

**ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА  
ПРОГРАМА  
НАУКОВИХ  
ДОСЛІДЖЕНЬ  
НАН УКРАЇНИ**

*Розвиток наукових засад отримання,  
зберігання та використання водню в  
системах автономного енергозабезпечення*

**Створення протонообмінних систем для паливних комірок  
на основі полімерних мембран і олігомерних йонних рідин  
проект № 20-20  
другий етап**

Науковий керівник: чл.-кор. НАН України Шевченко В.В.  
Виконавці: с.н.с., к.х.н. Клименко Н.С., с.н.с., к.х.н. Гуменна  
М.А., с.н.с., к.х.н. Стрюцький О.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

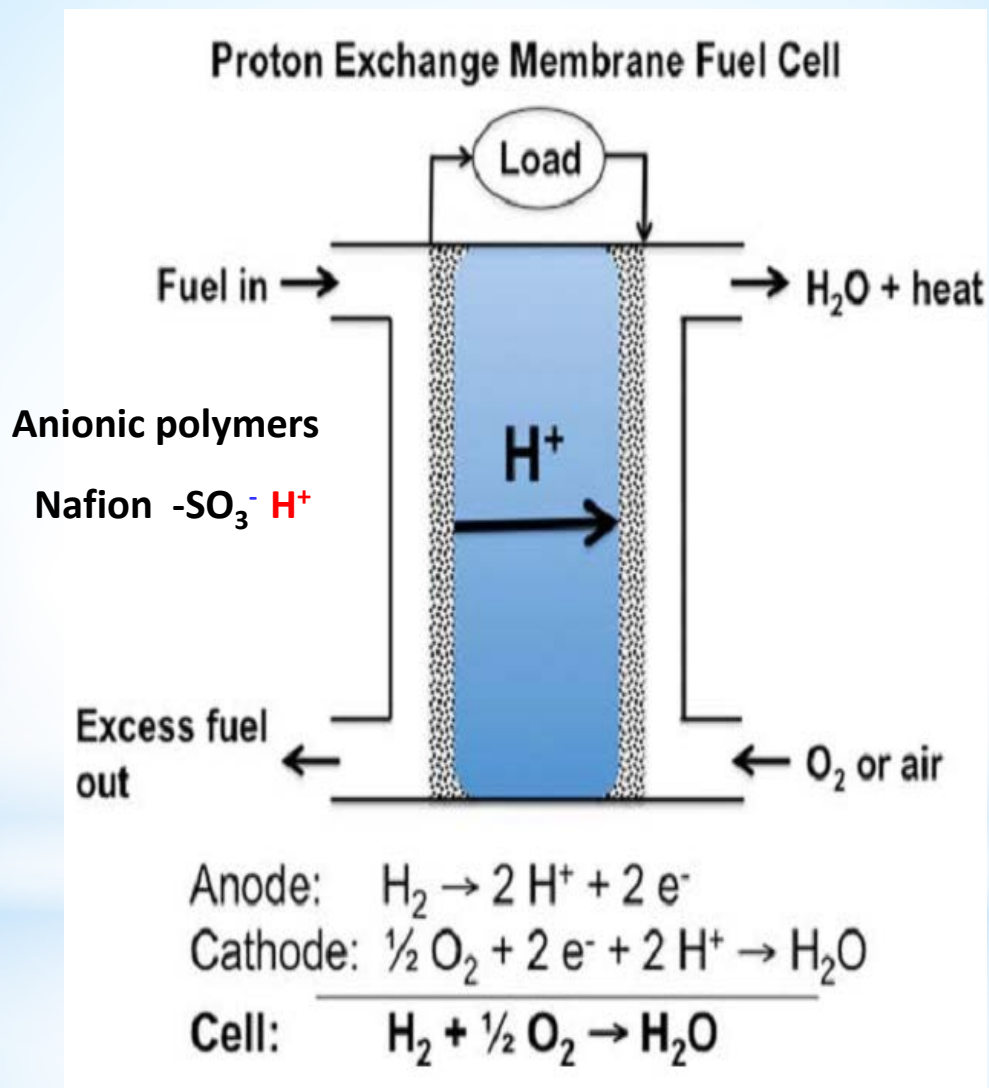
Грудень 2020



**Мета проекту** – розробка методів створення протонообмінних систем для полімерелектролітних водневих паливних комірок на основі полімерних мембран в поєднанні з протонними олігомерними йонними рідинами (OIP) для експлуатації в інтервалі температур (100-200)°C, а також встановлення шляхів спрямованого регулювання їх структури та властивостей

**Ідея дослідження** – синтез йоновмісних олігомерів, здатних виконувати одночасно функції донорів протонів та гетерогенного середовища йонної провідності, та створення на їх основі плівкових йонпровідних протонообмінних мембран з безводним механізмом провідності

