

## Полімерні і композитні матеріали для протонопровідних мембран паливних елементів

І.Ю. Євчук<sup>1</sup>, О.І. Демчина<sup>1</sup>, Х.В. Демидова<sup>1</sup>, Г.В. Романюк<sup>2</sup>, З.М. Коваль<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

За, вул. Наукова, Львів, 79053, Україна; e-mail: [demchynaoksana@ukr.net](mailto:demchynaoksana@ukr.net)

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”

12, вул. С. Бандери, Львів, 79013, Україна

*Проаналізовано сучасний стан досліджень синтезу матеріалів для протонопровідних мембран паливних елементів. Підкреслено актуальність досліджень у цій області у зв'язку з необхідністю ширшого запровадження енергозберігаючих технологій в різних галузях господарства, що зумовлено проблемами вичерпання природних запасів енергетичної сировини, а також підвищенням екологічних стандартів. Проаналізовано основні стратегії створення полімерних матеріалів, що мають протонопровідні властивості: синтез і модифікація фторованих полімерних мембран типу Nafion, отримання поліконденсаційних матеріалів різноманітного складу, синтез композиційних і гібридних матеріалів. Розглянуто найновіші підходи до створення альтернативних нефторованих матеріалів для полімерних мембран, зокрема, синтез гібридних органо-неорганічних композитів, використання блок-кополімерів й іонних рідин.*

**Ключові слова:** паливний елемент, протонопровідна мембрана, блок-кополімер, органо-неорганічний композит, іонна рідина.

### Вступ.

Сьогодні у промислово розвинутих країнах все більше загострюються проблеми, пов'язані з видобуванням і екологічними наслідками використання сировинних ресурсів у народному господарстві. Запаси енергоресурсів внаслідок інтенсивного використання невинно скорочуються; викид величезної кількості токсичних відходів при традиційному використанні різних видів палива забруднює навколишнє середовище, викликає кліматичні зміни та ін. Необхідність якнайшвидшого розв'язання цих проблем зумовила розширення досліджень, спрямованих на розробку нових альтернативних джерел енергії, зокрема, використання електрохімічних паливних елементів [1]. Зусилля дослідників, спрямовані на комерціалізацію паливних елементів, відбуваються в руслі триваючого розвитку водневої енергетики, яка знижує залежність від іноземної енергетичної сировини і зменшує шкідливі викиди в атмосферу. Крім цього, до переваг паливних елементів належить високий к.к.д. – 60–80 %.

Принцип дії водневого паливного елемента, який ґрунтується на процесі, оберненому електролізу води, був встановлений німецьким ученим Х.Ф. Шонбейном у 1838 р. У 1839 р. на основі цієї ідеї англійський фізик В.Р. Грове розробив паливний елемент, однак протягом

100 років ця ідея не знайшла практичного застосування. Тільки у 1937 р. Ф.Т. Бекон почав роботи над створенням паливних елементів і до кінця 1950-х розробив батарею з 40 паливних елементів потужністю 5 кВт. З початком космічних програм у 1960-х роках у США і СРСР розпочалися дослідження з розробки паливних елементів як додаткового джерела енергії.

У 1955 р. В.Т. Грабб створив оригінальну конструкцію паливного елемента, використавши як електроліт сульфовану полістирольну іонообмінну мембрану. Через три роки Л. Нієдрач винайшов спосіб нанесення платини на мембрану, яка слугувала каталізатором окиснення водню і реакції відновлення кисню. Цей паливний елемент став відомий як паливний елемент Грабба-Нієдрача. Згодом компанія General Electric використала цю технологію разом з NASA і McDonnell Aircraft під час космічного проекту Gemini. Це стало першим комерційним використанням паливних елементів.

У 90-і роки після періоду деякого спаду інтересу до паливних елементів знову відновилися інтенсивні розробки у цьому напрямі. Зокрема, такі дослідження стимулюються у різних країнах американською Програмою співробітництва у галузі розвитку нового покоління приладів.

Паливні елементи почали широко використовувати у багатьох сферах людської діяльності, область їх застосування розширюється. Вони використовуються для основного і резервного живлення у комерційних, промислових і житлових будівлях, зокрема, у віддалених або важкодоступних місцях, а також як джерело електроенергії в різних транспортних засобах, починаючи від автомобілів і закінчуючи літальними апаратами. Відоме й застосування паливних елементів як джерела живлення ноутбуків, мобільних телефонів, кишенькових комп'ютерів і побутових електронних пристроїв.

