

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-29-36>
УДК 29.15.53

ПРОТОН АЛМАСҚЫШ МЕМБРАНАЛАР ОРТАСЫ ҮШІН ПОЛИСУЛЬФОБЕТАИННІҢ ГИДРОКСОНИЙ ИОНДАРЫМЕН ӘРЕКЕТТЕСУІН АТОМИСТІК ДЕҢГЕЙДЕ МОДЕЛЬДЕУ

А. А. Темирбаева¹, Г. Д. Кабдрахимова^{1*}, Г. У. Абуова², Ф. У. Абуова¹, Е. Б. Усен¹

¹Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²№42 орта мектеп, Тараз, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: kabdrakhimova_gd@enu.kz

Иондық өткізгіштігі нашар және жұмыс жағдайында химиялық тұрақтылығы жеткіліксіз протон алмасу мембраналарының (ПАМ) кемшіліктері отын ұяшығы технологиясының дамуына айтарлықтай кедергі келтіреді. Зерттеулер осы мәселелерді шешу үшін жақсартылған протон тасымалы және күшті молекулалық құрылымы бар инновациялық полимерлік материалдарды жасауға бағытталған. Бұл жұмыста цвиттериондық полимер болып табылатын полисульфобетаинді (ПСБ) келесі буын ПАМ үшін тиімді нұсқа ретінде пайдалану ұсынылады. Себебі оның құрылымдық тұтастығын сақтай отырып, гидрофильді протон өткізгіш арналарды қалыптастыру қабілеті бар. Біз атомдық шкаладағы ашық су еріткіш ортасында гидроний ионы (H_3O^+) мен полисульфобетаин мономері арасындағы негізгі өзара әрекеттесуді зерттеу үшін тығыздық функционалдық теориясын (ТФТ) модельдеуді қолдандық. ТФТ-оңтайландырылған құрылымды зерттеуге сәйкес, гидроний ионы мен бетаин блогының теріс зарядталған сульфонат тобы күшті электростатикалық байланыс көрсетеді. Мулликен зарядының таралуы мен байланыс ұзындығын зерттеу кешен түзілу кезіндегі айтарлықтай заряд алмасуы мен поляризациясын растайды. Протон тасымалдаушысының тиімді байланыс орындары молекулалық электростатикалық потенциал (МЭП) карталарымен графикалық түрде көрсетілген. Сонымен қатар, НОМО-LUMO орбитальдарын және олардың энергия алшақтығын талдау жүйенің электрлік құрылымының тұрақтылығы мен реактивтілігіне жарық түсіреді. Бұл зерттеулер полисульфобетаиннің молекулалық құрылымы гидроний иондарын тиімді үйлестіре және тұрақтандыра алатындығының негізгі кванттық-химиялық дәлелі. Бұл протон секіру (Grotthuss) механизмдерін ілгерілету және жалпы мембрана өнімділігін арттыру үшін маңызды қадам болып табылады.

Түйін сөздер: полисульфобетаин, гидроксоний ионы, протон алмасқыш мембрана, тығыздық функционалы теориясы, кванттық-химиялық қасиеттері.

КІРІСПЕ

Отын ұяшығы технологиясы қазіргі уақытта жаһандық тұрақты және декарбонизацияланған энергия жүйелеріне көшуге байланысты болашақтың таза энергетикалық инфрақұрылымының негізгі құрамдас бөлігі ретінде қарастырылуда. Жоғары тиімділігі, төмен жұмыс температурасы және нөлдік шығарынды профилінің арқасында, әсіресе протон алмасу мембраналық отын ұяшықтары (ПАМОҰ) автомобиль көлігінен бастап портативті және стационарлық электр энергиясын өндіруге дейінгі қолданбалар үшін өте перспективалы ресурс. Реагент газдарын тиімді бөлетін, протондарды анодтан катодқа өткізетін және механикалық қолдау көрсететін маңызды бөлік – протон алмасу мембранасы (ПАМ) ПАМОҰ орталығында орналасқан [1, 2]. Бұл полимерлі мембрананың сипаттамалары отын ұяшығының жалпы өнімділігімен, беріктігімен және сайып келгенде коммерциялық өміршендігімен тікелей байланысты.

Қазіргі заманғы ПАМ-дер, әсіресе Nafion® сияқты перфторсульфон қышқылы (ПФҚК) мембраналары, ондаған жылдар бойы жүргізілген мұқият зерттеулер мен әзірлемелерге қарамастан, оларды кеңінен қолдануды шектейтін негізгі іргелі мәселелерге тап

болуда. Бұл қиындықтар күрделі және өзара байланысты. Негізгі мәселе – мембрананың гидратациясына қатты тәуелді протон өткізгіштігі [3-5]. Мінсіз, толық гидратталған жағдайларда ПФҚК мембраналары жоғары өткізгіштікке ие; бірақ жоғары температурада (80-90°C жоғары) немесе төмен салыстырмалы ылғалдылықта олардың өнімділігі күрт нашарлайды, себебі өмірлік маңызды су молекулалары гидрофильді иондық арналардан буланып кетеді. Иондық өткізгіштік осы «кебу» әсерінің нәтижесінде күрт төмендейді, бұл жасуша тиімділігі мен қуат өндірісін төмендетеді. Электрод кинетикасын және көміртегі тотығы сияқты отын ластаушы заттарға төзімділікті оңтайландыру үшін жоғары температурада (120-200°C) жұмыс істеген жөн. Дегенмен, дәстүрлі гидратталған мембраналар бұл жағдайда жұмыс істей алмайды. Екіншіден, механикалық және химиялық тұрақтылыққа қатысты алаңдаушылық әлі де бар. Мембрананың жұқаруы, тесіктердің пайда болуы және сайып келгенде апатты істен шығу полимер тізбектерінің сыдырмасының ашылуынан және жұмыс істеп тұрған отын элементінің ішіндегі катал электрохимиялық ортадан, соның ішінде катодта пайда болатын радикалды түрлердің (мысалы, ОН,

