

УДК 544.6.018.47-036.5:544.6.018.462.42

ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ: МИКРОСТРУКТУРА И ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Е. Ю. Сафронова^а, *, А. А. Лысова^а

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

*e-mail: safronova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

После доработки 28.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Развитие современных технологий и требования, которые предъявляются к экологии производств, требуют разработки новых полимерных ионообменных мембранных материалов с комплексом заданных свойств. Такие материалы используются в системах разделения и очистки жидкостей и газов, химического и электрохимического синтеза, в альтернативной энергетике. Мембранные материалы на основе перфторсульфополимеров (ПФСП) обладают комплексом характеристик, необходимых для их практического применения: высокая ионная проводимость и селективность, хорошая химическая стабильность, прочность и эластичность. В данном обзоре рассмотрены особенности микроструктуры ПФСП мембран, ее изменение при сорбции воды и растворителей, описаны особенности ионного и газового транспорта, механические свойства, а также зависимость ряда параметров от длины цепи и ионной формы, в которой находится полимер.

Ключевые слова: перфторсульфополимер, ионообменная мембрана, Nafion, ионная проводимость, микроструктура, газопроницаемость, механические свойства

DOI: 10.31857/S221811722306007X, EDN: GTGOYL

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	435
1. Особенности морфологии ПФСП мембран	436
2. Сорбция воды и других растворителей	439
3. Ионный транспорт	442
4. Перенос газов и спиртов	445
4.1. Газопроницаемость	445
4.2. Перенос спиртов	446
5. Механические свойства ПФСП мембран	446
Заключение	448
Список литературы	448

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

RH	– relative humidity, относительная влажность
ИОЕ	– ионообменная емкость
ПФСП	– перфторсульфополимер
ТЭ	– топливный элемент
ЭМ	– эквивалентная масса
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс

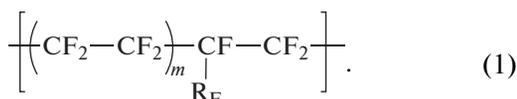
ВВЕДЕНИЕ

Полимерные мембраны являются одним из важнейших классов мембранных материалов за счет хороших прочностных качеств, а также возможности создания на их основе компактных устройств [1]. Лучшей химической стабильностью среди полимерных мембран отличаются перфторированные материалы, в связи с чем они привлекают внимание исследователей и инженеров, занимающимися мембранными технологиями [2, 3]. Ионообменные мембраны на основе перфторированных полимеров находят применение в системах генерации и накопления энергии, в частности в топливных элементах (ТЭ), электролизерах, окислительно-восстановительных поточных батареях, металл-ионных аккумуляторах [4–8]. Перфторсульфополимерные (ПФСП) мембраны, наиболее известной из которых является Nafion[®], в настоящее время являются широко известными ионообменными полимерными материалами благодаря их уникальным физико-

Таблица 1. Название ПФСП, производитель и состав боковых цепей (R_F)

Название ПФСП	Производитель	Состав боковой цепи
Nafion [®] /МФ-4СК	Du Pont/ОАО “Пластполимер”	$-\text{O}-\text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$
Aciplex [®]	Asahi Chemical	$-\text{O}-\left(\text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-\text{O}\right)_x\left(\text{CF}_2\right)_y-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}, \quad x = 0 \text{ или } 1, y = 3-5$
Flemion [®]	AGC	$-\text{O}-\left(\text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-\text{O}\right)_x\left(\text{CF}_2\right)_y-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}, \quad x = 0 \text{ или } 1, y = 1-5$
3М [®]	3М	$-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$
Aquivion [®] /Dow	Solway/Dow Chemical	$-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$

химическим свойствам [9–13]. Химическое строение ПФСП мембран представлено на схеме (1)



Полимер Nafion[®] и другие ПФСП мембранные материалы являются частично кристаллическими сополимерами политетрафторэтилена и перфторированных сульфосодержащих мономеров, образующих боковые цепи различного строения и длины с функциональными сульфогруппами на конце (табл. 1). Основная цепь, представленная, в основном, последовательностями кристаллизующихся $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ звеньев, обеспечивает химическую и механическую стабильность ПФСП мембран, а боковые цепочки с сульфогруппами на конце обеспечивают их высокую ионную проводимость и селективность. Таким образом, химическое строение подобных мембран обуславливает комплекс наиболее важных для их практического применения свойств.

Доступны ПФСП мембраны с эквивалентной массой от 600 до 1500 (ЭМ, г/моль – средняя масса полимера, отнесенная к 1 моль функциональных сульфогрупп) и различной длиной боковой цепи [13, 14] (табл. 1). ЭМ является обратной величиной ионообменной емкости (ИОЕ) мембран. Уменьшение длины боковой цепи ПФСП мембран приводит к увеличению по сравнению с Nafion[®] степени кристалличности и температуры стеклования, что делает их интересными для ряда практических приложений [14–17].

Среди основных функциональных свойств ПФСП мембран можно выделить скорость и се-

лективность ионного переноса, скорость неселективного транспорта (переноса анионов, неполярных молекул), а также механические свойства. Эти свойства определяются микроструктурой ПФСП мембран и меняются не только в зависимости от состава, но и от предыстории материалов и внешних условий (влажность, температура) [13, 18]. Комплексный анализ изменения микроструктуры ПФСП мембран, их сорбционных и транспортных свойств важен для понимания взаимосвязи между составом и свойствами материалов, а также для прогнозирования их характеристик при использовании в различных процессах.

Данный обзор посвящен описанию микроструктуры материалов на основе перфторсульфополимеров, влияние на нее сорбции воды и растворителей, также рассмотрены процессы ионного и газового переноса через ПФСП мембраны, механические и термомеханические свойства, а также влияние на эти свойства длины боковых цепей, их количества и ионной формы полимера.

1. ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ПФСП МЕМБРАН

Для понимания основных свойств ПФСП материалов, принципов их изменения при различных внешних воздействиях, прогнозирования возможностей их применения требуется понимание внутренней микроструктуры и протекающих в ней процессов. Многие работы, в том числе обзорные [13, 19], посвящены описанию морфологии и строения ПФСП. Представления об их микроструктуре в основном сделаны на результатах, полученных методами малоуглового рентгеновского или нейтронного рассеяния. Такие ра-

боты были начаты в 1980-х гг. Важность описания микроструктуры ПФСП мембран обусловлена взаимосвязью между их морфологией и переносом ионов и молекул в них.

ПФСП мембраны являются частично кристаллическими материалами, степень кристалличности которых достигает 20% [20]. Кристаллическая матрица, образованная тетрафторэтиленовыми звеньями, обеспечивает высокую стабильность в том числе при высоких степенях набухания. Степень кристалличности ПФСП мембран ниже, чем политетрафторэтилена и уменьшается при увеличении количества боковых цепей (снижении ЭМ). ПФСП с ЭМ < 800 зачастую являются полностью аморфными. Боковые цепи с сульфогруппами на конце препятствуют кристаллизации полимерной матрицы и создают дефекты упаковки.

Самоорганизация ПФСП обеспечивает особенности их строения. Основная и боковая цепи ПФСП имеют различную природу, что приводит к объединению гидрофильных сульфогрупп в кластеры. Их гидратация приводит к формированию в мембране системы пор, соединенных каналами [21].

ПФСП мембранные материалы являются частично кристаллическими высокоэластическими полимерами [13, 22] (температура стеклования мембраны Nafion в H⁺-форме ниже –100°C [23]), поэтому при гидратации мембран увеличение размера пор определяется балансом между осмотическим давлением, возникающим при сорбции воды в процессе гидратации ионов функциональных групп, и сил упругости полимерной матрицы [24]. Позже была изучена микроструктура ПФСП мембран с различной степенью гидратации (рис. 1) [18]. Влагосодержание ПФСП мембран чаще всего выражают в количестве молекул воды, приходящихся на одну сульфогруппу, λ . Увеличение влагосодержания приводит к расширению пор (диаметр пор ПФСП мембраны с ЭМ = 1100 в H⁺ форме в гидратированном состоянии составляет 5 нм), уменьшению их количества и числа сульфогрупп, приходящихся на одну пору (до 70 –SO₃⁻ групп в одной поре) [25].

На основании того факта, что ПФСП мембраны обладают высокой ионной проводимостью, было сделано предположение о наличии между порами каналов (рис. 1). Для мембран в гидратированном состоянии их диаметр составляет около 1 нм [24].

Предложена альтернативная модель строения ПФСП мембран в гидратированном состоянии – гребнеобразная [18, 28–30]. Основным ее отличием от кластерно-канальной модели, предложенной Гирке, является представление о форме и размере кластеров. В кластерно-канальной моде-

ли используется приведенный средний размер пор, что делает такое представление более удобным. По данным [31, 32] при высоком влагосодержании ПФСП мембран возможно формирование кластеров в виде параллельных цилиндров или стержней. На основе сопоставления данных о процессах ионного переноса, полученных с помощью различных подходов, сделано заключение о том, что в мембранах могут существовать и дополнительные пространственные ограничения (рис. 1б, [27]).

Увеличение ЭМ ПФСП приводит к значительному уменьшению размера пор и количества функциональных групп, приходящихся на одну пору. Например, размер пор мембран Nafion® в гидратированном состоянии составляет 5 нм при ЭМ = 944 и 2.7 нм при ЭМ = 1790 [25]. Вместе с уменьшением количества функциональных групп с ростом ЭМ возрастает степень кристалличности ПФСП мембран.

ПФСП мембраны с короткой боковой цепью (Aquivion®) имеют аналогичные с Nafion® строение и микроструктуру. Однако ширина пика на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния для них выше, а его положение практически не зависит от влагосодержания [33]. Это свидетельствует о формировании в ПФСП мембранах с короткой боковой цепью менее развитой и менее упорядоченной системы пор и каналов по сравнению с мембранами с длинной боковой цепью. В результате высокой степени набухания микроструктура мембран с ЭМ < 800 в гидратированном состоянии меняется и формируется сеть соединенных друг с другом стержней диаметром ~1.5 нм [26] (рис. 1).

