



Теоретический обзор переноса протонов в композитных мембранах MOF-5/полимер/глубокоэвтектический растворитель: взаимосвязь структуры и свойств

А.А.Темирбаева*¹ , А.Кырыкбаева² , Г. Кабдрахимова¹

¹ *Институт физико-технических наук Евразийский Национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан*

² *Факультет математики, физики и информатики Казахский Национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан*

E-mail: assem.zkgmu@gmail.com, asemkyrykbaeva@gmail.com, gaukharkd@gmail.com

Аннотация. Протонно-обменные мембраны (РЕМ) являются ключевым компонентом топливных элементов, однако их эффективность ограничивается снижением протонной проводимости в условиях низкой влажности и повышенных температур. В настоящем обзорно-теоретическом исследовании проанализированы современные данные о переносе протонов в композитных системах MOF-5/полимер/глубокоэвтектический растворитель (DES) с акцентом на результаты, полученные методами теории функционала плотности (DFT) и молекулярной динамики (MD). Показано, что совместная интеграция MOF-структур, полимерных матриц и DES способствует формированию взаимосвязанных сетей водородных связей, перераспределению электронной плотности и снижению энергетических барьеров миграции протонов. Согласно опубликованным данным, нанопористая структура MOF-5 способствует формированию направленных путей переноса протонов, тогда как DES-домены поддерживают стабильность протонпроводящих путей в условиях ограниченной гидратации. Анализ литературы показывает, что протонная проводимость в системах MOF–полимер–DES определяется кооперативным взаимодействием межфазных эффектов, динамики водородных связей и пространственного ограничения внутри пористых структур. Проведённый анализ литературных данных позволяет сформировать современное представление о механизмах многоканального переноса протонов и могут служить основой для рационального проектирования РЕМ нового поколения с повышенной термической стабильностью и устойчивостью к дегидратации.

Ключевые слова: теория функционала плотности, диоксид циркония, электронная структура, ионная проводимость, энергия миграции.

Поступила 25.05.2026. После доработки 26.05.2026. Принята к печати 31.05.2026. Доступно онлайн 30.06.2026.

*автор для корреспонденции

1. Введение

Разработка высокоэффективных протонно-обменных мембран остаётся одной из ключевых задач водородной энергетики и технологий PEMFC. Водород, особенно производимый из возобновляемых ресурсов, широко признан ключевым компонентом в достижении целей декарбонизации и смягчении последствий изменения климата. Среди водородных технологий наибольший интерес представляют PEMFC благодаря высокой энергоэффективности, низкой рабочей температуре и экологичности [1–5].

Несмотря на эти преимущества, широкая коммерциализация топливных элементов с протонно-обменной мембраной (PEMFC) значительно затруднена ограничениями, связанными с протонно-обменными мембранами (PEM), включая недостаточную протонную проводимость в условиях низкой влажности, термическую нестабильность при повышенных температурах и высокую стоимость материалов. Mauritz et al. отмечали, что мембраны на основе перфторсульфоновой кислоты, включая Nafion, характеризуются высокой протонной проводимостью в гидратированном состоянии. Однако при пониженной влажности и повышенных температурах эффективность таких мембран существенно снижается вследствие нарушения непрерывных водосодержащих каналов, обеспечивающих перенос протонов. Кроме того, ограниченная термическая стабильность и высокая зависимость от гидратации существенно усложняют эксплуатацию подобных мембран в реальных условиях работы PEMFC [6].

Последние достижения в материаловедении подчеркнули потенциал композитных мембран, включающих металлоорганические каркасы (MOF), полимеры и ионные или глубокие эвтектические растворители (DES), как многообещающую стратегию для преодоления этих проблем. MOF, в частности MOF-5, обладают большой площадью поверхности, регулируемой структурой пор и способностью вмещать функциональные группы, что делает их привлекательными кандидатами для облегчения переноса протонов. В то же время полимерные матрицы обеспечивают механическую стабильность и технологичность, а системы DES, такие как хлорид-холина:мочевина (ChCl: мочевина), создают обширные сети водородных связей, которые способствуют проводимости протонов [7–8].