Значних успіхів досягнуто у розробці лужних паливних елементів (AFC – alkaline fuel cell), цю технологію використовували у космічних програмах Space Shuttle. Більш перспективними для широкого застосування вважають кислотні паливні елементи (PAFC – phosphoric acid fuel cell). Відомі паливні елементи, де електролітом виступає розплавлений карбонат (MCFC – molten carbonate fuel cell).

Слід зазначити, що останнім часом спостерігається стійка тенденція до переходу від класичних паливних елементів з рідким електролітом до повністю твердотільних. Так, у твердооксидних паливних елементах електролітом є суміш оксидів (SOFC – solid oxide fuel cell).

Найвагоміших успіхів досягнуто у створенні твердотільних паливних елементів на основі полімерних електролітів у вигляді тонких мембран. Це паливні елементи з протоннообмінною мембраною (PEMFC – proton exchange membrane fuel cell) і прямі метанольні паливні елементи (DMFC – direct methanol fuel cell). Паливом у PEMFC слугує водень, а у DMFC – метанол.

Протонопровідна мембрана є ключовим елементом цих пристроїв і визначає ефективність їх роботи. Однак, висока протонна провідність – не єдина умова, якій повинні відповідати мембрани. Конструктивно-технологічне виготовлення мембран – це компроміс ряду суперечливих вимог. Так, для зменшення втрат провідності на власному опорі мембрана має бути якомога тоншою; у той же час вона повинна мати достатню товщину, щоб надійно розділяти потоки палива та окиснювача на аноді і катоді, перешкоджаючи їхній прямій взаємодії.

Основні вимоги до матеріалів для полімерних електролітів систематизовані в огляді С.С. Іванчева і С.В. Мякіна [2]:

- висока протонна провідність;
- стійкість в окисно-відновних середовищах, у тому числі за високих температур;
- індиферентність до застосовуваного каталізатора;
- низька проникність щодо застосовуваного палива й окиснювача (водень, метанол, кисень та ін.);
- механічна міцність у сухому та гідратованому стані, яка повинна зберігатись у процесі експлуатації мембрани протягом тривалого часу (до 30000 год.);

- здатність утримувати воду;
- стабільність характеристик при тривалій експлуатації;
- легка перероблюваність матеріалу у мембрану;
- доступна ціна.

На сьогодні запропоновано різноманітні матеріали для протонопровідних мембран і їх кількість постійно збільшується. Основні напрями розробки матеріалів для протонопровідних мембран відображено у низці публікацій з цієї наукової проблеми [2–7], однак у зв'язку з постійною появою нових наукових матеріалів виникає потреба систематизувати нові тенденції досліджень, що є метою цього огляду.

#### Основна частина.

Відомі матеріали для протонопровідних мембран можна об'єднати у такі групи:

- фторовані полімерні протонопровідні мембрани;
- поліконденсаційні матеріали;
- композиційні та гібридні матеріали.

Перша група протонопровідних матеріалів – це мембрани на основі функціоналізованих кислотними групами фторованих кополімерів. Наявність у структурі полімеру кислотних груп забезпечує протонну провідність завдяки їхній дисоціації у водному середовищі. Найчастіше це сульфогрупи, які мають сильнішу здатність до дисоціації порівняно з фосфатними і карбоксильними. У 1966 р. фірма Du Pont запатентувала протонопровідну мембрану на основі кополімеру тетрафторетилену і перфторованого сульфовмісного мономера загальної формули:



де Y = F або CF<sub>3</sub>; R = F або C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub> (m = 1–10); Z = F, OH, OMe, NH<sub>2</sub>; n = 1–3.

Комерційна назва таких мембран Nafion. Матеріал Nafion має унікальну протонну провідність, яка досягає 10<sup>-2</sup> См/см, стійкість до окиснення, довговічність, малу газопроникність, високотехнологічність.

Запатентовано декілька подібних за складом і властивостями перфторованих мембран: Флеміон (“Asahi Glass Technology”), Аціплекс (“Asahi Chemical”), Дау-лекс (“Daw Chemical”) [8].