Методы электронной микроскопии не позволяют визуализировать морфологию ПФСП мембран. Разрешение изображения определяется преимущественно чувствительностью исследуемого материала к излучению. Воздействие высокоэнергетического электронного пучка на ПФСП мембраны приводит к частичному или полному их разрушению, поэтому электронные изображения имеют низкое соотношение сигнал/шум [34]. Исследования материалов методом просвечивающей электронной микроскопии для достижения высокого разрешения обычно проводят в вакууме, а в этих условиях ПФСП мембраны дегидратируются, что приводит к исчезновению гидрофильных пор. Изучение морфологии таких материалов методом сканирующей электронной микроскопии из-за низкого контраста между гидрофобной матрицей и гидрофильной областью затруднено [35]. Впервые электронное изображение мембраны Nafion® в гидратированном состоянии получено методом криогенной томографии с помощью просвечивающей электронной микроскопии [36] (рис. 2). Полученное изображение согласуется с

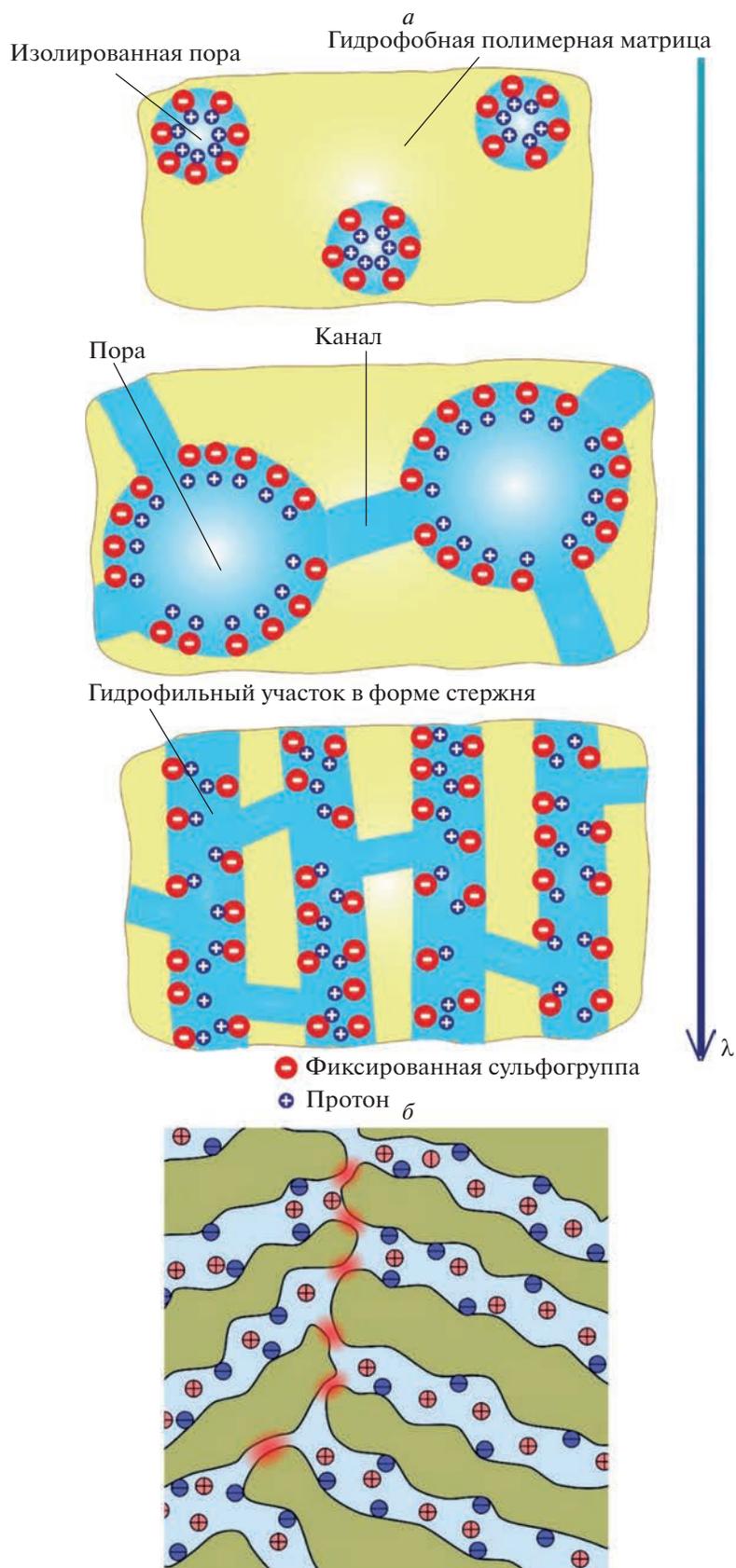
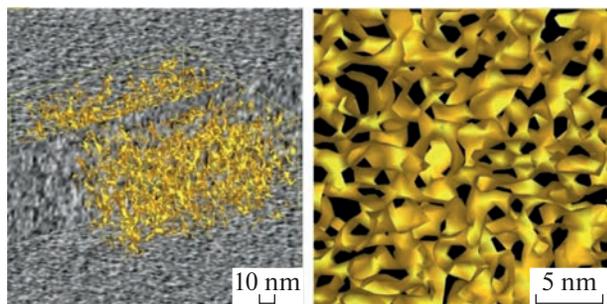


Рис. 1. Схематичное изображение микроструктуры ПФСП мембран при различном влагосодержании. Представлено на основе данных [18, 24, 26, 27].



Cryo TEM 3D reconstructions of hydrated Nafion

Рис. 2. Изображение мембраны Nafion в гидратированном состоянии, полученное методом криогенной томографии с помощью просвечивающей электронной микроскопии [36].

кластерно-канальной моделью Гирке: размер кластеров составляет 5 нм.

2. СОРБЦИЯ ВОДЫ И ДРУГИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

ПФСП мембраны обычно используются в гидратированном состоянии. Влагосодержание таких материалов является важной характеристикой, определяющей их морфологию и транспортные свойства. Взаимодействие между молекулами воды, функциональными сульфогруппами группами и гидрофобной политетрафторэтиленовой матрицей определяет влагосодержание ПФСП мембран, поэтому зависимость этой величины от относительной влажности и температуры нелинейная. Основные закономерности состояния воды в ПФСП мембранах и их влагосодержание при различных условиях будут рассмотрены на примере мембраны Nafion® в протонной форме.

Влагосодержание определяет состояние воды в ПФСП мембранах (рис. 3). В высушенном со-

стоянии (после выдерживания при RH = 0% и нагревания до высоких температур) в образцах сохраняется некоторое количество воды, сильно связанной с сульфогруппами ($\lambda = 1-2$) [37, 38]. Потеря этой воды происходит при температуре $>300^\circ\text{C}$, что может сопровождаться частичным десульфированием полимера [38, 39]. Влагосодержание таких материалов обычно определяют термогравиметрически по разнице массы образца до и после нагревания до $150-200^\circ\text{C}$, поэтому значения влагосодержания, приведенные в большинстве экспериментальных работ, не учитывают количество остаточной сильно связанной воды.

При гидратации молекулы воды способствуют ионизации и связывают протоны сульфогрупп, образуя ионы $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$ ($-\text{SO}_3\text{H} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{SO}_3^- - (\text{H}_{2n+1}\text{O}_n)^+$) (рис. 3). Этот экзотермический процесс вносит максимальный вклад в энтальпию сорбции воды мембраной [40].

Поскольку энтальпия гидратации протонов существенно выше, чем фиксированной сульфогруппы, дальнейшее увеличение влагосодержания мембран до $\lambda \leq 4$ приводит к формированию гидратной оболочки вокруг протонов (рис. 3). Это сопровождается снижением энтальпии гидратации ПФСП мембраны и наблюдается в диапазоне влажности от 20 до 60% [40]. Сорбируемая вода образует вблизи фиксированных сульфогрупп домены $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, и, в основном, является связанной. Увеличение влагосодержания в мембране способствует формированию гидрофильных доменов, после чего энтальпия гидратации достигает величины теплоты конденсации воды и почти не зависит от значения λ [40]. При этом в мембране появляется свободная вода (рис. 3). Ее свойства близки к свойствам воды в жидком состоянии [41].

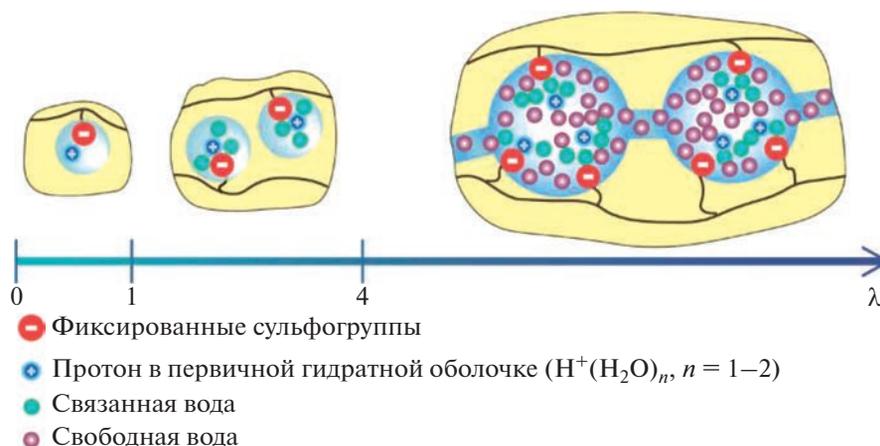


Рис. 3. Изображение состояния воды в ПФСП мембране при различном влагосодержании.