Несмотря на быстро растущий интерес к протонпроводящим мембранам на основе MOF, ряд фундаментальных научных вопросов остаются нерешёнными. Существующие исследования преимущественно сосредоточены либо на изолированных структурах MOF, либо на полимерных матрицах, либо на системах, содержащих DES, по отдельности, в то время как кооперативное поведение переноса протонов, возникающее при их одновременной интеграции, остаётся недостаточно изученным.

Таким образом, целью настоящего обзора является анализ опубликованных экспериментальных и вычислительных исследований, посвящённых переносу протонов в композитных мембранах MOF-5/полимер/DES, с особым акцентом на результаты, полученные методами теории функционала плотности (DFT) и молекулярной динамики (MD) [9–13].

Анализ литературных данных показывает, что перенос протонов в системах MOF–полимер–DES определяется сложным взаимодействием между перераспределением электронной плотности, динамикой водородных связей и эффектами пространственного ограничения внутри наноканалов MOF. Согласно опубликованным исследованиям, подобные многокомпонентные композитные системы способны формировать адаптивные пути переноса протонов, менее чувствительные к дегидратации по сравнению с традиционными гидратированными PEM-мембранами.

Таким образом, представленный обзор позволяет обобщить современные представления о механизмах переноса протонов в гибридных мембранных системах MOF–полимер–DES и определить перспективные направления дальнейшего рационального проектирования протонно-обменных мембран нового поколения с улучшенной проводимостью, термической стабильностью и эксплуатационной устойчивостью [14–16].

1.1. Современное состояние исследований протонно-обменных мембран

В последние десятилетия значительное внимание уделяется разработке высокоэффективных протонно-обменных мембран (PEM) для топливных элементов нового поколения. Согласно Smith, et al., традиционные мембраны на основе перфторсульфоновой кислоты, включая Nafion, длительное время рассматривались как промышленный стандарт благодаря высокой протонной проводимости и удовлетворительной химической стабильности [17]. Однако высокая зависимость таких мембран от гидратации, снижение проводимости при повышенных температурах и высокая стоимость существенно ограничивают их практическое применение.

В связи с этим значительное количество исследований было направлено на разработку альтернативных протонпроводящих систем, включая сульфированные ароматические полимеры, неорганически-органические

гибридные мембраны, композиты с оксидными наполнителями, а также мембраны на основе ионных жидкостей и металлоорганических каркасов (MOF) [18-20].

Kreuer et al. отмечали, что одним из ключевых направлений развития PEM является создание материалов, способных поддерживать эффективный перенос протонов в условиях низкой влажности и повышенных температур [21]. В связи с этим особый интерес вызывают гибридные системы, содержащие MOF-структуры, обладающие высокой пористостью, регулируемой морфологией и возможностью формирования направленных транспортных каналов.

Одновременно Zhang и Dai сообщали, что глубокие эвтектические растворители (DES) способны формировать динамические сети водородных связей, поддерживающие перенос протонов даже при ограниченном содержании воды [20]. Благодаря высокой ионной подвижности, низкой летучести и термической стабильности DES рассматриваются как перспективная альтернатива традиционным гидратированным системам переноса протонов.

1.2. Проблемы, возникающие в протонно-обменных мембранах

Протонно-обменные мембраны (PEM) являются ключевым функциональным компонентом топливных элементов с протонно-обменной мембраной (PEM), определяющим перенос протонов, электрохимическую эффективность и долговременную долговечность. Несмотря на значительный прогресс в разработке мембранных материалов, ряд фундаментальных проблем продолжает ограничивать их практическое применение, особенно в условиях низкой влажности и высоких температур [21].