ООН) болуынан туындаған терминалдық топтардың ыдырауынан туындауы мүмкін. Бұл кемшіліктер химиялық тұрақтылығы жоғары, ұзақ мерзімді беріктігі бар және температура мен ылғалдылықтың кең ауқымында тамаша протон өткізгіштігі бар жаңа мембраналық материалдарды әзірлеудің шұғыл және үздіксіз қажеттілігін көрсетеді.

Осы кедергілерді жеңу үшін ғылыми қауымдастық бірқатар әртүрлі тәсілдерді қолданып көрді. Оларға механикалық беріктікті және суды ұстап тұруды жақсарту үшін бейорганикалық толтырғыштармен (мысалы, кремний диоксиді немесе цирконий фосфаты) композиттік немесе гибриді мембраналар жасау, балама көмірсутек негізіндегі полимерлерді синтездеу және имидазол немесе фосфор қышқылы сияқты балама протон тасымалдаушыларын пайдаланатын сусыз протон өткізгіш жүйелерді әзірлеу кіреді [4–6]. Әрбір стратегияның белгілі бір артықшылықтары болғанымен, олар көбінесе күрделіліктің жоғарылауы, икемділіктің төмендеуі немесе қоспаларды шаймалау сияқты жаңа компромистермен бірге келеді. Осыған байланысты, цвиттерионды полимерлер қазір ПАМ қолдану үшін өте перспективалы, бірақ аз зерттелген материалдар тобы ретінде танылды.

Үлкен дипольдік моменттері мен кулондық өзара әрекеттесулеріне байланысты, бір мономерлік блокта тұрақты катиондық және аниондық топтары бар цвиттериондар керемет гидратациялық қабілеттерге және иондарды үйлестіру қасиеттеріне ие. Әсіресе, төрттік аммоний катиондық топтары мен сульфонат аниондық топтары бар ерекше кіші класс полисульфобетаиндер (ПСБ) тартымды [5–8]. Тұрақты, ковалентті байланысқан иондық топтар қышқылмен легирленген жүйелерге тән қоспаларды шаймалау проблемаларын азайтуы мүмкін, ал олардың құрылымы Grothuss (секіру) механизмі арқылы тиімді протон тасымалдау үшін жақсы анықталған, гидрофильді наноарналарды жасаудың бірегей әлеуетін ұсынады. Сонымен қатар, полимер негізі химиялық төзімділікті жақсарту үшін өзгертілуі мүмкін. Ал зарядталған топтар гидроний иондары (H_3O^+) сияқты маңызды протон тасымалдайтын түрлерді тұрақтандыратын орындарды қамтамасыз етуі ықтимал.

Дегенмен, ең маңызды, атомистік деңгейде ПСБ функционалды топтары мен гидратталған жүйелердегі негізгі протон тасымалдаушысы болып табылатын гидроний ионы арасындағы өзара әрекеттесуді басқаратын негізгі механизмдер туралы ештеңе белгісіз. Жақсартылған ПСБ негізіндегі мембраналардың логикалық дизайны бұл өзара әрекеттесудің мұқият кванттық-химиялық түсіндірмесін талап етеді. Біздің мақсатымыз – осы негізгі білім алшақтығын жою [6–10]. Біз күшті есептеу кванттық химия әдісі болып табылатын тығыздық функционалдық теориясын (ТФТ) қолдана отырып, айқын су молекулаларының қатысуымен гидроний

ионымен әрекеттесетін модельдік полисульфобетаин мономерінің атомистік масштабтағы зерттеуін жүргіземіз.

Біз ТФТ-оңтайландырылған пішінді зерттеу арқылы нақты байланыстыру конфигурациясы мен беріктігін анықтаймыз. Кешен түзілуден туындаған зарядтың берілуі және поляризациясы кейінірек Мулликен зарядының таралуы мен байланыс ұзындықтарын талдау арқылы өлшенеді. Гидроний ионының қалаған байланысу орындары Молекулалық электростатикалық потенциал (МЭП) карталарымен визуалды және сандық түрде көрсетіледі. Соңында, шекаралық молекулалық орбитальдар (НОМО және LUMO) арасындағы энергия алшақтығын зерттеу ПСБ- H_3O^+ - H_2O кешенінің электрондық құрылымы, тұрақтылығы және химиялық реактивтілігі туралы маңызды ақпарат береді. Бұл іргелі зерттеуден алынған білім болашақта жоғары өнімді, ұзақ мерзімді протон алмасу мембраналары үшін полисульфобетаин негізіндегі материалдарды синтездеу мен оңтайландыруды басқару үшін берік теориялық негіз болады деп күтілуде.