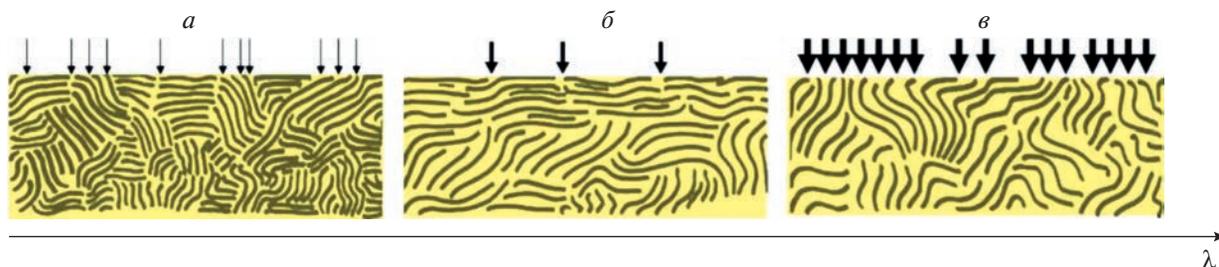


Рис. 4. Поверхностный слой мембран Nafion® в зависимости от влагосодержания (перерисовано на основе [42]).

Таким образом, при гидратации мембран Nafion® в H^+ форме на первом этапе появляется вода, участвующая в первичной гидратации сульфогрупп ($\lambda = 1-2$); после этого сильно связанная вода, формирующая домены вблизи $-SO_3^-$ групп ($\lambda \leq 4$) и свободная вода ($\lambda > 4$) (рис. 3). Последующая гидратация (увеличение относительной влажности) приводит к увеличению влагосодержания образцов, которое в зависимости от толщины пленки, ЭМ и способа подготовки в контакте с парами воды при $RH = 100\%$ и $25^\circ C$ достигает значений $\lambda \sim 12-20$ для мембран Nafion® в H^+ форме [13].

Дегидратация ПФСП мембран при нагревании происходит следующим образом. На начальном этапе при температуре $\sim 40^\circ C$ удаляется свободная вода, при температуре $\sim 140^\circ C$ – вода из гидратной оболочки; и при температуре $> 300^\circ C$ удаляется вода, связанная с протоном сульфогрупп, и происходят частичное десульфирование [38].

В работе [42] внутреннее давление в мембране при гидратации ПФСП мембран рассмотрено в качестве дополнительной термодинамической степени свободы. Анализ вязкоупругих свойств и влагосодержания мембран Nafion® 117 в зависимости от температуры и относительной влажности позволил сделать предположение о перестройке поверхностного слоя в процессе гидратации (рис. 4). При этом свойства поверхности ПФСП мембран отличаются от объемных свойств. При низкой влажности гидрофобные домены укладываются в виде протяженных ламелей параллельно поверхности мембраны (рис. 4а). Проникновение молекул воды в объем мембраны возможно через узкие участки, с повышенной концентрацией сульфогрупп. Увеличение влагосодержания мембран приводит к улучшению эластичности полимера, повышению осмотического давления. Приповерхностный слой при этом перестраивается таким образом, чтобы минимизировать контакт гидрофильных участков с внешней средой и становится более гидрофобным (рис. 4б). В контакте с водным раствором поверхность мембраны перестраивается таким образом, чтобы оптимизировать энергию взаимодействия (рис. 4в). Данные

атомно-силовой микроскопии согласуются с описанным представлением о морфологии поверхности Nafion® [43]. Показано, что поверхность Nafion® в контакте с паром является гидрофобной, а с жидкой водой – гидрофильной [44].

Влагосодержание ПФСП мембран при $RH = 100\%$ в контакте с водой в газообразном и жидком состоянии заслуживает отдельного рассмотрения. Парадокс Шрёдингера заключается в том, что количество воды в мембране меняется в зависимости от того, находится образец в контакте с насыщенным водяным паром или погружен в жидкую воду, хотя активность воды при этом одинакова $a_w = 1$. Например, при комнатной температуре влагосодержание мембраны Nafion® 117 в протонной форме при $RH = 100\%$ на 25% ниже, чем в контакте с жидкой водой [42].

Одной из причин парадокса Шрёдингера рассматривают избыточное давление Лапласа в мембранах в контакте с газообразной средой [45, 46]. В работе [47] возникновение эффекта Шрёдингера объясняют с точки зрения различий в распределении ионов на поверхности мембран в жидкой воде и в контакте с паром. При контакте с жидкой фазой из мембраны в нее выходит часть противоположно заряженных ионов. При этом стенки пор приобретают отрицательный заряд и их электростатическое отталкивание приводит к увеличению размера пор и сорбции дополнительного количества воды.

Противоион ПФСП мембран определяет электростатические взаимодействия внутри материалов и влияет на их влагосодержание, а также на зависимость влагосодержания от влажности. Как и в случае ПФСП мембран в H^+ форме, описанном ранее, в процессе гидратации при влагосодержании образца меньшем по сравнению с количеством молекул воды в первой гидратной оболочке противоиона (h_0) $\lambda < h_0$ в нем присутствует лишь связанная вода. При $\lambda > h_0$ в мембранах появляется свободная вода [41]. Влагосодержание Nafion® уменьшается с ростом ионного радиуса и снижением энергии гидратации в ряду $H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ от $\lambda = 12$ до $\lambda = 3.3$ для H^+ и Cs^+ формы мембраны Nafion® 212 при $RH = 98\%$ со-

ответственно [48]. Влагосодержание мембраны в Cs^+ форме слабо зависит от влажности и увеличивается в 3 раза при увеличении RH от 20 до 98% от $\lambda = 1.1$ и 3.3. Это определяется слабой поляризующей способностью катиона и свидетельствует о слабой гидратации фиксированных ионов для всех форм мембран. Для поливалентных катионов зависимость влагосодержания мембран Nafion® от относительной влажности аналогична.

Величина λ в ПФСП мембранах почти не зависит от ЭМ полимера [33, 49]. Вместе с тем, массовая доля воды в мембранах, уравновешенных при одинаковой влажности, понижается с увеличением ЭМ. При влажности RH < 60% влагосодержание почти не меняется в зависимости от ЭМ, а при более высокой влажности доля воды (в %) в мембранах с меньшей ЭМ выше [49].

Образцы с короткой боковой цепью и малой ЭМ могут сорбировать более 100% воды от массы полимера за счет высокой концентрации $-\text{SO}_3^-$ групп. Если ЭМ ПФСП мембран одинакова, то влагосодержание образцов с короткой боковой цепью меньше, чем с длинной (при RH = 100% $\lambda = 19.5$ для мембраны Nafion® с ЭМ = 1100 и $\lambda = 14.2$ для мембраны с короткой боковой цепью Dow с ЭМ = 1084 [33]). Полная потеря кристалличности ПФСП при уменьшении ЭМ приводит к значительному росту влагосодержания (влагосодержание мембраны Dow с ЭМ ~ 600 в 4–5 раз выше, чем мембраны с ЭМ = 800 [26, 50]) и сопровождается ухудшением механических свойств. Поэтому использование ПФСП мембран с низкой ЭМ в различных приложениях, в том числе в ТЭ, невозможно.

В ПФСП мембранах в высоко гидратированном состоянии сульфогруппы полностью диссоциированы. Вода, находящаяся в порах таких мембран, не замерзает [51]. При охлаждении вода, находящаяся в центре поры, замерзает и образует ядро изо льда. Вокруг этого ядра находится оболочка из протонов и молекул воды. Однако как ее замерзание, так и плавление обычно происходит при температурах ниже 0°C. Плавление вблизи 0°C наблюдается лишь для мембран других типов с очень высоким влагосодержанием [52].

При гидратации ПФСП мембран происходит значительное изменение их размера. Для ряда мембран наблюдается анизотропия изменения размеров: набухание образцов по толщине больше, чем по длине и ширине. Для мембраны Nafion® 112 изменение размеров сухого образца и уравновешенного в воде при комнатной температуре в направлении параллельно экструдеру составляет 15%, а перпендикулярно ему – 22% [53]. Существенное изменение размеров и анизотропия в различных направлениях негативно сказываются на стабильности мембранно-электродных

блоков на основе ПФСП мембран, поскольку при гидратации-дегидратации могут возникать локальные перенапряжения на границе мембраны с каталитическим слоем.

Значения коэффициентов диффузии воды в мембранах Nafion® в гидратированном и в сухом состоянии меняются в пределах одного порядка и возрастают с увеличением влагосодержания. Зависимость коэффициента диффузии воды от влагосодержания проходит через максимум при $\lambda \sim 3-5$ [54, 55]. Наличие максимума объясняется различием в скорости диффузии воды в мембране в зависимости от ее состояния. Быстрая диффузия воды наблюдается при малом влагосодержании и сильных ионных взаимодействиях. Ее скорость замедляется при гидратации и росте гидратной оболочки противоиона.

В зависимости от того, в контакте с какой средой находится ПФСП мембрана меняется процесс переноса воды: его скорость снижается при увеличении гидрофобности поверхности образцов при изменении среды, контактирующей с мембраной, с жидкой на газообразную [56] (рис. 4). Данные спектроскопии комбинационного рассеяния указывают на то, что сопротивление поверхности мембран Nafion® сорбции воды выше, чем сопротивление объема. Таким образом, именно сопротивление поверхности определяет скорость переноса воды через или в (из) мембраны [57, 58].