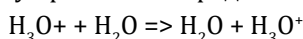
Протонная проводимость в обычных протонно-обменных мембранах сильно зависит от содержания воды. Транспорт протонов обычно происходит по двум основным механизмам: транспортному механизму, при котором протоны переносятся в виде гидратированных частиц (например, H₃O⁺), и механизму Гроттуса, включающему перескок протонов вдоль сетей водородных связей [22].

Протонную проводимость можно описать следующим образом:

$$\sigma = \frac{F^2 cD}{RT} \tag{1}$$

где σ — протонная проводимость, F — постоянная Фарадея, c — концентрация носителей заряда, D — коэффициент диффузии, R — газовая постоянная, а T — температура.

В условиях достаточного увлажнения разветвленные сети водородных связей способствуют эффективному переносу протонов посредством структурной диффузии:



Однако в условиях низкой влажности или повышенной температуры нарушение водородных связей приводит к значительному снижению подвижности протонов, что ограничивает эффективность мембраны.

Механизмы переноса протонов в протонно-обменных мембранах схематически показаны на рисунке 1.

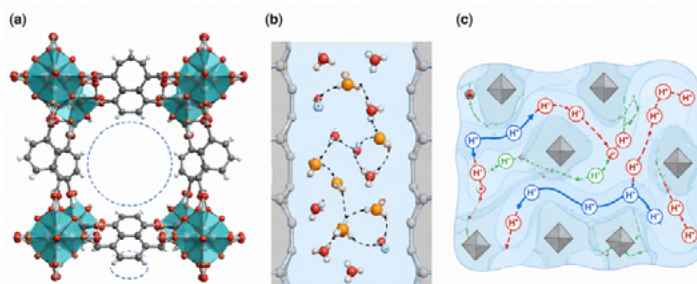


Рисунок 1. Концептуальная схема структуры MOF-5 и механизмов протонного транспорта в гибридных протонно-обменных мембранах на основе металлоорганических каркасов. (а) Схематическое представление пористой структуры MOF-5. Показаны металлические узлы Zn₄O, органические линкеры BDC (1,4-бензолдикарбоксилат), внутренние полости диаметром порядка 11–15 Å и окна между порами размером около 7–8 Å; (б) Схема инкапсуляции протонпроводящих компонентов (молекул воды, фосфорной кислоты

или глубоких эвтектических растворителей) в порах MOF с образованием непрерывной сети водородных связей, обеспечивающей перенос протонов; (с) Основные механизмы переноса протонов в гибридных мембранах MOF–полимер–DES: механизм Гроттуса (эстафетный перенос протонов по сети водородных связей), транспортный (vehicular) механизм и межфазный перенос на границе раздела MOF и полимерной матрицы.

Источник: составлено авторами на основе Kreuer et al. [21]

Несмотря на существенный прогресс в разработке протонно-обменных мембран, прогнозирование их транспортных характеристик остаётся сложной задачей вследствие многофакторного влияния структуры, гидратации и межфазных взаимодействий. Для исследования механизмов переноса протонов на различных масштабах широко применяются методы теории функционала плотности (DFT) и молекулярной динамики (MD), обеспечивающие молекулярное понимание взаимосвязи структуры и свойств мембранных материалов.

В таблице 1 представлено сравнение современных протонно-обменных мембран, описанных в литературе. В число выбранных систем входят традиционные полимерные мембраны, неорганические-органические композиты, а также перспективные материалы на основе MOF и DES, с указанием их протонной проводимости, структурных особенностей и основных ограничений.