У ряді робіт [9–11] було показано, що перенесення протонів у мембранах типу Nafion здійснюється по іонних каналах, що містять воду. Дослідження морфологічної структури цих матеріалів методами малокутового розсіювання рентгенівських променів і нейтронів дало змогу зробити висновок, що іонні канали формуються завдяки фазовому розділенню між гідрофобним полімерним ланцюгом і гідрофільними сульфокислотними групами, які містяться в бокових ланцюгах. Отже, протонна провідність цього класу мембран залежить від вмісту води в іонних каналах, а тому температурний інтервал їхньої ефективної роботи обмежений (до ~ 90 °С). У той же час робочу температуру в паливних елементах доводиться піднімати до ~ 120–140 °С для запобігання отруєнню Pt каталізатора на електроді домішками СО

у водні. Крім цього, вартість цих мембран значна (\$600–800 за 1 м<sup>2</sup>), а виробництво токсичне.

Тому, незважаючи на лідируюче становище перфторованих сульфовмісних мембран, інтенсивно проводиться пошук альтернативних варіантів. Поряд з різними варіантами модифікації мембран типу Nafion та його аналогів (введення в полімерну матрицю дисперсних неорганічних наповнювачів, модифікування матриці введенням полімерних систем, поверхневе модифікування) створюють інші типи полімерних протонпровідних електролітних мембран.

До другої групи матеріалів для протонпровідних мембран відносять іоногенні поліконденсаційні матеріали, які отримують такими основними методами:

- пряме сульфування полімерів (часто це полімери з арильним скелетом, які випускаються промислово, – полістироли, полікарбонати, полісульфони);
- полімеризація сульфованих мономерів;
- співконденсація сульфокислотних похідних з мономерами.

Останнім часом з'явився цілий ряд робіт, присвячених синтезу різноманітних протонпровідних поліконденсаційних матеріалів на основі полібензімідазолів, полівінілового спирту, поліефірефіркетонів, поліарилфосфазенів і т. ін. Запропоновані цікаві підходи: використання сумішей полімерів [12], взаємопроникних полімерних сіток [13, 14] та зшивання полімеру під дією УФ-опромінення [15]. Зазначимо, однак, що більшість мембран на основі поліконденсаційних полімерів дещо поступається мембранам Nafion за рівнем протонної провідності.

Не зупиняючись детально на цій групі протонпровідних матеріалів (грунтовний аналіз наукових робіт із синтезу та дослідження фізико-хімічних властивостей мембран на основі поліконденсаційних полімерів зроблено в оглядах [2–7]), відзначимо, що новим підходом до створення протонпровідних мембран є використання блок-кополімерів.

Блок-кополімери – це клас полімерів, для яких характерне поєднання властивостей різних полімерів завдяки мікрофазовому розділенню між різними за хімічною природою блоками, з'єднаними між собою ковалентними зв'язками. Мікрофазове розділення у блок-кополімерах залежить від хімічної структури різних блоків і довжини індивідуальних блоків. Зауважимо, що це не притаманно статистичним кополімерам і сумішам полімерів аналогічного складу.

Для досягнення значної протонної провідності потрібно, щоб матеріал мав достатню щільність функціональних груп, велика кількість функціональних груп веде до збільшення набрякання матеріалу, а це зумовлює втрату механічної міцності матеріалу, а у випадку прямого метанольного паливного елемента – до посилення проникнення метанолу. Морфологія блок-кополімерів забезпечує такі переваги:

- формування іонопровідних каналів через

мікрофазове розділення;

- зниження набрякання іонопровідних сегментів через оточення низьконабрякаючою фазою, що не містить сульфогруп;

- зменшення метанольної проникності у зв'язку зі зниженням набрякання;

- висока механічна стабільність завдяки інертній матриці сегментів, що не містять сульфогруп.

Завдяки таким властивостям блок-кополімери – цікавий клас сполук для використання їх як протонпровідних мембран. Отримують сульфовані блок-кополімери, як і сульфовані кополімери, двома способами: сульфуванням блок-кополімерів і синтезом блок-кополімерів з використанням мономерів, що містять сульфогрупи.

За першим способом найчастіше проводять часткове сульфування блок-кополімерів стиролу (наприклад, фенольного кільця блок-кополімерів стиролу). Таким кополімерам притаманна морфологія, що характеризується фазовим розділенням. Автори [16] здійснювали сульфування блок-кополімеру стирол-етилен-бутилен-стирол в 1,2-дихлоретані за допомогою сульфуючого агента – ацетил сульфату. Ступінь сульфування контролювали кількістю сульфуючого агента. Протонна провідність різко зростала за ступеня сульфування 15 % моль. Проте одночасно зростала і метанольна проникність матеріалу.