Для ряда практических приложений важно изменение свойств ПФСП мембран при их контакте со спиртами. Такой контакт возможен в процессе модификации материалов и при их использовании в метанольных ТЭ [59]. В ряду $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ снижается количество сорбированного мембраной Nafion® с ЭМ = 1100 спирта из газообразной среды при активности паров 95% от 14.5 до 10.3 молекул растворителя на сульфогруппу [60]. Это связано с тем, что энергия сольватации для спиртов меньше, чем для воды, а их молекулы крупнее. Поэтому изменение размеров при сольватации ПФСП мембран спиртами более существенно, чем при гидратации [60], в связи с чем упругие силы, препятствующие расширению пор, раньше компенсируют осмотическое давление. Сульфогруппы ПФСП мембран в спиртах диссоциируют хуже, чем в воде из-за меньшей полярности спиртов [61]. В то же время, спирты являются амфифильными соединениями и взаимодействуют как с гидрофильными группами, так и с гидрофобной частью полимерной матрицы [62]. Пластификация спиртами полимерной матрицы приводит к уменьшению степени ее кристалличности, росту подвижности звеньев макромолекул и способствует дополнительной сольватации. В работах [63, 64] показано увеличение количества воды в мембране Nafion в смеси вода-метанол при концентрациях метанола до

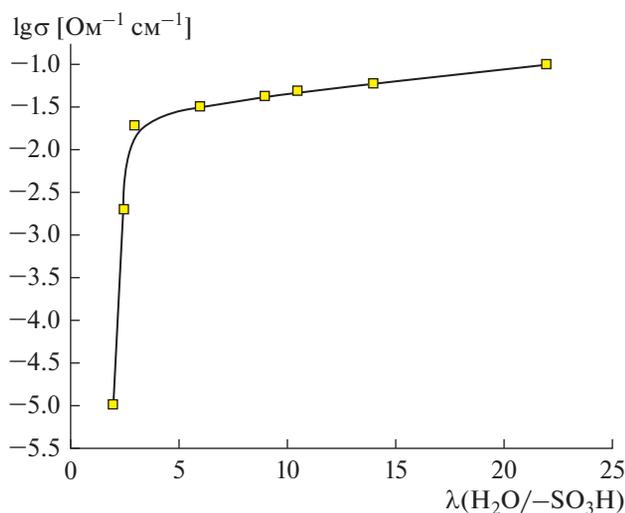


Рис. 5. Значения протонной проводимости мембран Nafion® 117 при различном влагосодержании при 30°C (построено на основе [70, 71]).

40 мол. % по сравнению с мембраной, находящейся в контакте с чистой водой за счет понижения упругости тетрафторэтиленовой матрицы. Увеличение доли метанола в смеси >40% сопровождается вытеснением воды из центра пор несмотря на то, что суммарный объем гидрофильной фазы возрастает.

3. ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ

ПФСМ мембраны обладают высокой скоростью ионного переноса, в частности протонного, и высокой селективностью переноса катионов. Такие материалы используются в различных процессах и устройствах, находясь в контакте с растворами электролитов (окислительно-восстановительные поточные батареи, электролизные установки, сенсоры). Таким образом, изучение как катионного, так и анионного переноса через ПФСП мембраны и селективности катионного транспорта в них (относительно анионов или других катионов) представляет значительный интерес.

В ПФСП мембранах ионный транспорт осуществляется за счет переноса через систему пор и каналов с участием молекул воды [65, 66]. Проводимость ПФСП мембран меняется в зависимости от степени их гидратации и типа противоиона. Протонная проводимость мембраны Nafion® 117 уменьшается от $\sigma = 0.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при RH = 100% до $1 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при RH = 10% при комнатной температуре (рис. 5). Перенос катионов в ПФСП мембранах при низком влагосодержании происходит по прыжковому механизму за счет перескоков от одного координационного полиэдра к другому. Ионная проводимость увеличивает-

ся с уменьшением ионного радиуса противоиона в ряду $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+ < H^+$ [41, 48]. Энергия активации проводимости в этом ряду, напротив, понижается. Рост ионной проводимости связан со снижением стерических препятствий при переносе через узкие каналы. Чем меньше радиус противоиона, тем выше его поляризующая способность, которая приводит к упрочнению координационных связей с молекулами воды и росту степени гидратации мембран, а значит и к расширению каналов между порами. Если влагосодержание мембраны меньше, чем число молекул воды в первой гидратной оболочке ($\lambda < h_0$), то для заполнения координационной сферы катионов они образуют контактные ионные пары с $-SO_3^-$ -группами. При этом подвижность катионов ограничена и ионная проводимость низкая. Рост влагосодержания в мембране до $\lambda > h_0$ приводит к появлению разделенной ионной пары, так называемой “свободной” (не связанной с протоном) воды и увеличению размера не только пор, но и соединяющих их каналов, которые лимитируют ионный перенос. В результате этого проводимость мембран возрастает. Увеличение заряда противоиона способствует его более прочному связыванию с сульфогруппами и снижению проводимости [41, 67]. Стоит заметить, однако, что при одинаковой степени гидратации мембран, коэффициент диффузии двухзарядных катионов в них оказывается существенно выше, поскольку степень гидратации ионов M^{2+} в этом случае будет значительно выше [41].

Значения проводимости мембран Nafion® в H^+ форме существенно выше, чем в форме щелочных металлов [68]. Поскольку сульфогруппы ПФСП являются сильными кислотами, в гидратированном состоянии они полностью диссоциированы, и их протоны формируют ионы $H(H_2O)_n^+$. Перенос протона при малой степени гидратации осуществляется по эстафетному механизму и включает в себя последовательность перескоков протона между атомами кислорода протонсодержащих групп и их вращений [69]. При низкой степени гидратации проводимость чаще всего лимитируется перескоком протонов между двумя группами $H(H_2O)_n^+$, расстояние между которыми может оказаться весьма большим. Кроме того, многие поры в мембране становятся изолированными друг от друга или соединяющие их каналы оказываются слишком узкими, поэтому величины протонной проводимости ПФСП мембран в таком состоянии очень низкие и при $\lambda \sim 2$ составляют около $1 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 25°C [70] (рис. 5).

Увеличение количества воды в ПФСП мембранах приводит к формированию непрерывной

сетки водородных связей, а также к расширению каналов между порами (рис. 1). При этом реализуется перенос протонов по механизму Гротгуса, который сводится к кооперативным эффектам в процессах переноса [65, 66]. Высокая интенсивность колебательной подвижности системы сравнительно слабых водородных связей их длина постоянно меняется. Энергия активации перескока протона существенно понижается при максимальном сближении атомов кислорода иона H_3O_2^+ . Затем эта связь удлиняется, а соседняя, напротив, укорачивается и ион H_3O_2^+ смещается на нее и так далее. Напротив, водородные связи ослабевают при увеличении расстояния между атомами кислорода. Это приводит к облегчению вращательной подвижности протонсодержащих групп, которая также может осуществляться согласованно с колебательной подвижностью системы. Таким образом за счет наложения колебательной подвижности появляется возможность низкоактивационного перескока протона иона H_3O_2^+ на большие расстояния. За счет неразличимости протонов становится неважным, что на конце этой цепи оказывается уже другой протон. Преобладание переноса протона по механизму Гротгуса при влагосодержании $\lambda > 5.6$ в мембранах Nafion[®], подтверждено методом молекулярной динамики [72]. Таким образом, скорость переноса протонов по механизму Гротгуса значительно выше, чем по прыжковому механизму.

В ПФСП мембранах перенос ионов через самые узкие участки – через каналы, соединяющие поры, является стадией, определяющей скорость процесса. Различие в значениях коэффициентов диффузии протонов, вычисленных по уравнению Нернста-Эйнштейна из протонной проводимости, и коэффициентов самодиффузии протонов, полученных методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, подтверждают, что перенос через каналы лимитирует проводимость в ПФСП мембранах. Коэффициенты диффузии протонов отражают внутреннюю подвижность протонсодержащих группировок, включающих молекулы воды внутри пор, в которых содержится большая доля протонсодержащих групп. Коэффициенты диффузии протонов, полученные из данных по проводимости, определяются их подвижностью в узких каналах. Коэффициенты самодиффузии протонов, полученные методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, в несколько раз выше, чем рассчитанные из проводимости ($D_\sigma = 1.2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{ЯМР}} = 3.2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ для мембраны МФ-4СК в H^+ форме при $\text{RH} = 95\%$ и $t = 25^\circ\text{C}$) [73]. Это является подтверждением меньшей скорости протонного переноса через каналы мембраны.

Механизмы переноса протона на поверхности мембран Nafion[®] и в их объеме отличаются [74]. При применении ПФСП мембран в ТЭ и окислительно-восстановительных поточных батареях наблюдается тенденция к уменьшению толщины электролита для снижения его сопротивления. В работах [75–77] на примере образцов мембран Nafion[®], полученных методами отливки и экструзии, описано влияние толщины на сопоставительные образцы. Если сопротивление в пересчете на единицу площади (Ом см^2) возрастает при увеличении толщины мембраны (от 10.0 до 14.1 Ом см^2 для мембран Nafion[®] толщиной 40 и 170 мкм), то удельное сопротивление (Ом см), которое учитывает толщину, напротив, снижается (от 2500 до 830 Ом см для мембран Nafion[®] толщиной 40 и 170 мкм) [78]. Причиной этого является барьерный эффект на поверхности ПФСП мембран и более высокое сопротивление приповерхностных слоев мембран по сравнению с объемом (рис. 4) [79]. Дополнительное сопротивление возникает при переходе носителя заряда через границу между поверхностью мембраны и электродом. Его вклад оказывается весьма значимым для ПФСП мембран, объемное сопротивление которых низкое, и тем существеннее, чем меньше толщина материала. Также поверхностные эффекты оказывают влияние на анизотропию проводимости. Величины протонной проводимости мембран Nafion[®], полученных методом экструзии, в зависимости от направления, могут отличаться вплоть до 60%: наиболее высокая проводимость получена в направлении вдоль направления экструзии, а минимальная – перпендикулярно ему [80, 81]. При этом для мембран Nafion[®] 212, которые получены методом отливки, в зависимости от направления проводимость не меняется [81].