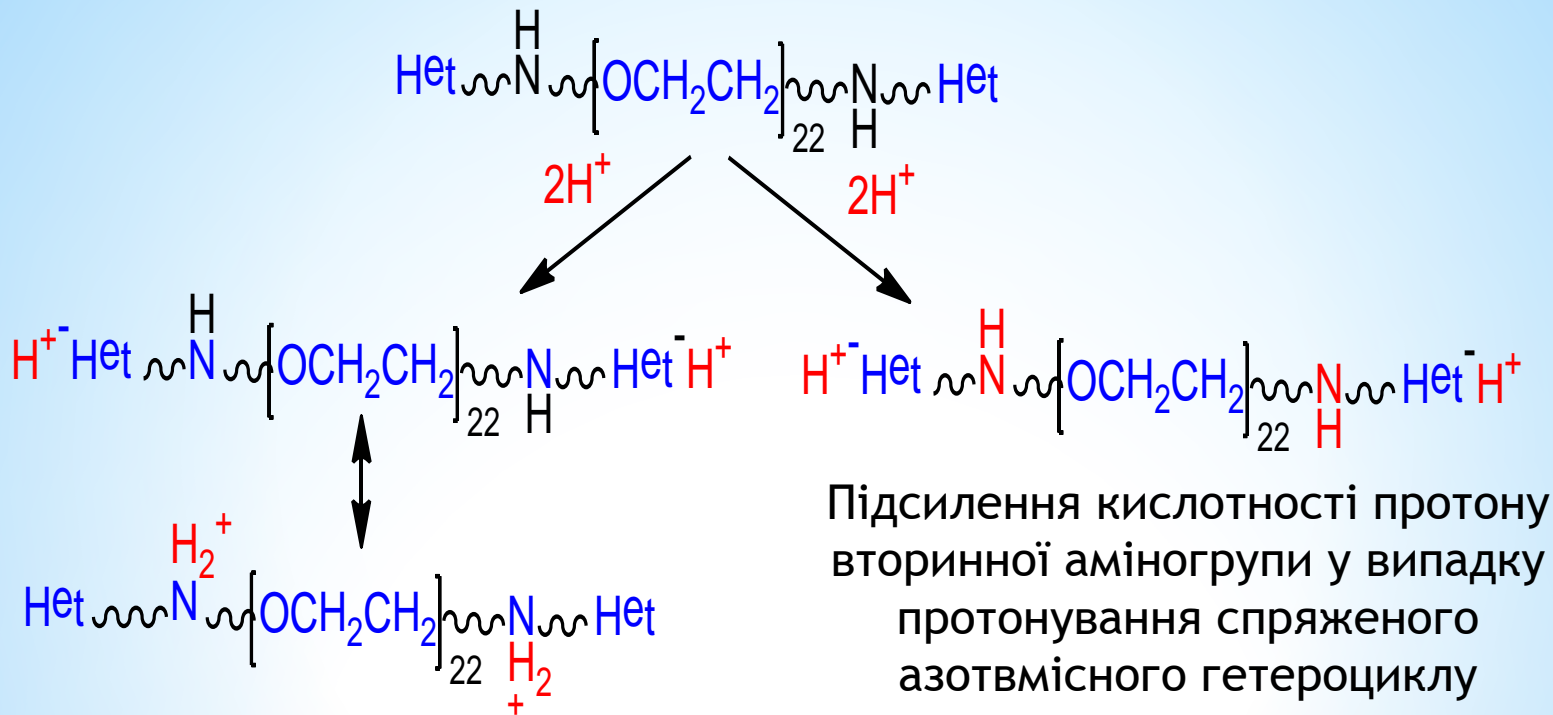
# Полімерелектролітні паливні комірки з протонообмінною полімерною мембраною (ПОМ)



# Загальна структура роботи

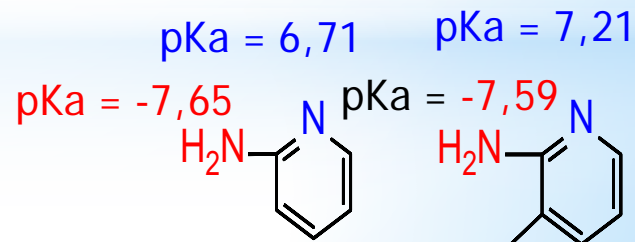
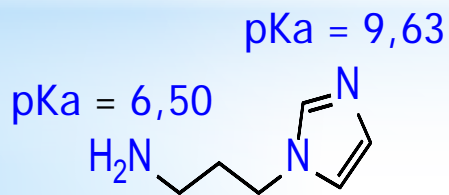
1. Синтез протонних катіонних ОІР лінійної будови
2. Синтез органо-неорганічних протонних катіонних ОІР розгалуженої будови
3. Дослідження структури і теплофізичних властивостей отриманих ОІР
4. Дослідження йонної провідності синтезованих ОІР
5. Отримання полімерних ПОМ з використанням синтезованих ОІР
6. Дослідження йонної провідності ПОМ

# Синтез протонних катіонних ОІР лінійної будови

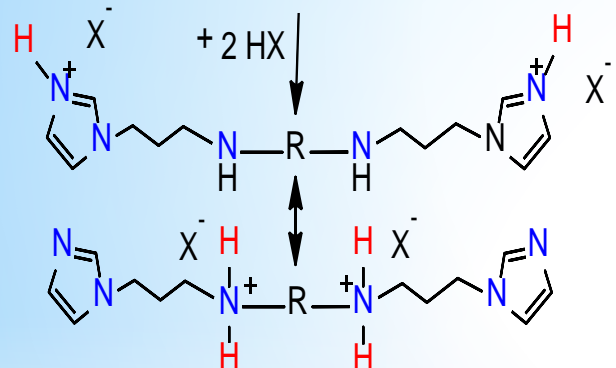
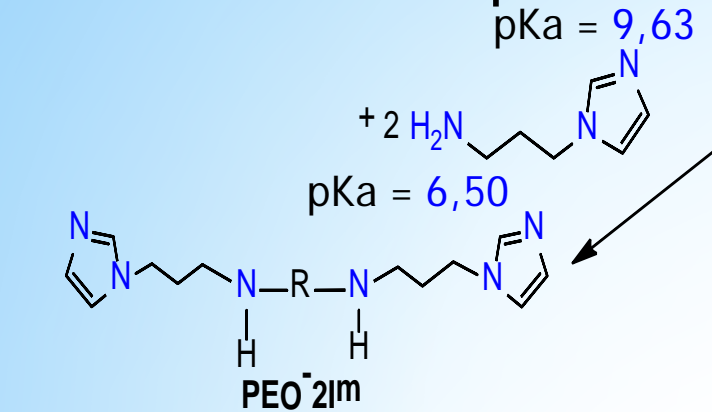


Два типи йонних центрів

## Вихідні азотвмісні гетероцикли



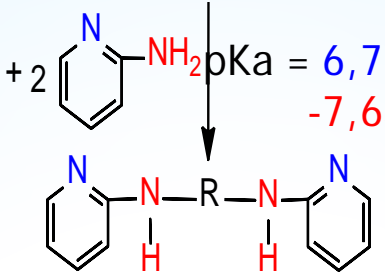
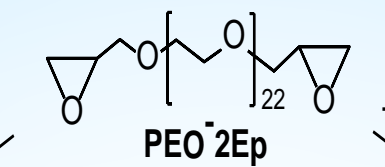
# Синтез протонних катіонних ОІР лінійної будови