У роботі [17] описана морфологія сульфованих блок-кополімерів полістирол-поліізобутилен-полістирол: спостерігали впорядковані гексагонально упаковані циліндри полістиролу, дисперговані в матриці поліізобутилену. Як підтверджено трансмісійною електронною мікроскопією і малокутовим розсіюванням рентгенівських променів, відстань між циліндрами полістиролу залишається незмінною при зростанні вагової частки полістиролу, у той час, як діаметр циліндрів змінюється. Сульфовані зразки демонстрували ту ж морфологію і з тими ж розмірами, що й вихідні блок-кополімери, однак з дещо меншою впорядкованістю. Автори пояснили це нижчою мобільністю полістирольних сегментів у результаті впровадження іонних груп.

Структуру і транспортні властивості сульфованого блок-кополімеру стирол-етилен-бутилен-стирол у порівнянні зі статистичним кополімером – сульфованим етилен-стиролом – досліджували автори [18]. Встановлено, що повністю сульфовані зразки обох кополімерів мають високу протонну провідність, порівняну з провідністю мембрани Nafion 117. Методами малокутового розсіювання рентгенівських променів і нейтронів виявили наявність подвійної сітки гідрофільної і гідрофобної частин, що підтвердили результати транспортних вимірювань.

Дещо менш інтенсивно досліджується другий напрям отримання протонпровідних блок-кополімерів – на основі попередньо сульфованих мономерів. Цей метод має, однак, ту перевагу, що дає змогу краще

контролювати як ступінь сульфонування, так і розподіл іонних груп у полімері.

У роботах [19–21] описано отримання і властивості блок-кополімерів. Автори публікацій застосовували двоступеневу процедуру: спочатку синтезували сульфований блок-олігомер з ангідридними кінцевими групами, а потім додавали визначену кількість діангідриду 1,4,5,8-нафталантетракарбоксілової кислоти і несульфованих діамінів для регулювання величини іонообмінної ємності (ІОЄ). Як і очікували, водопоглинання та протонна провідність матеріалу знижувались зі зменшенням значення ІОЄ. Анізотропна мікроструктура цих матеріалів формується гідрофобними доменами, впровадженими у безперервну іонну фазу, що встановлено дослідженнями SANS і SAXS.

Грунтовні дослідження синтезу та характеристики сульфований мультиблок-кополімерів ароматичних амідів знаходимо у роботі Мейєра-Хаака і співавторів [22]. Отримували ці матеріали із терефталол хлориду, 4,4'-оксидіаніліну та 2,5-діамінобензол сульфокислоти. Властивості блок-кополімерів порівнювали з властивостями статистичних кополімерів такого ж загального складу. Морфологія з фазовим розділенням, яку спостерігали у блок-кополімерів, приводить до покращення властивостей (збільшення водопоглинання і зменшення метанольної проникності) порівняно зі статистичними кополімерами і мембранами типу Nafion. Наприклад, значення метанольної проникності було на порядок нижче, ніж у мембрани Nafion 117. Однак, слід зауважити, що коефіцієнт дифузії протонів, а отже й ефективність прямого метанольного паливного елемента (DMFC) з мембраною з цього матеріалу були низькі. Крім того, ці матеріали були не стійкі за високих температур (135 °C) у кислому середовищі.

Ці ж автори проводили ряд досліджень із синтезу та встановлення структурних особливостей блок-кополімерів поліефірсульфонів.

Робота [23] присвячена синтезу зшитих триблок-кополімерів – полістирол-блок-полі(гідроксіетил акрилат)-блок-полі(стирол сульфокислота) і полістирол-блок-полі(гідроксіетил акрилат)-блок-полі(сульфопропіл метакрилат). Протонна провідність становила 0,049 і 0,037 См/см відповідно для першого і другого блок-кополімерів за кімнатної температури, отже, отримані матеріали перспективні для виготовлення протонопровідних мембран паливних елементів.

Третю групу протонопровідних матеріалів для паливних елементів складають органо-неорганічні композити. Комбінування органічної та неорганічної складових досліджується багатьма групами дослідників для покращення експлуатаційних властивостей мембран [24–29].

Як уже згадувалось, один із способів модифікування мембран типу Nafion – введення в них неорганічних компонентів. Таке модифікування спрямоване на підвищення водоутримуючих властивостей мембран і

запобігання їхній дегідратації, що досягається завдяки гідрофільності неорганічної складової і її здатності до зв'язування води. Це дає змогу знизити втрати води мембраною за умов експлуатації за підвищених температур. Важливу роль відіграє також зміна структури матеріалу, що впливає на рухливість іонів. Ще однією перевагою використання неорганічних наповнювачів вважають зменшення метанольного кроссоверу.