ӘДІСНАМА

Бұл жұмыста барлық кванттық химиялық есептеулер үшін B3LYP/6-311++G(d,p) теория деңгейіндегі ТФТ қолданылды. Бекке үш параметрлі алмасу функционалдығы және Ли-Ян-Парр корреляциялық функционалдығы біріктіріліп, B3LYP гибриді функционалдығы құрылды, ол органикалық және органометалл жүйелерінің молекулалық геометриялары мен электрондық сипаттамаларын болжаудағы дәлдігімен танымал. Сулы ортада молекулаларлық өзара әрекеттесулерді, зарядтың таралуын және гидроний ионы мен сульфонат тобы сияқты аниондық түрлерді дәл модельдеу үшін 6-311++G(d,p) базалық жиынтығы үштік дзета сапасына және барлық атомдардағы диффузиялық және поляризация функцияларын қамтуына байланысты таңдалды.

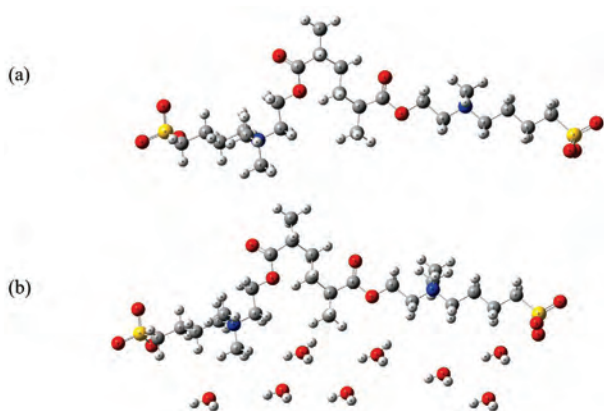
H_3O^+ , айқын су молекулалары және ПСБ мономерінің барлығының негізгі молекулалық құрылымдары құрылып, алдын ала оңтайландырылды. Потенциалдық энергия бетіндегі жергілікті минимумға сәйкес келетін шынайы тепе-теңдік геометриясын табу үшін, негізгі жүйе – айқын су молекулаларының кластерімен шешілген бір гидроний ионы бар PSB мономерінің кешені – газ фазасында толығымен оңтайландырылды. Кейінгі тербелмелі жиілік талдауы ешқандай жорамал жиіліктердің жоқ екенін растады. Барлық есептеулер үшін Gaussian 16 бағдарламалық жиынтығы пайдаланылды.

Зерттеу нәтижелерін кейінгі өңдеу және терең талдау үшін GaussView 6.0 пайдаланылды. Оңтайландырылған геометриялар көрсетілді, тербелмелі режимдер тексерілді және осы бағдарламалық жасақтаманы пайдаланып маңызды

деректер шығысы жасалды. Молекулааралық өзара әрекеттесуді сипаттау үшін біз оңтайлы декарттық координаттарды, байланыс ұзындықтарын және бұрыштарын арнайы бөліп алдық. Атомдық зарядтар мен заряд алмасуы Mulliken популяциялық талдауын қолдана отырып бағаланды. Электрофильді және нуклеофильді реактивтілік аймақтарын көру үшін электрон тығыздығының бетіне МЭП карталары проекцияланды. Энергия алшақтығын анықтау және жүйенің химиялық тұрақтылығы мен реактивтілігін бағалау үшін шекаралық молекулалық орбитальдардың (HOMO және LUMO) энергиялары мен кеңістіктік таралуы конвергенттелген SCF есептеулерінен тікелей алынды.

Нәтижелер және талқылау

ПСБ мономерінің жеке түрінде (a) және H_3O^+ (b) кешеніндегі ТФТ-оңтайландырылған геометриялары 1-суретте көрсетілген. ПСБ протон өткізгіш материал ретіндегі әлеуетінің алғашқы тікелей атомдық дәлелі кешен түзілу кезінде болатын маңызды құрылымдық өзгеріспен қамтамасыз етіледі. Оқшауланған ПСБ мономеріндегі (1a) төрттік аммоний катионы және сульфат анионы (SO_3^-) молекулаішілік электростатикалық итеруді азайтатын геометрияны қабылдайды, ал зарядталған топтар алкил аралық шекарасында бір-бірінен алыс орналасқан. Бұл орналасу жоғары полярлы, алдын ала ұйымдастырылған байланыстыру орнын ұсынады.

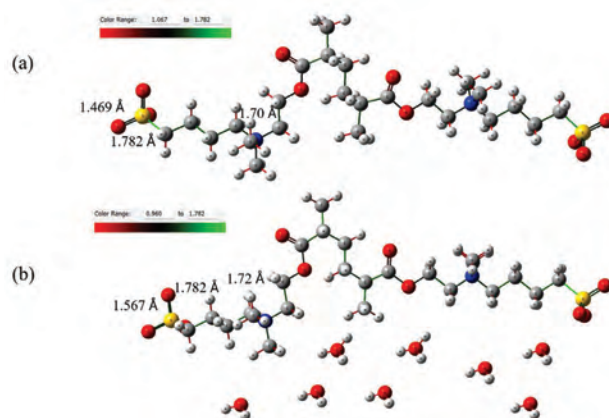


1-сурет. (a) Полибетаин, (b) Полибетаин + гидроний ионымен байланысқан кездегі оңтайланған құрылымы

1b-суретте гидроний ионы сульфат тобымен тікелей тығыз байланысқан, бұл геометриядағы айтарлықтай өзгерісті айқын көрсетеді. H_3O^+ бір немесе бірнеше сутегі атомдары SO_3^- тобының оттегі атомдарымен қысқа, бағытталған өзара әрекеттесуді түзетін сутектік байланыс негізгі байланыс түрі болып табылады. Электростатикалық және сутектік байланыс желісін барынша арттыру үшін бұл ПСБ бүйір тізбегінде айтарлықтай конформациялық ығысуды тудырады, осылайша сульфат тобын

ашық позицияға «тартады». Аммоний катионы жақын жерде қалатынын, бірақ гидрониймен тікелей байланыспайтынын ескеру маңызды; оның орнына ол жалпы цвиттериондық өрісті тұрақтандырады және қоршаған ортаны алдын ала поляризациялайды.