Таблица 1. Сравнение усовершенствованных протонно-обменных мембран и композитных систем.

| | Мембранная Система | Метод | Протонная Проводимость (С/ см) | Ключевые Параметры | Ограничения | Литература |
|---|--|-----------------------|----------------------------------|---|---|------------|
| 1 | Nafion | Экспериментальный | $\sim 10^{-1}$ (гидратированный) | Высокий проводимость, коммерческий стандарт | Снижение проводимости при повышенных температурах | [2,3,6] |
| 2 | Сульфированный полиэфиркетон (SPEEK) | Экспериментальный | $10^{-3}-10^{-2}$ | Низкая стоимость, хороший стабильность | Ниже проводимость чем у Nafion | [4,33] |
| 3 | Nafion / SiO ₂ композитный | Экспериментальный | $\sim 10^{-2}$ | Повышенная способность удержания влаги | Наполнитель агломерация | [35] |
| 4 | Nafion / TiO ₂ | Экспериментальный | $\sim 10^{-2}$ | Повышенная термическая стабильность | Межфазная граница сопротивление | [35,36] |
| 5 | Nafion / графен оксид (ГО) | Экспериментальный | $10^{-2}-10^{-1}$ | Улучшена механическая сила | Неравномерная дисперсия | [35,43] |
| 6 | MOF-5/ Полимер | DFT + MD | $\sim 10^{-3}$ | Большая площадь поверхности, пористая структура | Недостаточная межфазная совместимость | [7-10,12] |
| 7 | Полимер / DES (хлорид холина:мочевина) | MD +Экспериментальный | $10^{-3}-10^{-2}$ | Сильная водородная связь сеть | Вязкость эффекты | [16-20] |

| | | | | | | |
|----|---|------------------------|-------------------|--|------------------------------------|------------|
| 8 | Полимер /DES + MOF | DFT + MD | $\sim 10^{-2}$ | множественные пути переноса | Сложный структура контроль | [16-20,31] |
| 9 | Композит Nafion / MOF | Экспериментальный | $10^{-2}-10^{-1}$ | Улучшено проводимость и удержание | Расходы и синтез сложность | [31,35] |
| 10 | Композит полимер /углеродные нанотрубки | Экспериментальный | $\sim 10^{-2}$ | механическое усиление | Ограниченный протон транспорт роль | [43] |
| 11 | Гибридный органический – неорганический PEM | MD + Экспериментальный | 10^{-2} | Настраиваемая структура | Стабильность проблемы | [36,43] |
| 12 | Полимерный /функционализированный MOF | DFT + MD | $\sim 10^{-2}$ | повышенная вероятность протонного переноса | Сложный синтез | [7-13] |
| 13 | Полимер /DES (гидратированный) | MD | $\sim 10^{-1}$ | Гроттус + транспортное средство транспорт | зависимость от содержания воды | [21-24,16] |

Как показано в таблице 1, традиционные протонно-обменные мембраны, такие как Nafion, демонстрируют высокую протонную проводимость в условиях полного увлажнения благодаря образованию непрерывных каналов переноса протонов, опосредованных водой. Однако их перенос протонов сильно зависит от удержания воды, что приводит к значительным потерям проводимости при повышенных температурах и низкой влажности. Это ограничение подчеркивает внутреннюю зависимость классических систем протонно-обменных мембран от механизмов подвижности протонов, опосредованных гидратацией.

Напротив, гибридные мембранные системы, содержащие неорганические наполнители, MOF или глубокие эвтектические растворители, демонстрируют улучшенную структурную и транспортную стабильность в условиях пониженной гидратации. Включение структур MOF создает ограниченные наноканалы, которые могут пространственно направлять пути миграции протонов, в то время как домены глубоких эвтектических растворителей способствуют формированию динамически перестраиваемых сетей водородных связей. Эти комбинированные эффекты уменьшают случайность диффузии протонов и способствуют к более непрерывным путям переноса протонов.

Сравнительный анализ, представленный в таблице 1, дополнительно подтверждает, что протонная проводимость в современных композитных мембранах определяется не только собственной проводимостью отдельных компонентов, но и межфазной совместимостью между частицами MOF, полимерными цепями и протонпроводящими жидкими доменами. Системы с плохой межфазной интеграцией часто страдают от разрывов переноса и повышенного межфазного сопротивления, даже при наличии высокопроводящих компонентов.