$[\text{PEO}^-2\text{H}^+2\text{Im}]^{2+} 2[\text{TSO}_3^-]; \text{X} = \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$   
 $[\text{PEO}^-2\text{H}^+2\text{Im}]^{2+} 2[\text{EtSO}_3^-]; \text{X} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$

**Вторинна аміногрупа:**  
 $\Delta \text{pKa} = 10,18 \text{ C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$   
 $9,80 \text{ CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$

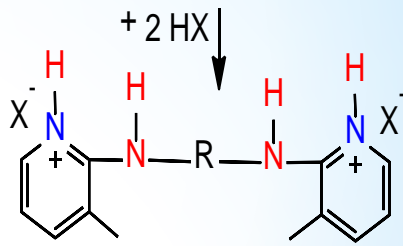
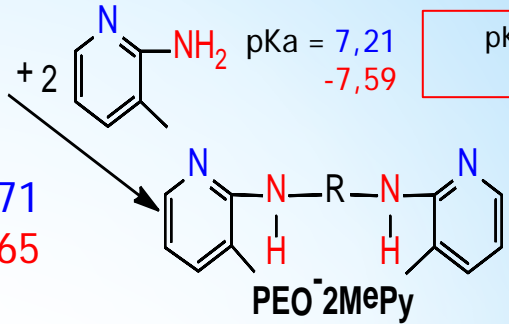
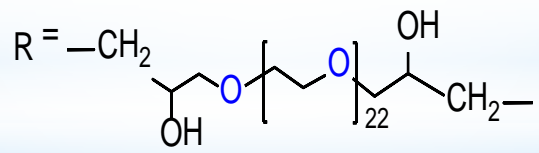
**Імідазолієвий гетероцикл:**  
 $\Delta \text{pKa} = 8,52 \text{ C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$   
 $8,14 \text{ CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$



$[\text{PEO}^-2\text{H}^+2\text{Py}]^{2+} 2[\text{TSO}_3^-]; \text{X} = \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$   
 $[\text{PEO}^-2\text{H}^+2\text{Py}]^{2+} 2[\text{EtSO}_3^-]; \text{X} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$

**Вторинна аміногрупа:**  
 $\Delta \text{pKa} = -2,14 \text{ C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$   
 $-2,52 \text{ CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$

**Піридинієвий гетероцикл:**  
 $\Delta \text{pKa} = 7,70 \text{ C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$   
 $7,32 \text{ CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$



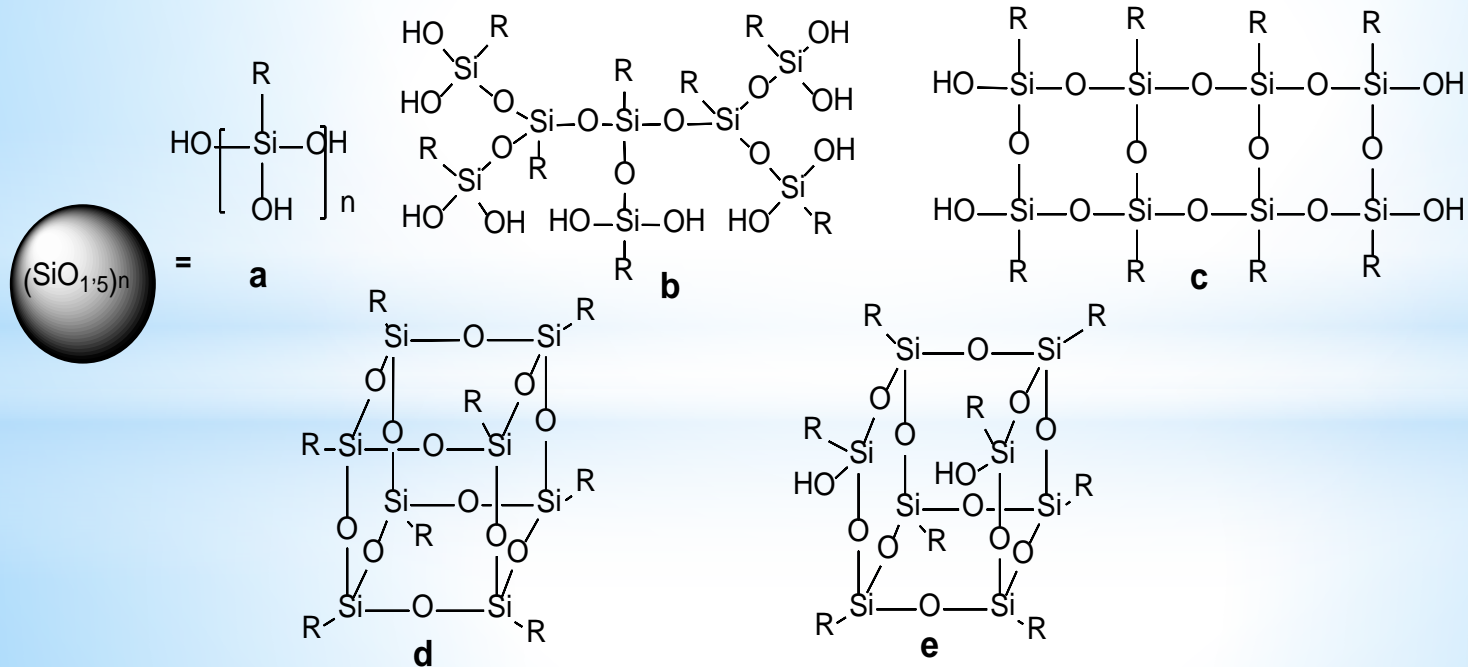
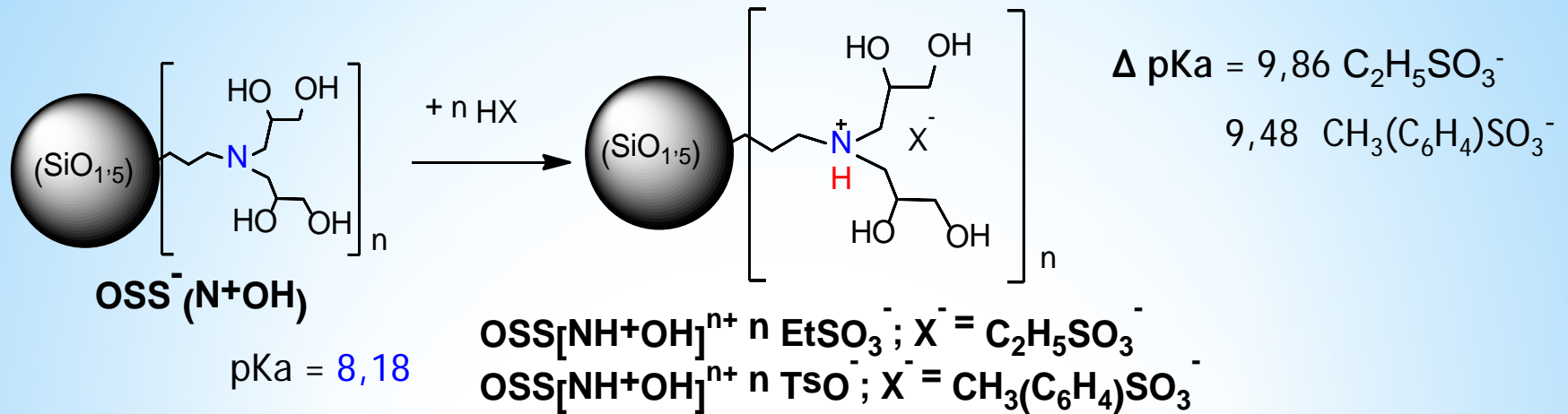
$[\text{PEO}^-2\text{H}^+2\text{MePy}]^{2+} 2[\text{TSO}_3^-]; \text{X} = \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$   
 $[\text{PEO}^-2\text{H}^+2\text{MePy}]^{2+} 2[\text{EtSO}_3^-]; \text{X} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$