С ростом температуры протонная проводимость ПФСП мембран возрастает и на зависимости наблюдается перегиб в диапазоне от -50 до -10°C , положение которого меняется в зависимости от степени гидратации материала. Энергия активации проводимости в низкотемпературной области обычно составляет 30–50 кДж/моль [82, 83]. Наличие этого перегиба обусловлено тем, что при низких температурах нагревание приводит одновременно как к повышению подвижности протонов, так и к размораживанию части закристаллизованной воды с высокой концентрацией протонов, локализованных вблизи стенок пор. По мере повышения температуры размораживаются новые участки с меньшей концентрацией протонов. После плавления всего объема раствора с ростом температуры энергия затрачивается лишь на повышение подвижности протонов, и энергия активации понижается. Для мембран с $\lambda > 22$ фазовый переход вблизи 0°C соответствует плавлению “свободной” воды, не со-

держашей избыточных протонов, локализованной в центре пор. Аналогичные эффекты наблюдаются и на других ионообменных мембранах [52].

Уменьшение ЭМ ПФСП мембран приводит к росту их протонной проводимости за счет увеличения концентрации носителей заряда и влагосодержания образцов [15, 33, 84]. Проводимость мембран с короткой боковой цепью ниже, чем с длинной (Nafion®) при одинаковой ЭМ за счет большей степени кристалличности и меньшего влагосодержания. Проводимость ПФСП мембран с длинной боковой цепью с ЭМ = 1100 (Nafion®) и ПФСП мембран с короткой боковой цепью с ЭМ = 900 (Dow) имеет одинаковые значения. Проводимость ПФСП мембран с короткой боковой цепью при температуре >100°C существенно выше, чем с длинной [33] за счет способности лучше удерживать воду и более высокой гидрофильности их поверхности [85].

Величины протонной проводимости мембран Nafion®, полученные при одинаковых условиях, изменяются в значительной степени не только для лабораторных образцов, но и для коммерческих [37, 86]. В обзоре [87] проанализированы данные по проводимости мембран Nafion®, представленные более чем в 300 литературных источников и показано, что величины проводимости отличаются. Основной вклад в разброс значений, наиболее вероятно, вносит предыстория ПФСП мембран, так называемый эффект памяти. Обработка ПФСП мембран при различной влажности, температуре и в контакте с различными реагентами приводит к изменению влагосодержания и ионной проводимости образцов [88–90]. Проводимость мембран, кондиционированных в различных условиях, изменяется в 1.8 раз [88]. Таким образом, важно принимать во внимание условия получения и подготовки ПФСП материалов при анализе результатов, представленных в различных источниках [91].

Зависимости проводимости мембран Nafion® от концентрации контактирующих растворов кислот и солей имеют максимум при 2–3 М [92–94]. Увеличение проводимости при контакте с растворами электролитов с небольшой концентрацией объясняется увеличением количества носителей заряда в образце и участием анионов в процессе переноса в результате сорбции электролита. Однако, влагосодержание мембран уменьшается с ростом концентрации контактирующего раствора. Для мембраны Nafion® 117 влагосодержание меняется от $\lambda = 19.3$ в контакте с 0.5 М раствором H_2SO_4 до $\lambda = 3.8$ для 10 М раствора H_2SO_4 [93]. Это приводит к уменьшению размера пор и снижению проводимости, начиная с некоторого значения [92]. В контакте ПФСП мембран с растворами солей с высокой концентрацией подвижность ионов в них уменьшается также за счет

понижения активности воды, приводящей к дегидратации материала.

При градиенте электрического тока вместе с противоионами возможен электроосмотический перенос воды через ПФСП мембраны. Величины коэффициентов электроосмотического переноса соответствуют количеству молекул воды, перенесенных одним противоионом в отсутствие градиента концентрации. Увеличение коэффициента электроосмотического переноса наблюдается с уменьшением концентрации электролита, увеличением влагосодержания ПФСП мембран и температуры [95–97]. Сильное влияние на его величину оказывает тип противоиона. Коэффициент электроосмотического переноса мембран Nafion® уменьшается в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+ \gg H^+$ [97–99]. Больше число молекул воды переносит в своей гидратной оболочке катион меньшего размера за счет повышения прочности связи. Однако коэффициент электроосмотического переноса мембран Nafion® в H^+ форме значительно ниже, чем в K^+ форме [99], что обусловлено особенностями переноса ионов – транспорт протонов в ПФСП мембранах в высоко гидратированном состоянии осуществляется по механизму Гротгуса. Стоит отметить, что еще одним исключением из этой закономерности являются более высокие значения коэффициента электроосмотического переноса у ионов цезия по сравнению с калием [99]. Это определяется тем, что этот крупный катион как своеобразный поршень “проталкивает” перед собой большее число молекул воды, хотя их связь с цезием заметно слабее.

Для катионообменных мембран скорость переноса анионов определяется величиной диффузионной проницаемости электролита. Сульфогруппы в мембране фиксированы на стенках пор (рис. 1). Большинство противоионов, образующихся вследствие их диссоциации, за счет электростатического притяжения располагаются в пределах тонкого дебаевского слоя вдоль стенок пор. Концентрация коионов вблизи стенок пор, напротив, близка к нулю за счет отталкивания от отрицательно заряженных фиксированных ионов, но возрастает при переходе к центру поры [6]. Таким образом, хотя ПФСП мембраны и являются катионообменными, через них переносятся и анионы, хотя их перенос гораздо медленнее [41, 70, 100]. Обычно полагают, что при высоком влагосодержании концентрация и подвижность ионов в центре поры близка к таковой в растворе, окружающем образец, что подтверждается близостью значений коэффициентов диффузии ионов, полученных с помощью метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, и в водных растворах, с которыми уравновешены ПФСП мембраны. Таким образом, перенос противоионов преимущественно осуществляется вблизи стенок пор

мембраны, а перенос коионов оказывается существенно более медленным и определяется объемом электронейтрального раствора в центре поры и концентрацией анионов в растворе, с которым мембрана уравновешена [101]. Вследствие этого диффузионная проницаемость ПФСП мембран лимитируется медленным переносом коионов и увеличивается с ростом концентрации контактирующего с ней электролита, а также меняется в зависимости как от типа коиона, так и противоиона [94, 101, 102]. Именно поэтому диффузионная проницаемость кислот выше, чем солей (преимущественно за счет большей степени гидратации протонов), а в ряду щелочных металлов она повышается с увеличением ионного радиуса катиона (для хлоридов при переходе от Li^+ к K^+ ее значение для мембраны Nafion® 117 увеличивается в 1.5–2 раза) [101]. В силу понижения влагосодержания мембран стоило бы ожидать обратного эффекта, однако рост в том же ряду их проводимости позволяет это объяснить скорее силой электростатических взаимодействий в порах и склонностью к образованию ионных пар [101]. Диффузионная проницаемость ПФСП мембран также снижается с увеличением их ЭМ за счет уменьшения доли гидрофильной фазы (влагосодержания) [103]. Числа переноса катионов (t_+) оценивают долю переносимых катионов в общем количестве переносимых ионов. Для мембран Nafion® значения t_+ достаточно велики и для 0.1 М растворов электролитов превышают значения 0.94 [94, 101, 104]. Высокая селективность переноса катионов ПФСП мембран с точки зрения их применения в качестве электролита в ТЭ не является важным требованием. Более важным с этой точки зрения является низкая газопроницаемость. Ввиду того, что перенос неполярных молекул в ПФСП мембранах в гидратированном состоянии происходит схожим образом, что и перенос анионов, увеличение селективности переноса катионов сопровождается снижением газопроницаемости.

4. ПЕРЕНОС ГАЗОВ И СПИРТОВ

В разделе рассмотрены процессы переноса спиртов и неполярных молекул газов (углекислого газа, кислорода и водорода) через ПФСП мембраны. Такие процессы важны с точки зрения создания ТЭ ввиду того, что высокая скорость переноса газов приводит к снижению потенциала и ускорению деградации электролита [105]. Кроме того, полимер Nafion® также используется в качестве протонного проводника и связующего в каталитическом слое мембранно-электродного блока. С этой точки зрения, для выбора оптимального количества ПФСП в каталитическом слое важна его газопроницаемость. Наконец, в

последние годы стали появляться публикации по использованию ионообменных мембран, включая ПФСП, а также композитов на основе фторсодержащих полимеров для газоразделения или очистки газов [3, 106, 107].

4.1. Газопроницаемость

Коэффициент проницаемости газа является произведением коэффициентов его растворимости и диффузии в полимере [3]. Растворимость газа определяется его взаимодействием с полимером, морфологией полимера и способностью газа к конденсации. Коэффициент диффузии газа зависит от свободного объема внутри полимера, размера молекулы газа и его концентрации. В зависимости от природы диффундирующего газа и морфологии ПФСП (его ЭМ и влагосодержания) соотношение растворимости газа и коэффициента диффузии может меняться. За счет меньшего размера молекулы коэффициент диффузии водорода выше на порядок, чем кислорода [108]. Растворимость же водорода в ПФСП, наоборот, ниже, чем кислорода [109]. Таким образом, проницаемость водорода через Nafion® обычно всего в 1.5 раза выше, чем кислорода [108].

Коэффициент диффузии газов в полимерах во многом определяется величиной свободного объема [110]. При переходе от политетрафторэтилена к полимеру Nafion, содержащему боковые цепи с сульфогруппами на конце, средний размер элемента свободного объема в сухом состоянии уменьшается почти в 2 раза [108]. Причиной этого является взаимодействие между полярными сульфогруппами, приводящее к их агрегации и ограничению подвижности основных цепей макромолекул за счет образования фиксированных кластеров [108].