Бұл пішін қарапайым механизмді көрсетеді: протон тасымалдайтын гидроний ионы негізінен теріс зарядталған сульфатпен бекітіледі. Ол H_3O^+ гидрофильді арнада орналасқандықтан, бұл тұрақты үйлестіру протонды тасымалдау механизміндегі маңызды бастапқы қадам болып табылады. Бұл байланысқан күй протонның жақын маңдағы су молекуласына немесе сульфат тобына (Гроттс механизмі арқылы) тасымалдануын жеңілдету арқылы полимер тізбегі бойымен көлік және құрылымдық диффузияны қамтамасыз ете алады. Нәтижесінде, оңтайландырылған құрылым ПСБ гидронийді үйлестіру үшін арнайы, энергетикалық тұрғыдан тиімді орындарды ұсынады деген негізгі теорияны қолдайды, бұл тиімді протон өткізгіштігі үшін қажет.

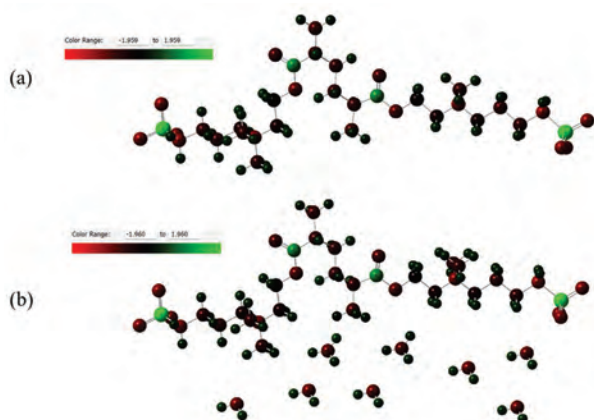


2-сурет. (a) Полибетаин, (b) Полибетаин + гидроний ионымен байланысқан кездегі оңтайланған құрылымының байланыс ұзындықтары (қызыл түс қысқа байланыс ұзындығы, ал жасыл түс ұзын байланыс ұзындығын сипаттайды)

ПСБ мономеріндегі байланыс ұзындықтары 2-суретте H_3O^+ байланысуы кезінде пайда болған кешенді (b) оқшауланған күймен (a) салыстыру арқылы сандық түрде талданады. Оңтайландырылған пішіннен алынған күшті электростатикалық және сутектік байланысы осы деректермен расталады, бұл өзара әрекеттесудің сипаты мен күші туралы маңызды ақпарат береді.

Сульфат тобымен байланысқан байланыстар ($\text{S}=\text{O}$) ең үлкен өзгерістерді көрсетеді. Бұл байланыстар H_3O^+ -мен комплекс түзілген кезде сандық ұзаруға ұшырайды (1.469-дан 1.567 Å-ге дейін). Гидроний ионының сутегі атомдары мен сульфаттың оттегі атомдары арасындағы сутегі байланысы бұл ұзаруды тікелей тудырады. $\text{S}=\text{O}$ байланысының электрон тығыздығы сутегі-байланыс өзара әрекеттесуіне

тартылады, осылайша байланыс ұзарады және қос байланыстың сипаты төмендейді. Күшті молекулааралық өзара әрекеттесу осымен сипатталады.



3-сурет. (a) Полибетаин, (b) Полибетаин + гидроний ионымен байланысқан кездегі оңтайланған құрылымының зарядтары

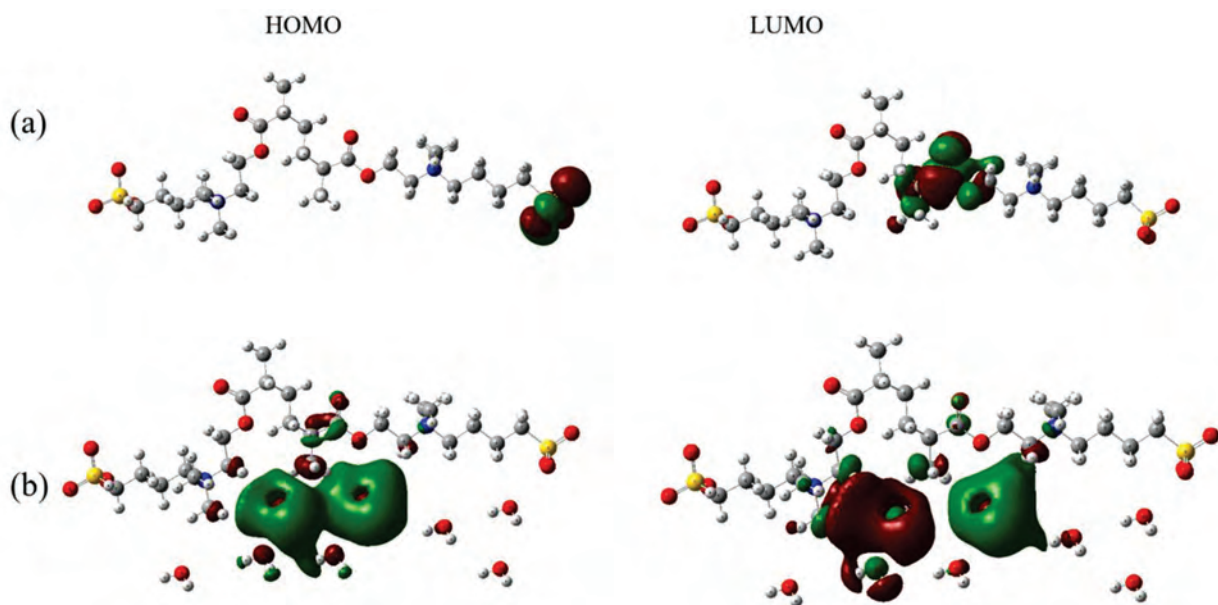
Оқшауланған ПСБ мономерінің және оның H_3O^+ кешенінің Малликен атомдық зарядының таралуы 3-суретте көрсетілген. Бұл зерттеу кешен түзілумен бірге жүретін зарядтың берілуі мен электрондық қайта бөлу процестерін сандық бағалау арқылы молекулааралық өзара әрекеттесудің сипаты туралы маңызды дәлелдер келтіреді.