У роботах [30–33] мембрану Nafion модифікували введенням розчинів тетраалкоксисиланів з подальшим гідролізом, внаслідок чого утворювався діоксид кремнію. Отримані мембрани здатні ефективно функціонувати за температур до 140 °C, а їхня протонна провідність при цьому зростає зі збільшенням вмісту SiO<sub>2</sub> до 10–12 %.

Використовують ряд інших неорганічних добавок: оксиди алюмінію, цирконію, титану. Протонопровідні наповнювачі – фосфати та гетерополікислоти (фосфорновольфрамова, кремнійвольфрамова та ін.) підвищують протонну провідність матеріалу.

Популярні на сьогодні дослідження впливу таких наповнювачів як вуглецеві нанотрубки, наночастинки та нановолокна.

Поряд з модифікуванням мембран типу Nafion застосовують нові підходи до синтезу органо-неорганічних матеріалів. Можна відзначити, наприклад, оригінальну роботу [34], у якій запропоновано синтез органо-неорганічних гібридних поліелектролітів на основі полівінілхлориду і неорганічного SiO<sub>2</sub>, ковалентно зв'язаного з кополімерами (стирол, *n*-вінілбензилхлорид, дивінілбензол). Отриманий матеріал має структуру напів-взаємнопроникної сітки, що зумовлює його високу механічну міцність.

У роботі [35] отримали УФ-затверднену нанокompозитну мембрану золь-гель методом на основі 2-акриламід-2-метилпропансульфокислоти (АМПС). Як неорганічний прекурсор був використаний ТЕОС, а як зв'язуючий агент – 3-метакрилоїлоксипропілтриметоксисилан (МАПТМС). Використовували зшивачі, такі як поліетиленгліколь діакрилат (ПЕГДА) та етиленгліколь диметакрилат (ЕГДМА) для покращення механічних і фізичних властивостей синтезованих гібридних мембран. Конверсію полімеризації органічної частини досліджували фотодиференціальною сканувальною калориметрією. Термічні і механічні властивості мембран були достатньо стабільні. Методом сканувальної електронної мікроскопії встановлювали морфологічну структуру мембран. Протонна провідність нанокompозитної мембрани АМПС-20 – золь-гель-30 становила 0,138 См/см за  $T = 50$  °C. Селективність щодо метанолу низька (фактор селективності 0,032), що задовольняє вимоги до мембран, які використовують у прямих метанольних паливних елементах.

Як бачимо, органо-неорганічні мембрани отримують як наповнення полімерів неорганічними наповнювачами, так і внаслідок хімічних процесів, зокрема,

золь-гель перетворення, що ведуть до створення спільної органо-неорганічної структури нанокompозиту.

Новим альтернативним підходом до створення протонпровідних матеріалів є застосування іонних рідин.

Іонні рідини – це великий клас сполук, що являють собою низькотемпературні розплави органічних солей, які складаються з об'ємних органічних катіонів і неорганічних або органічних аніонів. До специфічних властивостей іонних рідин відносять [36]:

– дуже широкий температурний інтервал рідкого стану ( $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ) та низьку температуру плавлення ( $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ );

– високу полярність;

– добру розчинювальну здатність щодо різних органічних, неорганічних, металоорганічних сполук і полімерів;

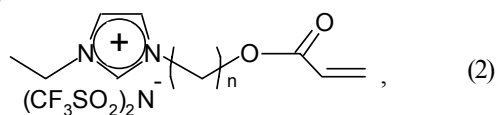
– нелеткість;

– нетоксичність, негорючість.

Завдяки своїм унікальним властивостям іонні рідини перспективні у різних сферах застосування і викликають значний інтерес науковців. Зокрема, з'являються публікації про випробовування іонних рідин як активних компонентів протонпровідних мембран.

У роботі [37] автори на основі полівінілхлориду приготували катіонообмінну мембрану, використавши іонну рідину – деканоат тетрадецилтригексилфосфонію – як пластифікатор. Використання іонної рідини привело до кращих результатів при тестуванні мембрани, зокрема, вдвічі зросло значення транспортного числа мембрани.