Коэффициент проницаемости газов через возрастает с увеличением влагосодержания мембран и температуры. С ростом температуры увеличивается сегментальная подвижность полимера, что закономерно приводит к росту газопроницаемости Nafion® [108, 111–114]. Изменение коэффициента проницаемости обычно коррелирует с изменением свободного объема внутри мембраны в сухом состоянии и при малом влагосодержании [108]. В гидратированном состоянии при $\lambda > 4$ коэффициент проницаемости газов увеличивается, поскольку возможен перенос через гидрофильную область [108, 109]. Молекулы воды в ПФСП мембранах являются пластификатором полимерной матрицы [115]. Перенос молекул газа через поры ПФСП мембран аналогично переносу анионов, осуществляется через электронейтральный раствор в центре пор из-за вытеснения неполярных молекул электростатическим полем, создаваемым заряженными группами [116]. С увеличени-

ем ИОЕ ПФСП мембран их газопроницаемость повышается. По данным [117] это происходит из-за уменьшения размера гидрофильных участков и увеличения степени кристалличности. Однако стоит отметить и повышение объема электронейтрального раствора в центре поры [116]. Причем с ростом ИОЕ примерно вдвое ионная проводимость мембран повышается на 2–3 порядка в зависимости от относительной влажности газов, в то время как газопроницаемость растет примерно втрое. Это обусловлено тем, что часть газа диффундирует и через полимерную матрицу.

В метанольных ТЭ в результате электрокаталитической реакции на аноде, а также за счет взаимодействия кислорода и метанола при их кроссовере через электролит образуется углекислый газ. Эта реакция может протекать с участием платины и ионов переходных металлов как на каталитических слоях, так и в объеме мембраны, куда они могут переноситься при взаимодействии катализатора или элементов обвязки с электролитом [105, 118–121]. В ПФСП мембранах, находящихся в сухом состоянии, растворимость CO_2 достаточно высока, в то время как коэффициент диффузии мал [122, 123]. Проницаемость CO_2 через мембраны Nafion® возрастает более чем в 30 раз в гидратированном состоянии за счет повышения коэффициента диффузии и преимущественно перенос происходит через гидрофильную систему пор и каналов. При этом значения растворимости близки к таковым в объемной воде и определяются парциальным давлением газа [122]. Стоит отметить и возможность ускоренного (облегченного) переноса через ПФСП мембраны некоторых газов, в частности, CO_2 и C_2H_4 , за счет специфического взаимодействия их молекул с ионогенными группами полимера [124]. Например, кратные связи непредельных углеводородов способны к облегченному переносу через катионообменные мембраны в серебряной или в водородной форме, что позволяет эффективно отделять их смеси с предельными углеводородами [125–127].

4.2. Перенос спиртов

Метиловый спирт используют в качестве топлива в метанольных ТЭ и его перенос через мембрану приводит к потере мощности. Кроссовер метанола происходит из-за диффузии, вызванной градиентом концентрации, и из-за электроосмотического переноса, который возникает при высоких плотностях тока и более выражен при его высоких концентрациях на аноде. Метанол, перенесенный к катоду, окисляется кислородом. Это приводит к снижению потенциала реакции и к потере топлива. Поэтому для электролитов, используемых в метанольных ТЭ, должно быть ми-

нимальным отношение протонной проводимости к проницаемости метанола.

Как было отмечено ранее, за счет возможности сольватации гидрофобной части полимерной матрицы ПФСП мембраны имеют большее сродство к спиртам, по сравнению с водой. В результате этого расширяются не только поры и соединяющие их каналы, но и сама полимерная матрица. На основании результатов исследования процессов сольватации и транспорта через мембраны Nafion® можно заключить, что перенос спиртов также, как и молекул воды происходит преимущественно через гидрофильную область [60, 128]. При этом протонная проводимость мембран Nafion®, насыщенных парами воды, существенно выше, чем аналогичных образцов, насыщенных парами спиртов [60, 128]. Проводимость мембран Nafion® 117 в контакте с водой почти в 20 раз выше, чем в контакте с изопропиловым спиртом [128]. Значения проводимости снижаются с увеличением размера молекулы спирта и снижением его диэлектрической постоянной.

В водно-спиртовых смесях диффузионная проницаемость спиртов возрастает с увеличением их доли в смеси [64, 129]. В ряду вода > метанол > этанол > пропанол с увеличением размера молекулы коэффициенты диффузии растворителей существенно уменьшаются [60, 128, 130]. В то же время коэффициент диффузии метанола и этанола в мембранах Nafion® в 3–4 раза ниже, чем воды [60].

Таким образом можно заключить, что перенос спиртов преимущественно осуществляется через систему гидрофильных пор и каналов. Высокая напряженность электрического поля в пределах Дебаевского слоя вблизи диссоциированных $-\text{SO}_3^-$ -групп, локализованных вдоль стенок пор и каналов, приводит к “выталкиванию” молекул спирта из этой области и их переносу через электронейтральный раствор в центре поры [6]. Также как и степень набухания, с ростом ионного радиуса противоиона, проницаемость спиртов через ПФСП мембраны с различными противоионами снижается [102].

5. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПФСП МЕМБРАН

Механические свойства ПФСП мембран важны с точки зрения возможностей их практического использования, для получения знаний о деградации материалов и устройств на их основе. Изучение механических свойств также позволяет получить важную информацию о микроструктуре ПФСП мембран. Механические свойства ПФСП мембран определяются преимущественно полимерной матрицей в отличие от влагосодержания и

Таблица 2. Предел вынужденной эластичности и модуль Юнга мембран МФ-4СК в протонной форме при различной влажности [132]

	RH = 95%	RH = 32%	RH = 9%
Модуль Юнга, МПа	95	277	223
Предел вынужденной эластичности, МПа	5.0 ± 0.3	9.5 ± 0.2	8.5 ± 0.5

транспортных свойств. При этом электростатические взаимодействия между молекулами воды, противоионами и сульфогруппами в значительной степени оказывают влияние на прочность и эластичность таких материалов. В ходе деформации ПФСП мембран в них происходит не только перемещение макромолекул, но и разрушение электростатических взаимодействий между противоионами, сульфогруппами и молекулами воды. При этом строение и свойства ПФСП мембран меняются в зависимости от влагосодержания. Все это влияет и на механические свойства. Подтверждением этого является изменение формы кривых напряжение-деформация. Для мембран Nafion[®], находящихся высоко гидратированном состоянии, переход из области обратимых деформаций в область необратимых деформаций нечеткий, а величина предела вынужденной эластичности невелика (значения предела вынужденной эластичности составляют <3 МПа для мембраны Nafion[®] 212 в контакте с водой и 5.0 ± 0.3 МПа для мембраны МФ-4СК в Н⁺ форме при влажности RH = 95%) [131, 132]. При уменьшении влагосодержания этот переход наблюдается при более высоком напряжении и становится более выраженным.

Величины удлинения и прочности на разрыв для ПФСП мембран значительно отличаются от образца к образцу, при этом значения предела вынужденной эластичности модуля Юнга для этих экспериментов имеют небольшой разброс [132]. Причиной этого является неоднородность строения ПФСП мембран. Можно рассматривать систему пор и каналов в ПФСП мембранах как аналог микротрещин, понижающих прочность твердых тел. Неупорядоченное расположение пор и каналов в ПФСП мембранах, неоднородный порядок их сочленения и различия в деформации материала приводят к тому, что некоторые образцы оказываются прочными, а другие разрушаются при небольших нагрузках. Однако некоторые тенденции можно выявить. Прочность и деформация на разрыве ПФСП мембран слабо зависят от их влагосодержания, но чувствительны к изменению температуры и противоиона. Увеличение температуры приводит к снижению прочности на разрыв и росту деформации на разрыве [133]. Замена протона на катионы щелочных металлов приводит к обратному эффекту [134]. Увеличение ЭМ ПФСП мембран, сопровождающееся ростом

степени кристалличности, приводит к росту прочности на разрыве образцов в сухом и гидратированном состоянии [135]. Можно отметить, что с точки зрения применения ПФСП мембран величины деформации на разрыве не имеют слишком большого значения, поскольку в ТЭ, как и в других электрохимических установках мембраны не подвергаются существенной деформации [136].

Ход зависимостей предела вынужденной эластичности и модуля Юнга от влагосодержания ПФСП мембран и температуры одинаков. Эти величины зависят от температуры, ИОЕ мембраны, противоиона и влагосодержания, и определяются межмолекулярными взаимодействиями внутри полимера. Зависимости предела вынужденной эластичности и модуля Юнга от относительной влажности имеют максимум при RH = 32–58% (табл. 2) [132]. С ростом температуры при неизменном влагосодержании образцов значения предела вынужденной эластичности и модуля Юнга снижаются за счет увеличения подвижности звеньев макромолекул [133, 137].

Вода в ПФСП мембранах оказывает различное влияние на их механические свойства в зависимости от температуры. Зависимости предела вынужденной эластичности и модуля Юнга от влагосодержания имеют максимум при λ ~ 2–3 при температуре до 60–90°С (в зависимости от ЭМ и влагосодержания мембран) [132, 137]. При влагосодержании λ > 3 предел вынужденной эластичности и модуль Юнга существенно снижаются из-за пластификации водой полимерной матрицы, роста подвижности макромолекул и ослабления межмолекулярных взаимодействий в ионных кластерах. В ряде работ отмечается, что выше некоторой температуры (60–90°С) увеличение влагосодержания мембран Nafion[®] приводит к тому, что их модуль Юнга возрастает [137, 138]. Это происходит из-за увеличения степени кристалличности полимера и разупорядочения ионных кластеров. Переход от ПФСП мембран с длинной боковой цепью к ПФСП мембранам с короткой боковой цепью приводит к увеличению предела вынужденной эластичности и модуля Юнга вследствие увеличения степени кристалличности [20].

Значения предела вынужденной эластичности и модуля Юнга ПФСП мембран зависят от типа противоиона, что подтверждает влияние на жесткость мембран электростатических взаимодействий во внутриводном пространстве. В ряду

$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ снижается величины предела вынужденной эластичности и модуля Юнга ПФСП мембран [48, 134]. Такое изменение связано тем, что в этом ряду возрастает влагосодержание мембран и уменьшается сила электростатических взаимодействий во внутривапорном пространстве, что приводит к увеличению подвижности отдельных звеньев макромолекул.