**Вторинна аміногрупа:**  
 $\Delta \text{pKa} = -2,27 \text{ C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$   
 $-2,65 \text{ CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$

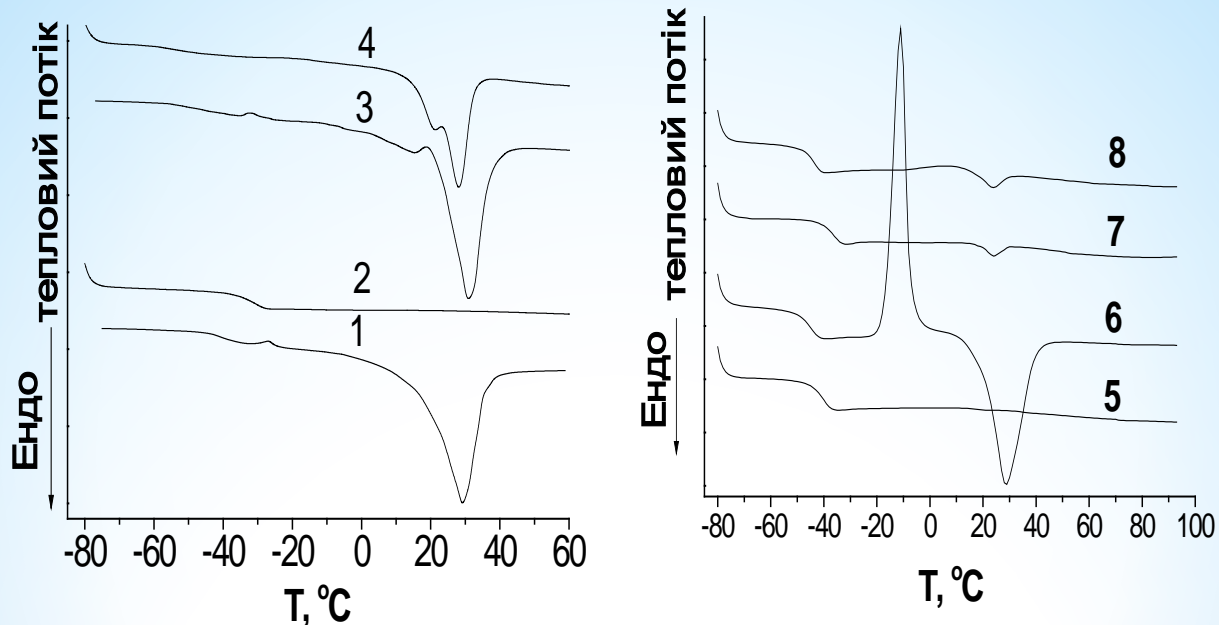
**Піридинієвий гетероцикл:**  
 $\Delta \text{pKa} = 7,98 \text{ C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$   
 $7,60 \text{ CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$

$\text{pKa} = -1,68 \text{ C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$   
 $-1,30 \text{ CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{H}$