Іонно-рідинні полімери, у яких іони іонної рідини пов'язані з основним полімерним ланцюгом, виявились ефективними для отримання матеріалів з іонною провідністю. Так, автори [38] запропонували кополімеризацію іонних рідин для отримання іонно-провідних полімерних плівок. Для синтезу таких структур використали такі сполуки: катіонний мономер, що містить вуглеводневий спейсер між полімеризаційною групою і фрагментом іонної рідини:



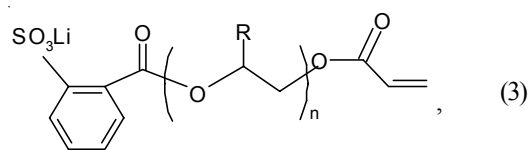
де:  $n = 0, 3, 6, 10$

та аніонний мономер, що містить літєву сіль

## Література

1. Мальцева Т.В. Неорганические протонпроводящие наноматериалы: перспективы применения в мембранных топливных элементах // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. – 2004. – 2, № 3. – С. 875–894.
2. Иванчев С.С., Мясин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура,

бензолсульфокислоти на полієфірному кінці ланцюга:



де:  $R = \text{H}, n = 2, 8; R = \text{Me}, n = 9.$

Електростатична взаємодія між катіонним і аніонним бічними ланцюгами сприяє покращенню механічних властивостей матеріалу. Провідність отриманих плівок залежить від температури їх склування ( $T_g$ ), яка знижується зі зростанням вмісту катіонного мономера в кополімері. Цей підхід зручний для отримання твердих полімерних електролітів на основі іонних рідин.

Іонно-рідинні полімерні гелеві електроліти, приготовлені з впровадженням гідрофільних  $\text{EMI}^+\text{BF}_4^-$  і  $\text{EMI}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  і гідрофобної  $\text{BMI}^+\text{PF}_6^-$  ( $\text{EMI}^+$  – 1-етил-3-метилімідазол;  $\text{BMI}^+$  – 1-(1-бутил)-3-метилімідазол) іонних рідин у матрицю кополімеру полі(вініліден фторид)-гексафторпропілен (PVDF-HFP), мають високу іонну провідність [39]. За кімнатної температури ( $22\text{--}23\text{ }^\circ\text{C}$ ) для такого класу сполук іонна провідність становить  $0,006\text{--}3,200\text{ мС}\cdot\text{см}^{-1}$ , а за  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$  зростає до  $4,5\text{--}22,9\text{ мС}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Останнім часом розвиваються методи синтезу нового типу низькотемпературних іонних рідин, здатних працювати в температурному інтервалі від  $-65$  до  $+65\text{ }^\circ\text{C}$ . Особлива увага приділяється зниженню коштів та екологічним вимогам до синтезованих матеріалів і можливості розробки на їх основі полімерних матеріалів з високою іонною провідністю [40].

## Висновки.

Отже, основними напрямками отримання матеріалів для протонпровідних мембран паливних елементів на сьогодні є синтез і модифікація фторованих полімерних мембран типу Nafion, а також синтез різноманітних поліконденсаційних матеріалів.

Разом з тим зазначимо, що науково-дослідні роботи в області синтезу мембран для паливних елементів розвиваються як у напрямі вдосконалення мембран типу Nafion, так і в напрямі розробки нових типів матеріалів для мембран. Серед нових підходів у цій області перспективними вважаємо використання блок-кополімерів, іонних рідин, розвиток різних методів синтезу органо-неорганічних нанокompозитів, зокрема, використання золь-гель методу.

модифицирование, свойства // Успехи химии. – 2010. – 79, № 2. – С. 117–134.

3. Sossina M. Haile. Fuel cell materials and components // Acta Materialia. – 2003. – V. 51. – P. 5981–6000.

4. Zaidi S.M.J., Matsuura T. Polymer Membranes for Fuel Cells // Springer Science + Business Media, LLC. – 2009. – P. 431.