Методом динамического механического анализа были исследованы релаксационные переходы в ПФСП мембранах при изменении температуры. На примере Nafion® 117 в H^+ форме показано, что при низкой температуре (от -100 до $+20^\circ C$) наблюдается релаксационный переход в гидрофобной матрице. При температуре около $100^\circ C$ [48, 139] начинает проявляться релаксация, причиной которой является термическая дестабилизация электростатических взаимодействий в материале [48, 139, 140]. Рост влагосодержания ПФСП мембран сопровождается снижением температуры начала процессов релаксации за счет пластификации [137, 141].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ПФСП мембраны обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, благодаря которому интерес к ним не угасает на протяжении нескольких десятилетий. Особенности микроструктуры ионообменных мембран обеспечивают возможности селективного ионного транспорта, газоразделения и др. Изменение как транспортных, так и механических свойств мембран при варьировании влагосодержания, типа противоиона, ЭМ и длины боковой цепи происходит преимущественно за счет изменения межмолекулярных взаимодействий полимерных цепей, распределения ионных кластеров, определяющих микроструктуру материалов.

Понимание особенностей переноса воды и ионов позволяет прогнозировать свойства материалов и возможность их использования в производственных процессах. При этом важно учитывать влияние состава ПФСП материалов, зависимость их свойств от внешних условий. Выявление взаимосвязей между составом ПФСП мембран, способом их получения, свойствами при различных условиях открывают дальнейшие возможности получения материалов под определенные задачи. Для использования ПФСП мембран в ТЭ важно, чтобы мембраны обладали как высокой ионной проводимостью, низким кроссовером топлива и проницаемостью газов, так и достаточными механическими свойствами и термической стабильностью. Применение мембран в системах разделения и водоочистки требует наличия высокой селективности переноса катионов и химической стабильности. Варьирование ЭМ,

длины доковой цепи, ионной формы ПФСП и рабочих условий (температуры и влагосодержания) дает возможность подобрать оптимальное соотношение свойств мембран для их использования в конкретных практических приложениях.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10149, <https://rscf.ru/project/21-73-10149>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robeson L.M. Polymer Science: A Comprehensive Reference. V. 8. Elsevier B.V.; Amsterdam, The Netherlands, 2012. P. 325.
2. Quast M.J., Mueller A. // J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. 2019. V. 57. P. 961.
3. Ямпольский Ю.П., Белов Н.А., Алентьев А.Ю. // Успехи химии. 2019. Т. 88. С. 387.
4. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90. С. 627.
5. Zhang H., Shen P.K. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 2780.
6. Pourcelly G., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Yaroslavtsev A.B. // Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules. 2012. P. 761.
7. Guerrero Moreno N., Cisneros Molina M., Gervasio D., Pérez Robles J.F. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 52. P. 897.
8. Shi X., Esan O.C., Huo X., Ma Y., Pan Z., An L., Zhao T.S. // Prog. Energy Combust Sci. 2021. V. 85. P. 100926.
9. Feng S., Voth G.A. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 5903.
10. Page K.A., Rowe B.W., Masser K.A., Faraone A. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2014. V. 52. P. 624.
11. Matos B.R., Santiago E.I., Rey J.F.Q., Scuracchio C.H., Mantovani G.L., Hirano L.A., Fonseca F.C. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2015. V. 53. P. 822.
12. Mukaddam M., Litwiller E., Pinnau I. // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 280.
13. Kusoglu A., Weber A.Z. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 987.
14. Прихно И.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Юрова П.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 273.
15. Li J., Pan M., Tang H. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 3944.
16. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V. // Pure and Applied Chemistry. 2020. V. 92. P. 1147.
17. Иванчев С.С., Лихоманов В.С., Приманченко О.Н., Хайкин С.Я., Барабанов В.Г., Корнилов В.В., Одинокоев А.С., Кульвелдс Ю.В., Лебедев В.Т., Трунов В.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. С. 3.
18. Gebel G. // Polymer (Guildf). 2000. V. 41. P. 5829.
19. Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem Rev. 2004. V. 104. P. 4535.
20. Moukheiber E., De Moor G., Flandin L., Bas C. // J. Membrane Science. 2012. V. 389. P. 294.
21. Haubold H.-G., Vad Th., Jungbluth H., Hiller P. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 1559.

22. Almeida S.H., Kawano Y. // J. Therm Anal Calorim. 1999. V. 58. P. 569–577.
23. Corti H.R., Nores-Pondal F., Pilar Buera M. // J. Power Sources. 2006. V. 161. P. 799.
24. Hsu W.Y., Gierke T.D. // J. Membrane Science. 1983. V. 13. P. 307.
25. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polymer Science: Polymer Physics Edition. 1981. V. 19. P. 1687.
26. Gebel G., Moore R.B. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 4850.
27. Волков В.И., Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Забродин В.А., Голубенко Д.В., Тверской В.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. С. 214.
28. Kreuer K.D., Ise M., Fuchs A., Maier J. // Le J. de Physique IV. 2000. V. 10. № PR7. P. Pr7-279.
29. Озерин А.Н., Ребров А.В., Якунин А.Н., Боговцева Л.П., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1986. Т. 28. С. 254.
30. Ребров А.В., Озерин А.Н., Якунин А.Н., Дрейдман Н.А., Тимофеев С.В., Попков Ю.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1987. Т. 29. С. 1453.
31. Schmidt-Rohr K., Chen Q. // Nat. Mater. 2008. V. 7. P. 75.
32. Rubatat L., Gebel G., Diat O. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 1977.
33. Kreuer K.D., Schuster M., Obliers B., Diat O., Traub U., Fuchs A., Klock U., Paddison S.J., Maier J. // J. Power Sources. 2008. V. 178. P. 499.
34. Yakovlev S., Downing K.H. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. V. 15. P. 1052.
35. Cullen D.A., Koestner R., Kukreja R.S., Liu Z.Y., Minko S., Trotsenko O., Tokarev A., Guetaz L., Meyer H.M., Parish C.M., More K.L. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. P. F1111.
36. Allen F.I., Comolli L.R., Kusoglu A., Modestino M.A., Minor A.M., Weber A.Z. // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 1.
37. Maldonado L., Perrin J.-C., Dillet J., Lottin O. // J. Membrane Science. 2012. V. 389. P. 43.
38. Shimoaka T., Wakai C., Sakabe T., Yamazaki S., Hasegawa T. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. V. 17. P. 8843.
39. Feng K., Hou L., Tang B., Wu P. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. V. 17. P. 9106.
40. Reucroft P.J., Rivin D., Schneider N.S. // Polymer (Guildf). 2002. V. 43. P. 5157.
41. Волков В.И., Волков Е.В., Тимофеев С.В., Сангинов Е.А., Павлов А.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. С. 355.
42. Kreuer K.-D. // Solid State Ionics. 2013. V. 252. P. 93.
43. He Q., Kusoglu A., Lucas I.T., Clark K., Weber A.Z., Kosteki R. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 11650.
44. Bass M., Berman A., Singh A., Kononov O., Freger V. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 3784.
45. Weber A.Z., Newman J. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. A1008.
46. Freger V. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 24.
47. Roldughin V.I., Karpenko-Jereb L. V. // Colloid J. 2017. V. 79. P. 532.
48. Shi S., Weber A.Z., Kusoglu A. // Electrochim. Acta. 2016. V. 220. P. 517.
49. Jalani N.H., Datta R. // J. Membrane Science. 2005. V. 264. P. 167.
50. Moore R.B., Martin C.R. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 3594.
51. Nicotera I., Coppola L., Rossi C.O., Youssry M., Ranieri G.A. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 13935.
52. Golubenko D.V., Safronova E.Y., Ilyin A.B., Shevlyakova N.V., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 197. P. 192.
53. O'Dea J.R., Economou N.J., Buratto S.K. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 2267.
54. Mittelsteadt C.K., Staser J. // ECS Trans. 2011. V. 41. P. 101.
55. Fumagalli M., Lyonard S., Prajapati G., Berrod Q., Porcar L., Guillermo A., Gebel G. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 7068.
56. Adachi M., Navessin T., Xie Z., Li F.H., Tanaka S., Holdcroft S. // J. Membrane Science. 2010. V. 364. P. 183.
57. Zhao Q., Majsztik P., Benziger J. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 2717.
58. Ling X., Bonn M., Domke K.F., Parekh S.H. // Proceedings of the National Academy of Sciences USA. 2019. V. 116. P. 8715.
59. Mekhilef S., Saidur R., Safari A. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. V. 16. P. 981.
60. Zhao Q., Carro N., Ryu H.Y., Benziger J. // Polymer (Guildf). 2012. V. 53. P. 1267.
61. Karpenko-Jereb L., Rynkowska E., Kujawski W., Lunghammer S., Kujawa J., Marais S., Fatyeyeva K., Chappey C., Kelterer A.-M. // Ionics (Kiel). 2016. V. 22. P. 357.
62. Jung B., Moon H.-M., Baroña G.N.B. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 1880.
63. Skou E., Kauranen P., Hentschel J. // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 333.
64. Chaabane L., Dammak L., Grande D., Larchet C., Huguet P., Nikonenko S.V., Nikonenko V.V. // J. Membrane Science. 2011. V. 377. P. 54.
65. Kreuer K.-D. // Hydrogen-Transfer Reactions. P. 709.
66. Paddison S.J. // Annual Review of Materials Research. 2003. V. 33. P. 289.
67. Shi S., Dursch T.J., Blake C., Mukundan R., Borup R.L., Weber A.Z., Kusoglu A. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2016. V. 54. P. 570.
68. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // Membranes (Basel). 2021. V. 11. P. 198.
69. Котов В.Ю., Ярославцев А.Б. // Известия РАН, Серия химическая. 2002. № 4. С. 515.
70. Ochi S., Kamishima O., Mizusaki J. // Solid State Ionics. 2009. V. 180. P. 580.
71. Zawodzinski T.A., Springer T.E., Uribe F., Gottesfeld S. // Solid State Ionics. 1993. V. 60. P. 199.
72. Mabuchi T., Tokumasu T. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 5922.
73. Safronova E.Y., Volkov V.I., Yaroslavtsev A.B. // Solid State Ion. 2011. V. 188. P. 129.