# Синтез органо-неорганічних протонних катіонних ОІР розгалуженої будови



# Теплофізичні властивості протонних катіонних ОІР лінійної будови

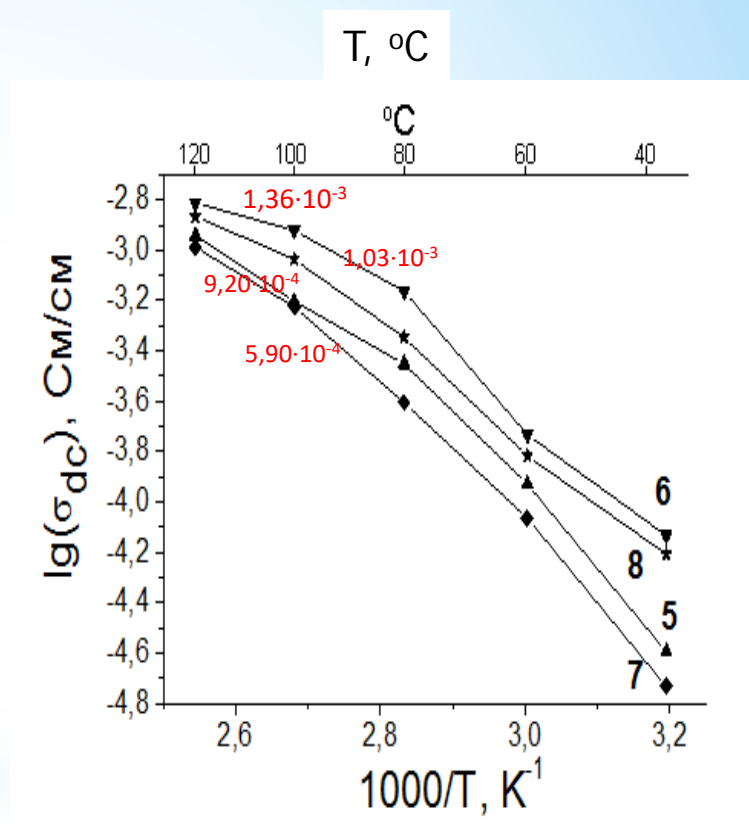
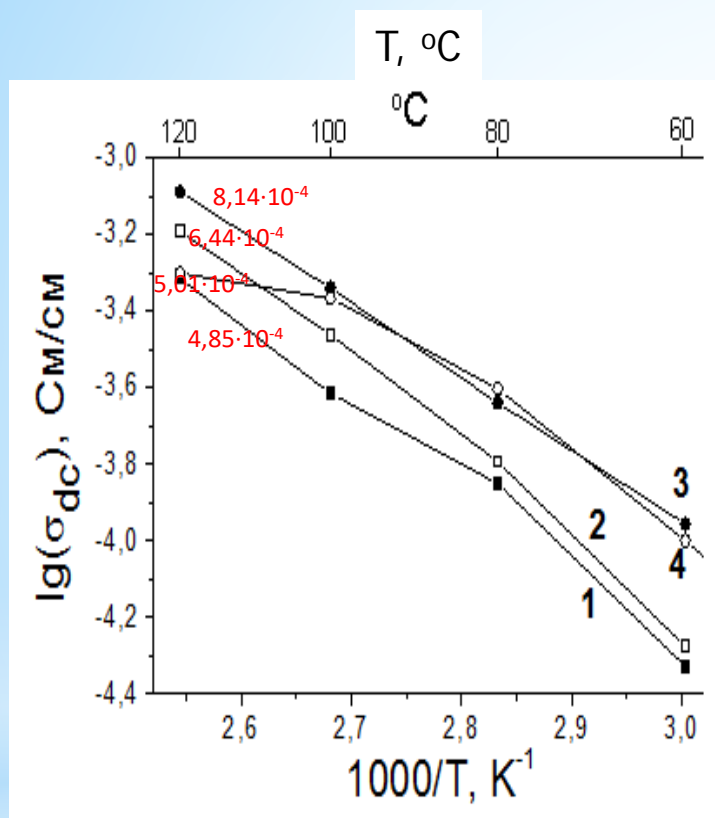


## Температурні залежності теплових потоків для синтезованих ОІР

	ОІР	$T_g$ , °C	$T_{cc}$ , °C	$T_{m1}$ , °C	$T_{m2}$ , °C	$T_{d5\%}$ , °C
1	[PEO-2H-2Im] <sup>2+2</sup> [TsO] <sup>-</sup>	- 42.5	- 26.6	18.3	30.2	279
2	[PEO-4H-2Im] <sup>4+4</sup> [TsO] <sup>-</sup>	- 31.0				282
3	[PEO-2H-2Im] <sup>2+2</sup> [EtSO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	- 44.3	- 32.1	15.3	31.3	287
4	[PEO-4H-2Im] <sup>4+4</sup> [EtSO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	- 54.6	- 16.7	21.0	28.1	291
5	[PEO-2H-2Py] <sup>2+2</sup> [TsO] <sup>-</sup>	- 40.1				259
6	[PEO-2H-2Py] <sup>2+2</sup> [EtSO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	- 44.8	- 11.0		28.7	274
7	[PEO-2H-2MePy] <sup>2+2</sup> [TsO] <sup>-</sup>	- 35.9			23.0	288
8	[PEO-2H-2MePy] <sup>2+2</sup> [EtSO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	- 43.5	8.2		23.8	277



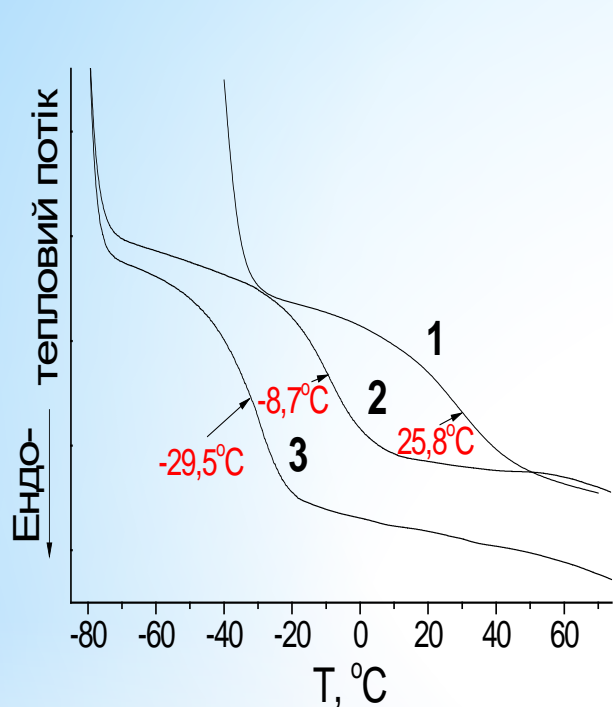
# Йонна провідність протонних катіонних ОІР лінійної будови