Төрттік аммоний азотында айтарлықтай оң заряд және сульфат тобының үш оттегі атомында

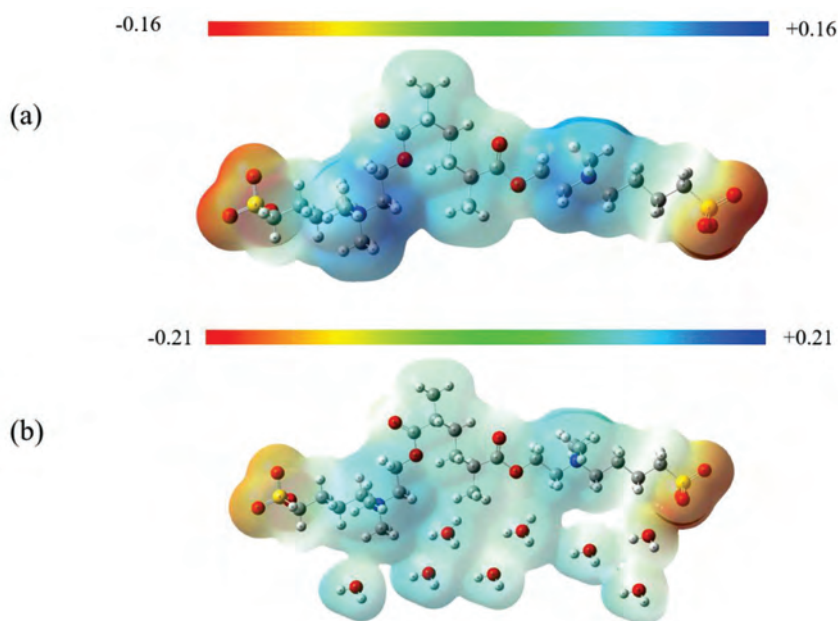
(SO_3^-) делокализацияланған сәйкес теріс зарядпен оқшауланған ПСБ мономері (3a) болжамды цвиттериондық зарядтың бөлінуін көрсетеді. Бұл мономердің ішкі дипольдік моментін анықтайды.

Осындай заряд алмасуының екі маңызды салдары бар. Біріншіден, байланыстыру аффинділігін арттыратын заряд ығысу сутегі байланысы негізгі өзара әрекеттесудің тек электростатикалық ғана емес, сонымен қатар ковалентті сипаттың айтарлықтай дәрежесін қамтитынын растайды. Екіншіден, және протон өткізгіштігі үшін одан да маңыздысы, байланыс ұзындығын зерттеу сульфаттан гидроний ионына электрондардың бұл ауысуы H_3O^+ ішіндегі О-Н байланыстарын әлсірететінін растайды.

Бөлінген ПСБ мономері және оның H_3O^+ кешені үшін 4-суретте молекулалық орбитальдарының кеңістіктік таралуы мен энергия деңгейлері көрсетілген, сонымен қатар ең жоғары орналасқан толған молекулалық орбиталь (НОМО) және ең төмен орналасқан бос (толмаған) молекулалық орбиталь (LUMO). Комплекстену нәтижесінде пайда болатын электрлік құрылым, тұрақтылық және химиялық реактивтілік өзгерістері осы зерттеуде өте маңызды түрде көрсетілген. НОМО әдетте оқшауланған ПСБ мономеріндегі (4a) электронға бай сульфат тобында, әсіресе оттегі атомдарында байқалады, бұл оның электрон доноры ретіндегі қызметін көрсетеді. Молекула орбитальдары ПСБ- H_3O^+ кешені (4b) пайда болған кезде айтарлықтай қайта бөлінуге ұшырайды. Кешеннің НОМО-сы енді сульфатпен шектелмей, гидроний ионы мен сульфат оттегілерін қоса алғанда, бүкіл өзара әрекеттесу аймағында



4-сурет. (a) Полибетаин, (b) Полибетаин + гидроний ионымен байланысқан кездегі оңтайланған құрылымының НОМО-LUMO орбитальдары



5-сурет. (a) Полибетаин, (b) Полибетаин + гидроний ионымен байланысқан кездегі оңтайланған құрылымының молекулалық электростатикалық потенциалдар картасы