74. Ogata Y., Abe T., Yonemori S., Yamada N.L., Kawaguchi D., Tanaka K. // *Langmuir*. 2018. V. 34. P. 15483.
75. Seo S.H., Lee C.S. // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: J. Mechanical Engineering Science*. 2010. V. 224. P. 2211.
76. Slade S.M., Ralph T.R., Ponce de León C., Campbell S.A., Walsh F.C. // *Fuel Cells*. 2010. V. 10. P. 567.
77. Siroma Z., Kakitsubo R., Fujiwara N., Ioroi T., Yamazaki S., Yasuda K. // *J. Power Sources*. 2009. V. 189. P. 994.
78. Tsampas M.N., Pikos A., Brosda S., Katsaounis A., Vayenas C.G. // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 2743.
79. Yaroslavtsev A.B. // *Inorganic Materials*. 2012. V. 48. P. 1193.
80. Jiang R., Mittelsteadt C.K., Gittleman C.S. // *J. Electrochem. Soc.* 2009. V. 156. P. 1440.
81. Cooper K.R. // *ECS Trans.* 2011. V. 41. P. 1371.
82. Thompson E.L., Capehart T.W., Fuller T.J., Jorne J. // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. P. A2351.
83. Siu A., Schmeisser J., Holdcroft S. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 6072.
84. Zhao N., Edwards D., Lei C., Wang K., Li J., Zhang Y., Holdcroft S., Shi Z. // *J. Power Sources*. 2013. V. 242. P. 877.
85. Economou N.J., O'Dea J.R., McConnaughy T.B., Burratto S.K. // *RSC Adv*. 2013. V. 3. P. 19525.
86. Peckham T.J., Schmeisser J., Holdcroft S. // *J. Phys. Chem. B*. 2008. V. 112. P. 2848.
87. Liu L., Chen W., Li Y. // *J. Membrane Science*. 2016. V. 504. P. 1.
88. Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A. // *J. Membrane Science*. 2002. V. 209. P. 509.
89. DeBonis D., Mayer M., Omosebi A., Besser R.S. // *Renew Energy*. 2016. V. 89. P. 200.
90. Xu F., Leclerc S., Lottin O., Canet D. // *J. Membrane Science*. 2011. V. 371. P. 148.
91. Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2017. Т. 7. С. 77.
92. Kusoglu A., Cho K.T., Prato R.A., Weber A.Z. // *Solid State Ionics*. 2013. V. 252. P. 68.
93. Tang Z., Keith R., Aaron D.S., Lawton J.S., Papandrew A.P., Zawodzinski T.A., Jr. // *ECS Trans.* 2012. V. 41. P. 25.
94. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 3.
95. Zawodzinski T.A., Derouin C., Radzinski S., Sherman R.J., Smith V.T., Springer T.E., Gottesfeld S. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. P. 1041.
96. Ise M., Kreuer K.D., Maier J. // *Solid State Ionics*. 1999. V. 125. P. 213.
97. Xu F., Leclerc S., Stemmelen D., Perrin J.-C., Retournard A., Canet D. // *J. Membrane Science*. 2017. V. 536. P. 116.
98. Falina I.V., Zabolotsky V.I., Demina O.A., Sheldeshov N.V. // *J. Membrane Science*. 2019. V. 573. P. 520.
99. Фалина И.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Демина О.А., Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Грицай М.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. С. 323.
100. Jayakody J.R.P., Stallworth P.E., Mananga E.S., Farington-Zapata J., Greenbaum S.G. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 4260.
101. Stenina I.A., Sistas Ph., Rebrov A.I., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. // *Desalination*. 2004. V. 170. P. 49.
102. Godino M.P., Barragán V.M., Villaluenga J.P.G., Izquierdo-Gil M.A. // *Separation and Purification Technol.* 2015. V. 148. P. 10.
103. Boakye E.E., Yeager H.L. // *J. Membrane Science*. 1992. V. 69. P. 155.
104. Larchet C., Auclair B., Nikonenko V. // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 49, № 11. P. 1711.
105. Анель П.Ю., Велзаров С., Волков А.В., Елисева Т.В., Кононенко В.В., Паршина А.В., Письменная Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. С. 81.
106. Belov N.A., Alentiev A.Y., Pashkevich D.S., Voroshilov F.A., Dvilis E.S., Nikiforov R.Y., Chirkov S.V., Syrsova D.A., Kostina J.V., Ponomarev I.I., Asanov I.P., Bogdanova Y.G. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 5152.
107. Volkov A.O., Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. // *Separation and Purification Technol.* 2021. V. 254. P. 117562.
108. Mohamed H.F.M., Ito K., Kobayashi Y., Takimoto N., Takeoka Y., Ohira A. // *Polymer (Guildf)*. 2008. V. 49. P. 3091.
109. Ban S., Huang C., Yuan X.-Z., Wang H. // *J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 115. P. 11352.
110. Ямольский Ю.П. // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. С. 66.
111. Zhang L., Ma C., Mukerjee S. // *Electrochim. Acta*. 2003. V. 48. P. 1845.
112. Ohira A., Kuroda S. // *Eur. Polym. J.* 2015. V. 67. P. 78.
113. Novitski D., Holdcroft S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. P. 27314.
114. Catalano J., Myezwa T., De Angelis M.G., Baschetti M.G., Sarti G.C. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 6308.
115. Schalenbach M., Hoeh M.A., Gostick J.T., Lueke W., Stolten D. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 25156.
116. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A. // *Int. J. Molecul. Sci.* 2020. V. 21. P. 5517.
117. Takeuchi K., Kuo A.-T., Hirai T., Miyajima T., Urata S., Terazono S., Okazaki S., Shinoda W. // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. P. 20628.
118. Xing Y., Li H., Avgouropoulos G. // *Materials*. 2021. V. 14. P. 2591.
119. Wilberforce T., Ijaodola O., Ogungbemi E., Khatib F.N., Leslie T., El-Hassan Z., Thomposon J., Olabi A.G. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. V. 113. P. 109286.
120. Zhao J., Li X. // *Energy Convers Manag.* 2019. V. 199. P. 112022.
121. Macauley N., Wong K.H., Watson M., Kjeang E. // *J. Power Sources*. 2015. V. 299. P. 139.
122. Ren X., Myles T.D., Grew K.N., Chiu W.K.S. // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. P. F1221.
123. Ma S., Skou E. // *Solid State Ionics*. 2007. V. 178. P. 615.
124. Эрдни-Горяев Э.М., Алентьев А.Ю., Бондаренко Г.Н., Ярославцев А.Б., Сафронова Е.Ю., Ямольский Ю.П. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2015. Т. 5. С. 167.

125. Жилиева Н.А., Миронова Е.Ю., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Бондаренко Г.Н., Дьякова М.Г., Шевлякова Н.В., Тверской В.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. С. 382.
126. Campos A.C.C., Dos Reis R.A., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 10071.
127. Liu Z., Zhang L., Li L., Zhang S. // Separation and Purification Technol. 2019. V. 218. P. 20.
128. Saito M., Tsuzuki S., Hayamizu K., Tatsuihiro O. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 24410.
129. Godino M.P., Barragán V.M., Villaluenga J.P.G., Izquierdo-Gil M.A., Ruiz-Bauzá C., Seoane B. // Chem. Engineering J. 2010. V. 162. P. 643.
130. Rottiers T., Van der Bruggen B., Pinoy L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 8215.
131. Kusoglu A., Tang Y., Lugo M., Karlsson A.M., Santare M.H., Cleghorn S., Johnson W.B. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 483.
132. Safronova E., Golubenko D., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. // J. Membrane Science. 2015. V. 473. P. 218.
133. Tang Y., Karlsson A.M., Santare M.H., Gilbert M., Cleghorn S., Johnson W.B. // Materials Science and Engineering: A. 2006. V. 425. P. 297.
134. Kawano Y., Wang Y., Palmer R.A., Aubuchon S.R. // Polímeros. 2002. V. 12. P. 96.
135. Arcella V., Troglia C., Ghielmi Alessandro. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 7646.
136. Dafalla A.M., Jiang F. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 2327.
137. Satterfield M.B., Benziger J.B. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2009. V. 47. P. 11.
138. Zhao Q., Benziger J. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2013. V. 51. P. 915.
139. Page K.A., Cable K.M., Moore R.B. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 6472.
140. Teocoli F., Paolone A., Palumbo O., Navarra M.A., Casciola M., Donnadio A. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2012. V. 50. P. 1421.
141. Bauer F., Denneker S., Willert-Porada M. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2005. V. 43. P. 786.

Perfluorosulfonic Acid Polymer Membranes: Microstructure and Basic Functional Properties

E. Yu. Safronova^{1,*} and A. A. Lysova¹

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninsky pr., 31, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: safronova@igic.ras.ru

The development of modern technologies and the requirements that are imposed on the ecology of production require the producing of new polymeric ion-exchange membrane materials with a set of given properties. Such materials are used in systems of separation and purification of liquids and gases, chemical and electrochemical synthesis, in alternative energy. Membranes based on perfluorosulfonic acid (PFSA) polymers have a set of characteristics necessary for their practical application: good transport properties, strength, elasticity and chemical stability. In this review, the microstructure of PFSA membranes, its change upon sorption of water and solvents, the features of ion and gas transport, mechanical properties as well as the dependence of a number of parameters on the chain length and ionic form of the polymer are discussed.

Keywords: perfluorosulfonic acid polymer, ion exchange membrane, Nafion, ion conductivity, microstructure, gas permeability, mechanical properties