- 1 – [PEO-2H-2Im]<sup>2+2</sup>[TsO]<sup>-</sup>;
- 2 – [PEO-4H-4Im]<sup>4+4</sup>[TsO]<sup>-</sup>;
- 3 – [PEO-2H-2Im]<sup>2+2</sup>[EtSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>;
- 4 – [PEO-4H-4Im]<sup>4+4</sup>[EtSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>;

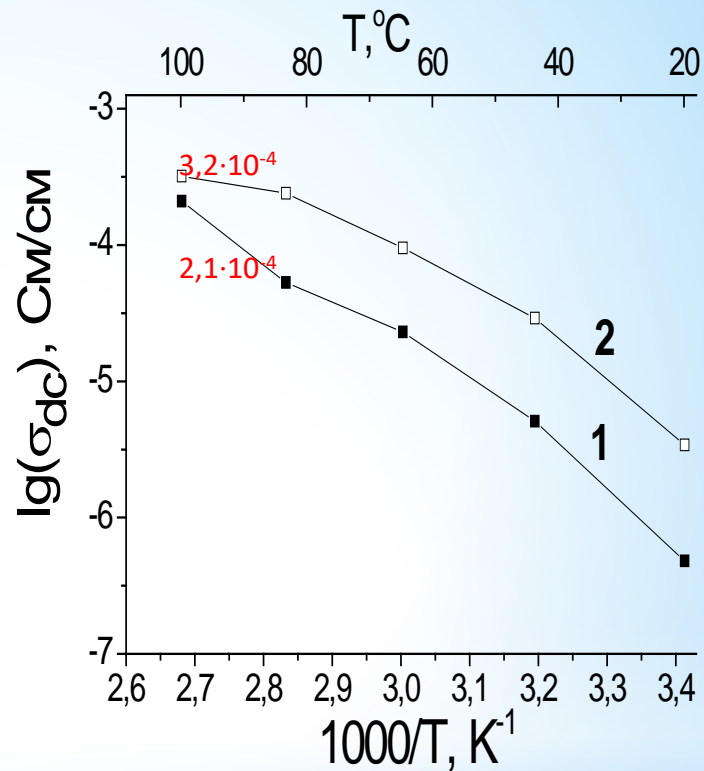
- 5 – [PEO-2H-2Py]<sup>2+2</sup>[TsO]<sup>-</sup>;
- 6 – [PEO-2H-2Py]<sup>2+2</sup>[EtSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>;
- 7 – [PEO-2H-2MePy]<sup>2+4</sup>[TsO]<sup>-</sup>;
- 8 – [PEO-2H-2MePy]<sup>2+2</sup>[EtSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>;

# Теплофізичні властивості та йонна провідність органо-неорганічних протонних катіонних ОІР розгалуженої будови



Температурні залежності теплових потоків

- 1 – OSS(N+OH);
- 2 – OSS[NH+OH]<sub>n</sub><sup>+</sup> n TsO<sup>-</sup>;
- 3 – OSS[NH+OH]<sub>n</sub><sup>+</sup> n EtSO<sub>3</sub><sup>-</sup>

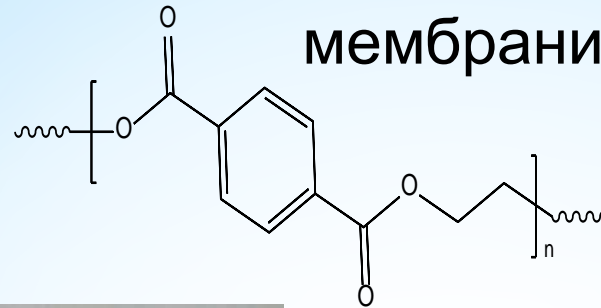


Температурні залежності йонних провідностей

- 1 – OSS[NH+OH]<sub>n</sub><sup>+</sup> n TsO<sup>-</sup>;
- 2 – OSS[NH+OH]<sub>n</sub><sup>+</sup> n EtSO<sub>3</sub><sup>-</sup>

$T_d = 290\text{ °C}$  OSS[NH+OH]<sub>n</sub><sup>+</sup> n EtSO<sub>3</sub><sup>-</sup>;  
 $251\text{ °C}$  OSS[NH+OH]<sub>n</sub><sup>+</sup> n TsO<sup>-</sup>

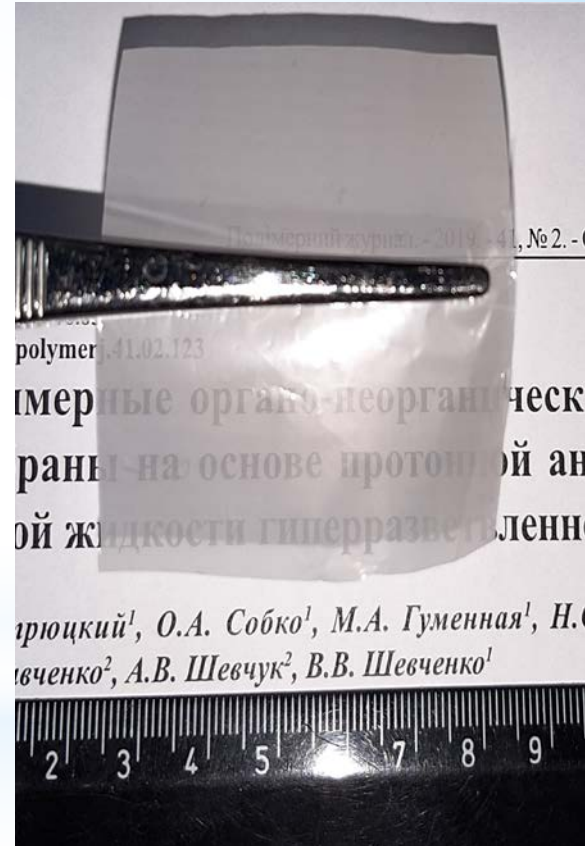
# Вихідні промислові поліетилентерефталатні (ПЕТФ) трекові мембрани