делокализацияланған. Негізгі электростатикадан тыс күшті, коваленттік тәрізді байланыс осы делокализациямен расталады, бұл екі түр арасындағы орбиталық араластыру мен электрондық байланысының тікелей нәтижесі. НОМО-LUMO саңылауының азаюынан айтарлықтай салдары пайда болады. Бұл жүйенің кинетикалық тұрақтылығының төмендегенін және оның химиялық реактивтілігінің артқанын көрсетеді. Бұл протон алмасуы жағдайында өте қажет нәтиже. Кешен поляризацияланады және саңылау аз болған кезде электрондық қозулар немесе заряд тасымалдау процестері үшін аз энергияны қажет етеді. Протонды гидроний ионынан жақын орналасқан акцепторға (су молекуласы немесе басқа сульфат) жылжыту үшін қажетті электрондық қайта бөлу нәтижесінде

энергетикалық тұрғыдан қолжетімді болады, бұл протон тасымалдау процесін жеңілдетеді.

Оқшауланған ПСБ мономері мен оның H_3O^+ кешенінің молекулалық электростатикалық потенциалы (МЭП) карталары 5-суретте электрон тығыздығының изобетіне проекцияланған. Өзара әрекеттесу орындарын және байланысу аффиндіктерін түсінудің тиімді визуалды және математикалық құралы – кеңістіктегі белгілі бір орындарда молекула ядролары мен электрондарының таза электростатикалық әсерін көрсететін МЭП. Карта оқшауланған ПСБ мономеріндегі (5a) күшті цвиттериондық табиғатты анық көрсетеді. Сульфат тобы (SO_3^-) күшті теріс потенциал аймағымен (қызыл/қызыл-сары) қоршалған, бұл оның күшті нуклеофильді орын екенін көрсетеді.

1-кесте. Дереккөздермен салыстыру кестесі

Дереккөз	Жүйе/тәсіл	Негізгі нәтиже	Осы мақаладағы ТФТ жұмыспен байланысы
[11]	Полимерлік ПАМ жүйелері және протон тасымалы	Гидратация мен иондық арналардың тұрақтылығы протон өткізгіштікке тікелей әсер етеді	ТФТ есебі гидронийдің полисульфобетаиндағы тұрақтануын молекулалық деңгейде дәлелдейді
[12]	ПСБ-құрамды мембраналар	Ішкі иондық топтар су молекулаларын тартып, протондық жолдарды күшейтеді	Заряд талдауыңыз осы эффектінің электрондық табиғатын көрсетеді
[13]	Полимерлі протон-алмасу мембраналары	Гидратация, иондық кластерлер және су арналары протон өткізгіштікті анықтайды	Осы мақаладағы жүйеде гидронийдің полисульфобетаинмен байланысуы осы иондық-су желісін молекулалық деңгейде түсіндіреді
[14]	ПАМ-дердегі протон тасымалы	Протон тасымалы Гроттс механизмімен, H_3O^+ және су молекулалары арқылы жүреді	Су молекулаларының ортасы мен гидронийді тұрақтандыруы осы механизмге сәйкес келеді
[15]	Графенмен модификацияланған мембраналар	Графен су ұстауды және протон өткізгіштікті арттырады	Сульфат орталығы да протонды берік ұстап, тасымалдауға жағдай жасайды

Екінші жағынан, төрттік аммоний тобы күшті оң потенциалмен (көк) қоршалған, бұл оның электрофильді орталық екенін көрсетеді. Мономердің зарядталған және полярлы нысандармен жоғары әрекеттесу қабілеті осы экстремалды полярлықпен анықталады. ПБС- H_3O^+ кешенінің молекулалық электростатикалық потенциалы 5b-суретте көрсетілген. Бейтарап (жасыл) немесе төмен теріс (сары) потенциал, айқын қызыл түсті айтарлықтай алмастырады. Сонымен қатар, гидроний ионының оң потенциалы да жанасу интерфейсі бойымен таралады және басқарылады. Электростатикалық ландшафттағы бұл өзгерістің маңызды функционалдық салдары бар. Сульфонат әлі де оң зарядталған H_3O^+ үшін күшті бастапқы байланыс орыны болып табылады. Протонның бөлінуі мен берілуінің динамикалық процесі реттелетін потенциал арқылы жеңілдетіледі. Бұл протонды бастапқы электростатикалық ұстаудан кейін гидратталған полимер тізбегі бойымен жақын маңдағы су молекуласына немесе жақын маңдағы сульфонат орнына оңай «беруге» болатынын көрсетеді. Осылайша, МЭП карталары ПСБ қолайлы электростатикалық ортаны ұсынаатынын растайды, себебі оның потенциалы протонды ұстап қалмау үшін кешеннің өзімен мұқият реттеледі.

Бұл кестеде полисульфобетаиндағы гидроний ионының байланысуы мен протон тасымалына қатысты ТФТ нәтижелері бұрынғы эксперименттік және теориялық еңбектермен салыстырылды. Салыстыру МЭП, заряд, НОМО-LUMO және гидратация әсері арқылы жасалды. 1-кестеден байқағанымыздай, осы мақаладағы есептеу деректері әдебиеттегі протон өткізгіш мембраналар туралы тұжырымдармен үйлесетінін көрсетеді.