5. Hickner M.A., Ghassemi H., Yu Seung Kiet Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – P. 4587–4612.
6. Smitha B., Sridhar S., Khan A.A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review // J. of Membrane Sci. – 2005. – V. 259. – P. 10–26.
7. Chikh L., Delhorbe V., Fichet O. Review. (Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes // J. of Membrane Sci. – 2011. – V. 368. – P. 1–17.
8. Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Ленова Л.С. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – 12, № 2. – С. 36–41.
9. Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology // Chemical reviews. – 2004. – 104, No 10. – P. 4637–4678.
10. Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // J. of Membrane Sci. – 2001. – V. 185. – P. 29–39.
11. Rice M.J., Roth W.L. Ionic transport in super ionic conductors: a theoretical model // J. of Solid State Chem. – 1972. – V. 4. – P. 294–310.
12. Wootthikanokkhan J., Seeponkai N. Methanol permeability and properties of DMFC membranes based on sulphonated PEEK/PVDF blends // J. Appl. Polymer Sci. – 2006. – V. 102. – P. 5941–5947.
13. Kerre J., Ullrich A., Hein M. Cross-linked polyaryl blend membranes for polymer electrolyte fuel cells // Fuel Cells. – 2004. – 4, No 1. – P. 105–112.
14. Shams Es-haghi S., Leonov A.I., Weiss R.A. Deconstructing the double-network hydrogels: the importance of grafted chains for achieving toughness // Macromolecules. – 2014. – V. 47. – P. 4769–4777.
15. Ugur M.H., Kayaman-Apohan N., Avci D. Phosphoric acid functional UV-cured proton conducting polymer membranes for fuel cells // Ionics (online). – 15 July 2015. – P. 1–11.
16. Kim J., Kim B., Jung B. Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers // Membrane Sci. – 2002. – V. 207. – P. 129–137.
17. Storey R.F., Baugh D.W. Poly(styrene-b-isobutylene-b-styrene) block copolymers and ionomers therefrom: morphology as determined by small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy // Polymer. – 2000. – V. 41. – P. 3205–3211.
18. Serpico J.M., Ehrenberg S.G., Fontanella J.J. Transport and Structural Studies of Sulfonated Styrene-Ethylene Copolymer Membranes // Macromolecules. – 2002. – V. 35. – P. 5916–5921.
19. Cornet N., Diat O., Gebel G. Sulfonated polyimide membranes: a new type of ion-conducting membrane for electrochemical applications // New Mater. Electrochem. Syst. – 2000. – V. 3. – P. 33–42.
20. Genies C., Mercier R., Sillion B Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes // Polymer. – 2001. – V. 42. – P. 359–373.
21. Vallejo E., Pourceelly G., Gavach C. Sulfonated Polyimides as Proton Conductor Exchange Membranes. Physicochemical Properties and Separation H<sup>+</sup>/Mz<sup>+</sup> by Electro dialysis Comparison with a Perfluorosulfonic Membrane // J. Membr. Sci. – 1999. – V. 160. – P. 127–137.
22. Meier-Haack J., Taeger A., Vogel C. Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells // Separation and Purification Technology. – 2005. – V. 41. – P. 207–220.
23. Do Kyoung Lee, Kyung Ju Lee, Jong Woo Kim Synthesis and Characterization of crosslinked triblock copolymers for fuel cells // Desalination. – 2008. – V. 233. – P. 104–112.
24. Ahmad H., Kamarudin S.K., Hasran U.A., Daud W.R.W. Review. Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications // International j. of hydrogen energy. – 2010. – V. 35. – P. 2160–2175.
25. Laberty-Robert C., Valle K., Pereira F., Sanchez C. Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40. – P. 961–1005.
26. Nagarale R.K., Shina Woonup, Pramod K. Singhb. Progress in ionic organic-inorganic composite membranes for fuel cell applications // Polym. Chem. – 2010. – V. 1. – P. 388–408.
27. Mauritz K.A. Organic-inorganic hybrid materials: Perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides // Mater. Sci. Eng. – 1998. – V. C 6 (2–3). – P. 121–133.
28. Sanchez C., Rozes L., Ribot F. Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissiere C., Nicole L. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials // C. R. Chimie. – 2010. – V. 13. – P. 3–39.
29. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – P. 4587–4612.
30. Patent 5523181 US Stonehart P., Watanabe M. – Publ. June 4, 1996.
31. Adjemian V.T., Lee S.J., Srinivasan S. Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80–140 °C // J. Electrochem. Sci. – 2002. – V. 149. – P. 256–261.
32. Jung D.H., Cho S.Y., Peck D.H. Performance evaluation of a Nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell // J. Power Sources. – 2002. – V. 106. – P. 173–177.
33. Tatsumisago M., Honjo H., Sakai Y. Proton-conducting silica-gel films doped with a variety of electrolytes // Solid State Ionics. – 1994. – V. 74. – P. 105–108.
34. Fu R.-Q., Woo J.-J., Seo S.-J. Covalent organic/inorganic hybrid proton-conductive membrane with semi-

interpenetrating polymer network: preparation and characterizations // *J. Power Sources*. – 2008. – V. 179. – P. 458–466.

35. *Gurtekin M., Kayaman-Apohan N., Kahraman M.V., Menciloglu Y., Gungor A.* UV curable sulfonated hybrid materials and their performance as proton-exchange membranes // *Reactive & Functional Polymers*. – 2009. – V. 69. – P. 698–704.