$T_g = 70^\circ\text{C}$   
 $T_m = 250^\circ\text{C}$   
 $T_d = 350^\circ\text{C}$

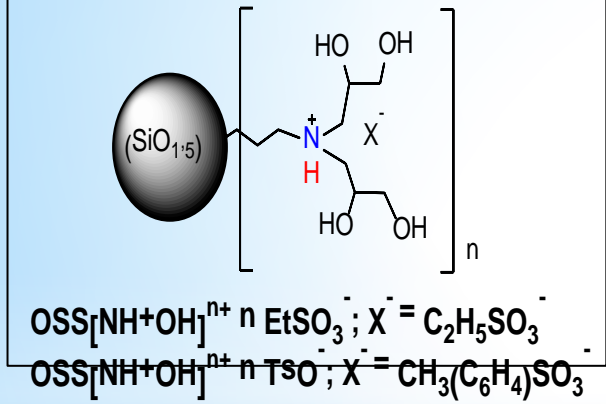
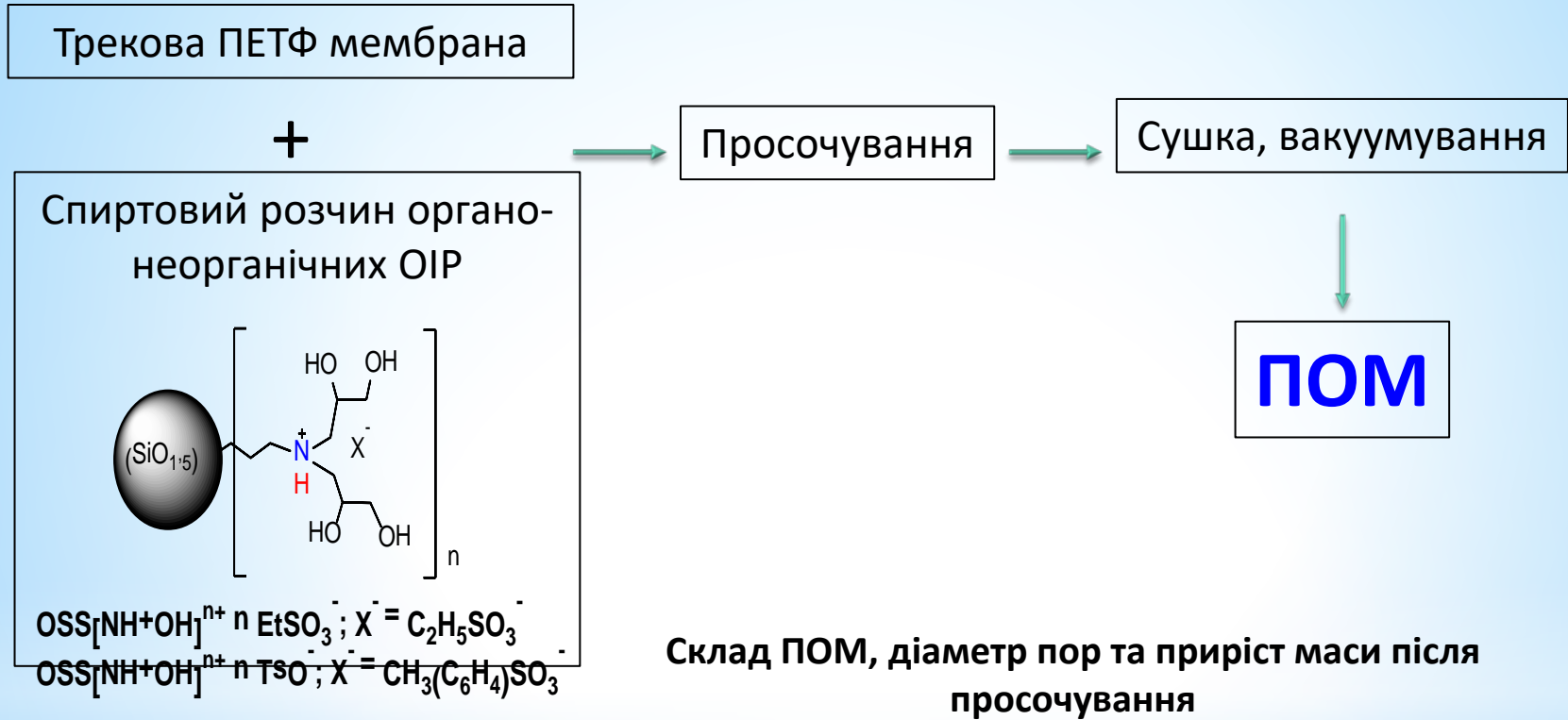