Қорытынды

ПСБ мономері мен H_3O^+ ионы арасындағы негізгі кванттық-химиялық өзара әрекеттесулер ТФТ қолдана отырып ғылыми тұрғыда зерттелді. Бұл зерттеу ПСБ-нің келесі буын ПАМ материалы ретіндегі әлеуетіне маңызды молекулалық деңгейдегі түсініктер береді. Оңтайлы геометрияларды, байланыс ұзындықтарын, заряд үлестірімдерін, шекаралық орбитальдарды және электростатикалық потенциалдарды талдау арқылы қажетті ғылыми нәтижелер алдынды. Заряд және де байланыс ұзындығын талдау кешен түзілудің ерітіндіні белсенді түрде поляризациялайтынын, гидроний ионының О-Н байланыстарын әлсірететінін және протон диссоциациясын күшейтетінін көрсетеді. Маңыздысы, реактивтілік үшін электронды түрде «белсендірілген» жүйе НОМО-LUMO энергия саңылауының және кешенді сульфонат тобын қоршаған орташа электростатикалық потенциалдың өзгерістерімен көрсетіледі. Бұл протон тасымалдаушысы сульфонатпен тұрақты түрде ұсталмайтынын көрсетеді. Керісінше, ол төмен энергиялы аралық

өнім шығарады. Осылайша, ПСБ молекуласының құрылымы протон өткізгіш орта үшін күшті жергілікті үйлестіруді де, тиімді ұзақ қашықтықтағы тасымалдау талаптарын да қанағаттандыратынын көрсетілген. Дәстүрлі ПАМ-дердің гидратацияға тәуелділік мәселесі гидрофильді, жоғары полярлы нано-ортаны тудыратын цвиттериондық топтармен шешіледі, олар гидроний иондарын тиімді түрде ерітеді және тұрақтандырады. Ылғалды мембраналық матрицада бұл үйлестіру бір мезгілде жақын маңдағы сульфонат орындары мен аралық су молекулалары арасындағы протонның секіруіне арналған энергия кедергісін (Гроттс механизмі) төмендетеді. Қорытындылай келе, біздің теориялық жұмысымыз полисульфобетаинге негізделген ПЭМ-дерді жасау үшін ғылыми атомдық негіздеме береді. Зерттеу нәтижелері ПСБ-нің ішкі цвиттериондық құрылымы протон өткізгіштігінің маңызды молекулалық процестерін, соның ішінде ұстап алуды, тұрақтандыруды және босатуды үйлестіре алатынын көрсетеді. Бұл нәтижелер протон өткізгіштігін жақсартуға, химиялық тұрақтылықты жақсартуға және төмен ылғалдылық пен жоғары температура жағдайында жоғары өнімділікке қол жеткізу үшін бейімделген бүйір тізбектері мен магистральдық химиясы бар ПСБ полимерлері мен сополимерлерін синтездеу және оңтайландыру үшін негізгі жобалау принципін ұсыну арқылы ұзақ мерзімді, жоғары тиімді отын элементтерін іздеуді алға ілгерілетеді.

Алғыс білдіру, мүдделер қақтығысы

Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитетінің AP26100243 «Композиттерге негізделген Протон алмасу мембраналарын жобалау және дамыту металлоорганикалық жақтау – терең эвтектикалық еріткіштері бар полимер: біріктірілген есептеу және эксперименттік зерттеу» гранты арқылы қаржыландырылды.

Қолданылған әдебиет тізімі / REFERENCES

1. Дежаткин М. Е. и др. Износ элементов системы топливной аппаратуры //Теоретические и практические аспекты развития современной науки. – 2015. – С. 16-18.
2. Ye X. et al. Cucurbit [6] uril-Driven Supramolecular Enhancement of OPBI Membranes for High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells //Journal of Membrane Science. – 2025. – С. 124847.
3. Hu C. et al. NiP2 as an efficient non-noble metal cathode catalyst for enhanced hydrogen isotope separation in proton exchange membrane water electrolysis //Separation and Purification Technology. – 2025. – Т. 352. – С. 128249.
4. Li N. et al. Dual-Functional Sulfonated Nanocellulose for Proton Exchange Membranes With High Proton Conductivity at Low Humidity //Energy & Environmental Materials. – 2026. – С. e70298.
5. Liu B. et al. The proton exchange membrane with a nanosilica-phosphate-quaternary ammonium type proton

- transport structure for cross-temperature range applications //Journal of Membrane Science. – 2025. – Т. 724. – С. 123991.
6. Мажукин В. И. и др. Модификация кинетической модели Вильсона–Френкеля и атомистическое моделирование скорости плавления/кристаллизации металлов //Математическое моделирование. – 2023. – Т. 35. – №. 11. – С. 103-121.
7. Zhang S., Cheng X., Wang L. Morphology and proton transport in sulfonated poly (ether ether ketone) membranes: a molecular dynamics and DFT study //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2026.
8. Rana V. A. et al. Ionically crosslinked alginate/PVA hydrogel as proton exchange membrane: synthesis, ionic conductivity, and DFT modelling //Chemistry Africa. – 2026. – Т. 9. – №. 2. – С. 91.
9. Павлишин К. Ю. и др. Атомистическое моделирование работы элементов энергонезависимой памяти на основе технологии FeRAM //Материалы VII международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов». – 2025. – С. 147-150.
10. Урусов В. С., Еремин Н. Н. Атомистическое моделирование структуры и свойств твердых растворов замещения //Минералы: строение, свойства, методы исследования. – 2009. – №. 1. – С. 10-12.
11. Rimón S. T. A., Mourshed M., Kibria M. G. Proton exchange membrane fuel cells: advances in materials development, performance optimization, and future outlook //Energy Conversion and Management: X. – 2025. – Т. 27. – С. 101102.
12. Kabdrakhimova G. et al. Atomistic insight into molecular structure and hydronium ion transport in proton exchange membranes of hydrogen fuel cells: effect of solvent hydrophobicity //Open Engineering. – 2026. – Т. 16. – №. 1. – С. 20250160.
13. Nurmanova S. et al. Atomistic insights into intermolecular formation of deep eutectic solvents and poly (acrylate) matrix and its application for the enhancing hydronium ion dynamics in proton-exchange membranes of fuel cells // Ionics. – 2024. – Т. 30. – №. 10. – С. 6293-6304.
14. Aimaganbetov K., Ospanov K., Almas N. Mobility of hydronium ion for graphene oxide–and poly (acrylate)-based proton exchange membranes at the molecular level //Ionics. – 2023. – Т. 29. – №. 12. – С. 5405-5415.
15. Aimaganbetov K., Ospanov K., Almas N. A molecular insight into formation of deep eutectic solvents and their application for the enhancement of proton transportation via graphene oxide-based proton exchange membranes // Bulletin of Materials Science. – 2023. – Т. 46. – №. 4. – С. 194.