36. *Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В.* Електроактивні полімерні матеріали. – Київ. – 2013. – 397 с.

37. *Gizli N., Cinarli S., Demircioglu M.* Characterization of poly(vinylchloride) (PVC) based cation exchange membranes prepared with ionic liquid // *Separation and*

*Purification Technology*. – 2012. – V. 97. – P. 96–107.

38. *Ogihara W., Bangyeekhan B., Ohno H.* Preparation and characterization of ionic liquid copolymers for lithium ion conduction // *Proceedings of 2004 Joint International Meeting, Honolulu, Hawaii*. – October 3–8, 2004. – Abstr. 2440.

39. *Carlin R.T., Fuller J., Breda A.C.* Electrochemical Properties of Ionic Liquid-Polymer Gel Electrolytes // *Proceeding 193rd Meeting of the Electrochem Soc., San Diego, CA*. – May 3–8, 1998. – Abstr. 1023.

40. *Chervakov O.V., Burmistr M.V., Sverdlikovs'ka O.S.* Ionic liquids for promising ion-conducting polymer materials of electrochemical devices // *Полімер. журн.* – 2008. – **30**, N 1. – С. 5–13.

*Надійшла до редакції 2 грудня 2016 р.*

## Полимерные и композитные материалы для протонпроводящих мембран топливных элементов

И.Ю. Евчук<sup>1</sup>, О.И. Демчина<sup>1</sup>, К.В. Демидова<sup>1</sup>, А.В. Романюк<sup>2</sup>, З.М. Коваль<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

3а, ул. Научная, Львов, 79053, Украина; e-mail: [demchynaoksana@ukr.net](mailto:demchynaoksana@ukr.net)

<sup>2</sup>Национальный университет "Львовская политехника"

12, ул. С. Бандеры, Львов, 79013, Украина; e-mail: [groman@polynet.lviv.ua](mailto:groman@polynet.lviv.ua)

*Проанализировано современное состояние исследований в области синтеза материалов для протонпроводящих мембран топливных элементов. Подчеркнута актуальность исследований в данной области в связи с необходимостью более широкого внедрения энергосберегающих технологий в разных областях народного хозяйства, что обусловлено проблемами исчерпания естественных запасов энергетического сырья, а также повышением экологических стандартов. Сделан обзор главных стратегий создания полимерных материалов, обладающих протонпроводящими свойствами: синтез и модификация фторированных полимерных мембран типа Nafion, получение поликонденсационных материалов различного состава, синтез композитных и гибридных материалов. Рассмотрены новые подходы к созданию альтернативных нефторированных материалов для полимерных мембран, в частности, синтез гибридных органо-неорганических композитов, использование блок-сополимеров и ионных жидкостей.*

**Ключевые слова:** топливный элемент, протонпроводящая мембрана, блок-сополимер, органо-неорганический композит, ионная жидкость.

## Polymeric and composite materials for proton conductive membranes of fuel cells

I.Yu. Yevchuk<sup>1</sup>, O.I. Demchyna<sup>1</sup>, Kh.V. Demydova<sup>1</sup>, H.V. Romaniuk<sup>2</sup>, Z.M. Koval<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Physico-Chemistry of Fossil Fuels

L.M. Lytvynenko Institute of Physico-Organic Chemistry and Coal Chemistry

3a, Naukova str., Lviv, 79053, Ukraine; e-mail: [demchynaoksana@ukr.net](mailto:demchynaoksana@ukr.net)

<sup>2</sup>National Lviv Polytechnic University

12, S. Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine; e-mail: [groman@polynet.lviv.ua](mailto:groman@polynet.lviv.ua)

*Current state of research in the development of materials for proton conductive membrane of fuel cells has been analysed. The urgency of research in this area due to the necessity of a wider introduction of energy saving technologies in different areas of the economy caused by the problems of exhaustion of natural energy resources, as well as increasing of the environmental standards has been underlined. A review of the main strategies for creation of polymeric materials having proton-conducting properties, namely: synthesis and modification of the Nafion-type fluorinated polymer membranes, obtaining of polycondensation materials of different composition, synthesis of composite and hybrid materials, has been made. New approaches to creation of alternative nonfluorinated materials for polymer membranes, including synthesis of hybrid organic-inorganic composites, use of block copolymers and ionic liquids, have been considered.*

**Key words:** fuel cell, proton conductive membrane, block copolymer, organic-inorganic composite, ionic liquid.