Пористість **20%**  
Діаметр пор **0,1 мкм**  
Товщина **10 мкм**



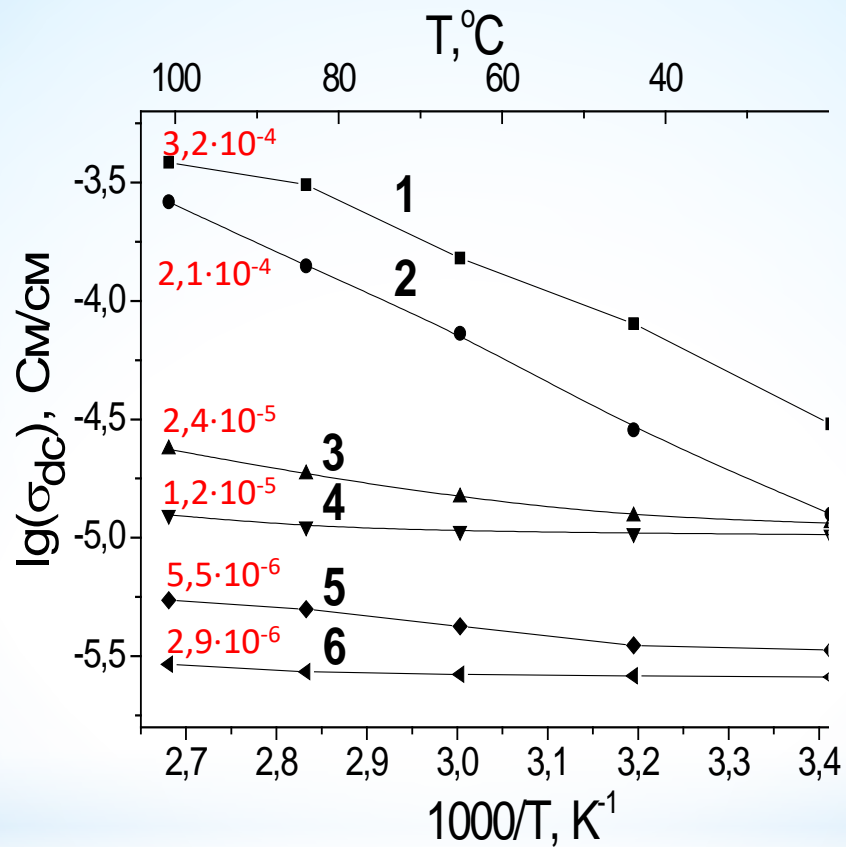
Пористість –  
Діаметр пор **1,0 мкм**  
Товщина **10 мкм**

# Отримання ПОМ на основі промислових полімерних трекових ПЕТФ мембран та синтезованих протонних катіонних органо-неорганічних ОІР



ПОМ	Діаметр пор, мкм	Допант	Приріст маси після просочування, %мас.
PETF 0,1 OSS[NH+OH] <sub>n</sub> <sup>+</sup> n EtSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1	OSS[NH+OH] <sub>n</sub> <sup>+</sup> n EtSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	36
PETF 0,1 OSS[NH+OH] <sub>n</sub> <sup>+</sup> n Tso <sup>-</sup>	0,1	OSS[NH+OH] <sub>n</sub> <sup>+</sup> n Tso <sup>-</sup>	30
PETF 1 OSS[NH+OH] <sub>n</sub> <sup>+</sup> n EtSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,0	OSS[NH+OH] <sub>n</sub> <sup>+</sup> n EtSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	56
PETF 1 OSS[NH+OH] <sub>n</sub> <sup>+</sup> n Tso <sup>-</sup>	1,0	OSS[NH+OH] <sub>n</sub> <sup>+</sup> n Tso <sup>-</sup>	53

# Йонна провідність ПОМ



- 1 –  $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{ n EtSO}_3^-$ ;
- 2 –  $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{ n TsO}^-$ ;
- 3 –  $\text{PETPh1-OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{ n EtSO}_3^-$ ;
- 4 –  $\text{PETPh1-OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{ n TsO}^-$ ;
- 5 –  $\text{PETPh0,1-OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{ n EtSO}_3^-$ ;
- 6 –  $\text{PETPh0,1-OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{ n TsO}^-$ ;

# Висновки

1. Розроблено методи синтезу олігооксиетиленових протонних катіонних ОІР лінійної будови. За даним напрямком реалізовано як введення до складу ОІР двох типів йонних центрів з різним ступенем йонності (імідазолієві сполуки), так і підсилення кислотності вторинної аміної групи в складі ОІР шляхом протонування спряженого з нею гетероароматичного циклу (піридинієві сполуки).
2. Запропоновано метод синтезу протонних катіонних органо-неорганічних протонних ОІР розгалуженої будови з різним ступенем йонності йонних груп на основі суміші повністю та частково конденсованих поліедральних і відкритоланцюгових олігомерних силсесквіоксанів.
3. Встановлено, що синтезовані ОІР характеризуються значеннями  $T_g$  в області від'ємних температур (від  $-54.6\text{ }^\circ\text{C}$  до  $-8.7\text{ }^\circ\text{C}$ ), а деякі лінійні ОІР містять низькоплавку кристалічну фазу ( $T_m = 18\text{-}29\text{ }^\circ\text{C}$ ). Початок їх термоокиснювальної деструкції спостерігається при  $203\text{-}274\text{ }^\circ\text{C}$ , а величина протонної провідності складає  $10^{-4}\text{-}10^{-3}\text{ См/см}$  при  $100^\circ\text{C}$  в безводних умовах. Показано, що підсилення кислотності вторинної аміногрупи в складі лінійних піридинієвих ОІР обумовлює більшу величину йонної провідності в порівнянні з їх імідазолієвими аналогами.
4. Розроблено спосіб отримання органо-неорганічних ПОМ на основі промислових трекових ПЕТФ мембран з різним розміром пор ( $0,1\text{ мкм}$  та  $1,0\text{ мкм}$ ) просочуванням останніх органо-неорганічними ОІР розгалуженої будови як безводним йонпровідним середовищем. Встановлено кількість поглинутого допantu, величина якої становить  $30\text{-}60\%$  мас. в залежності від розмірів пор.
5. Величина протонної провідності отриманих ПОМ складає  $\sim 10^{-5}\text{ См/см}$  при  $100^\circ\text{C}$  в безводних умовах. Показано, що суттєве підвищення величини йонної провідності ПОМ даного типу пов'язано з використанням термостабільних полімерних мембран більш високої пористості.

# Список публікацій

1. Полімерні протоннообмінні середовища з йонними зв'язками в основному ланцюзі полімеру / М.А. Гуменна, Н.С. Клименко, О.В. Стрюцький, Л.Л. Коваленко, В.В. Кравченко, О.В. Шевчук, В.В. Шевченко // Доповіді НАН України. – В друці.
2. Кинетика нуклеофильного присоединения в водных растворах ионных жидкостей на основе смеси олигосилсесквиоксанов, содержащих четвертичные аминогруппы и гидроксильные группы / А.Е. Жихарева, М.А. Гуменная, А.В. Стрюцкий, А.Н. Лагута // XII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2020", Харків, 21–23 квітня, 2020, С. 129.

Дякую за  
увагу!