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИОНОВ ГИДРОКСОНИЯ С ПОЛИСУЛЬФОБЕТАИНОМ ДЛЯ СРЕД ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

А. А. Темирбаева¹, Г. Д. Кабдрахимова^{1*}, Г. У. Абуова², Ф. У. Абуова¹, Е. Б. Усен¹

¹ Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан

² №42 средней школы, г. Тараз, Казахстан

* E-mail для контактов: kabdrakhimova_gd@enu.kz

Существующие недостатки протонно-обменных мембран (ПОМ), которые часто обладают низкой ионной проводимостью и недостаточной химической стабильностью в рабочих условиях, серьезно препятствуют развитию технологии топливных элементов. Исследования сосредоточены на создании инновационных полимерных материалов с улучшенным переносом протонов и прочными молекулярными каркасами для решения этих проблем. В данной работе предлагается использовать полисульфобетаин (ПСБ), цвиттерийонный полимер, в качестве жизнеспособного варианта для ПОМ следующего поколения благодаря его способности образовывать гидрофильные протонпроводящие каналы, сохраняя при этом структурную целостность. Мы использовали моделирование методом теории функционала плотности (ТФП) для изучения фундаментальных взаимодействий между ионом гидроксония (H_3O^+) и мономером полисульфобетаина в явной водной среде на атомном уровне. Согласно исследованию оптимизированной методом ТФП структуры, ион гидроксония и отрицательно заряженная сульфонатная группа бетаинового звена демонстрируют сильный электростатический контакт. Значительный перенос заряда и поляризация при комплексообразовании подтверждаются исследованиями распределения заряда по Малликену и длин связей. Выгодные места связывания для переносчика протонов графически представлены картами молекулярного электростатического потенциала (МЭП). Кроме того, анализ орбиталей НОМО-LUMO и их энергетического зазора позволяет оценить стабильность электрической структуры и реакционную способность системы. Эти результаты предоставляют фундаментальное квантово-химическое доказательство того, что молекулярная структура полисульфобетаина может эффективно координировать и стабилизировать ионы гидроксония, что является важным шагом для развития механизмов переноса протонов (Гроттуса) и повышения общей эффективности мембран.

Ключевые слова: полисульфобетаин, ион гидроксония, протонообменная мембрана, теория функционала плотности, квантово-химические свойства

ATOMISTIC SIMULATION OF HYDRONIUM ION INTERACTIONS WITH POLYSULFOBETAINE:
INSIGHTS FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE ENVIRONMENTS

A. A. Temirbaeva¹, G. D. Kabdrakhimova^{1*}, G. U. Abuova², F. U. Abuova¹, E. B. Usen¹.

¹ N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

² Secondary school №42, Taraz, Kazakhstan

* E-mail for contacts: kabdrakhimova_gd@enu.kz

The ongoing shortcomings of existing proton exchange membranes (PEMs), which frequently have poor ionic conductivity and insufficient chemical stability under operating circumstances, seriously impede the development of fuel cell technology. Research has concentrated on creating innovative polymeric materials with improved proton transport and strong molecular frameworks in order to address these issues. The use of polysulfobetaine (PSB), a zwitterionic polymer, is suggested in this work as a viable option for next-generation PEMs because of its capacity to form hydrophilic proton-conducting channels while preserving structural integrity. We used Density Functional Theory (DFT) simulations to study the fundamental interactions between a hydronium ion (H_3O^+) and a polysulfobetaine monomer in an explicit water solvent environment at the atomistic scale. According to the study of the DFT-optimized structure, the hydronium ion and the negatively charged sulfonate group of the betaine unit exhibit strong electrostatic interaction. Significant charge transfer and polarization upon complexation are confirmed by Mulliken charge distribution and bond length studies. The advantageous binding locations for the proton carrier are graphically represented by molecular electrostatic potential (MEP) maps. Additionally, analysis of the HOMO-LUMO orbitals and their energy gap provides insight into the system's electronic structure stability and reactivity. These findings provide fundamental quantum-chemical evidence that the molecular structure of polysulfobetaine can efficiently coordinate and stabilize hydronium ions, an essential step for promoting proton-hopping (Grotthuss) mechanisms and enhancing membrane performance in general.

Keywords: polysulfobetaine, hydronium ion, proton exchange membrane, density functional theory, quantum chemical properties