V., Handl M., Hiesgen R., Friedrich K.A., Schmidt T.J., Gubler L. Membrane architecture with ion-conducting channels through swift heavy ion induced graft copolymerization // *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 24826–24835. <https://doi.org/10.1039/c7ta07323b>
17. Jana K.K., Prakash O., Shahi V.K., Avasthi D.K., Maiti P. Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoro ethylene) Nanohybrid Membrane for Fuel Cell // *ACS Omega*. 3 (2017) 917–928. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01635>
18. Yamaki T., Kozono Y., Hiroki A., Hosoi K., Asano M., Kubota H., Yoshida M. Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications Prepared by Ion Track Technology // *Electrochemistry*. 75 (2007) 175–178. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.75.175>
19. Apel P.Y., Blonskaya I.V., Ivanov O.M., Kristavchuk O.V., Lizunov N.E., Nechaev A.N., Orelovich O.L., Polezhaeva O.A., Dmitriev S.N. Creation of Ion-Selective Membranes from Polyethylene Terephthalate Films Irradiated

- with Heavy Ions: Critical Parameters of the Process // *Membr. Membr. Technol.* 2 (2020) 98–108. <https://doi.org/10.1134/S251775162002002X>
20. Голубенко Д.В., Малахова В.Р., Юрова П.А., Евсюнина М.В., Стенина И.А. О влиянии условий сульфирования на свойства ионпроводящих мембран на основе полистирола, привитого на гамма-облученные пленки поливинилиденфторида // *Мембраны и Мембранные Технологии.* 12 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.31857/S2218117222040034>
 21. Stenina I.A., Yurova P.A., Titova T.S., Polovkova M.A., Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavtsev A.B. The influence of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modification on the transport properties and fuel cell performance of Nafion-117 membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 50644. <https://doi.org/10.1002/app.50644>
 22. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts // *Occup. Med. (Lond).* 62 (2001) 347.
 23. Shishlov N.M., Khursan S.L. Effect of ion interactions on the IR spectrum of benzenesulfonate ion. Restoration of sulfonate ion symmetry in sodium benzenesulfonate dimer // *J. Mol. Struct.* 1123 (2016) 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.030>
 24. Саранулова В.В., Пасечная Е.Л., Титорова В.Д., Письменская Н.Д., Апель П.Ю., Никоненко В.В. Электрохимические свойства ультрафильтрационных и нанофильтрационных мембран в растворах хлоридов натрия и кальция // *Мембраны и Мембранные Технологии.* 10 (2020) 350–370. <https://doi.org/10.1134/s2218117220050065>
 25. Safronova E.Y., Osipov A.K., Yaroslavtsev A.B. Short Side Chain Aquivion Perfluorinated Sulfonated Proton-Conductive Membranes: Transport and Mechanical Properties // *Pet. Chem.* 58 (2018) 130–136. <https://doi.org/10.1134/S0965544118020044>
 26. Sung B.J., Yethiraj A. Lateral diffusion and percolation in membranes // *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.228103>
 27. Prikhno I.A., Safronova E.Y., Stenina I.A., Yurova P.A., Yaroslavtsev A.B. Dependence of the Transport Properties of Perfluorinated Sulfonated Cation-Exchange Membranes on Ion-Exchange Capacity // *Membr. Membr. Technol.* 2 (2020) 265–271. <https://doi.org/10.1134/s2517751620040095>
 28. Holmberg S., Näsman J.H., Sundholm F. Synthesis and Properties of Sulfonated and Crosslinked Poly [(vinylidene fluoride)-graft-styrene] Membranes // *Polym. Adv. Technol.* 9 (1998) 121–127. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(199802\)9:2<121::AID-PAT724>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199802)9:2<121::AID-PAT724>3.0.CO;2-M)

Pore-Filled Ion Conducting Membranes Based on Track-Etched Membranes and Sulfonated Polystyrene

D. V. Golubenko^{1, *}, P. A. Yurova¹, A. V. Desyatov²,
I. A. Stenina¹, S. A. Kosarev³, and A. B. Yaroslavtsev¹

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

²*Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia*

³*Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research, Troitsk, 108840 Russia*

*e-mail: golubenkodaniel@yandex.ru

Synthesis of proton-conducting materials based on track-etched membranes from polyvinylidene fluoride and sulfonated cross-linked polystyrene is described. The synthesis was carried out by filling the pores of the original or gamma-irradiated track membrane by copolymerization of styrene/divinylbenzene followed by sulfonation of polystyrene with chlorosulfonic acid. The resulting membranes were studied by scanning electron microscopy and ATR-IR spectroscopy. Membrane ionic conductivity, hydrogen gas permeability, ion-exchange capacity and water absorption were measured. The ionic conductivity at 30°C reaches 51.7 mS/cm, which is almost three times higher than for Nafion®212 membranes; however, the gas permeability of the obtained materials also increases simultaneously.

Keywords: track-etched membranes, ion-exchange membranes, proton conductivity, sulfonated polystyrene, polyvinylidene fluoride