Примечательно, что мембраны, объединяющие как каркасы MOF, так и фазы DES, демонстрируют переход от преимущественно контролируемого гидратацией транспорта к многоканальному поведению протонной проводимости, включающему прыжки Гроттуса, диффузию через транспортные средства и миграцию протонов, опосредованную ограничением. Это наблюдение указывает на то, что рациональный контроль над структурной организацией на наноразмерном уровне может быть более важным, чем простое увеличение поглощения воды или концентрации кислоты в конструкции протонно-обменных мембран следующего поколения [23-27].

Для более глубокого понимания механизмов переноса протонов на молекулярном уровне были опубликованы различные атомистические исследования, основанные на теории функционала плотности (DFT) и моделировании молекулярной динамики (MD). Сводная таблица репрезентативных вычислительных исследований протонпроводящих мембранных систем представлена в таблице 2.

Таблица 2. Сводка результатов атомистических исследований (DFT и MD) протонпроводящих мембранных систем.

| Система | Метод | Ключевые Параметры | Основные Результаты | Релевантность к PEM | Литература |
|---|------------------------------------|---|---|---------------------------------------|---------------|
| Nafion (гидратированный) | MD | T = 300–400 К, вода кластеры | Транспорт протонов посредством механизма Гроттуса + транспортных механизмов | Бенчмарк система | [21–24] |
| мембрана SPEEK | MD | Степень из сульфирования | Подвижность протонов зависит от уровня гидратации. | Альтернатива к Nafion | [4,33] |
| Полимер /DES, (хлорид холина: мочевины) | MD | водородная связь сеть, вязкость | Улучшенная передача протонов через сеть DES | Уменьшенная вода зависимость | [16– 20] |
| MOF-5 | DFT | Электронная структура, пора размер | Низкий внутренний протон проводимости | Требует функционализации | [7–10] |
| Функционализированный MOF-5 | DFT | Связывание энергии, заряд распределение | Улучшенное средство к протонам за счет функциональных групп. | Улучшает транспорт пути | [12–15] |
| MOF-5 + полимер | MD | Интерфейс взаимодействия | Ограниченный транспорт из-за межфазного сопротивления | Потребности совместимости оптимизация | [31, 36] |
| MOF-5 + DES | DFT + MD | Водород соединение, заряд плотность | DES образует протонпроводящие мостики | Ключ инновации направление | [16-20, 7-10] |
| Композитный PEM (MOF + полимер + DES) | DFT + MD + Экспериментальный метод | Полная система | Синергетический протон транспорт | Рассматриваемая в литературе система | [45–52] |

Сравнительный анализ опубликованных DFT- и MD-исследований показывает, что перенос протонов в композитных системах PEM не может быть адекватно описан в рамках одномасштабного теоретического подхода. Согласно данным литературы, протонная проводимость в подобных системах определяется совокупностью электронных, молекулярных и мезомасштабных процессов, совместно формирующих непрерывные пути миграции протонов.

Согласно опубликованным DFT-исследованиям, электронная структура систем MOF–полимер–DES играет ключевую роль в формировании протонпроводящих путей. Ряд авторов отмечают, что включение компонентов DES способствует перераспределению электронной плотности и усилению донорно-акцепторных взаимодействий, что может снижать энергетические барьеры переноса протонов и повышать стабильность водородно-связанных сетей [28-30].

Jiang et al. сообщили, что методы молекулярной динамики позволяют исследовать динамическую перестройку сетей водородных связей и их влияние на непрерывность путей переноса протонов в композитных мембранах [31]. Согласно опубликованным исследованиям, системы, содержащие DES-домены, способны поддерживать более стабильные протонпроводящие каналы в условиях пониженной влажности по сравнению с традиционными гидратированными PEM-системами.

Xu et al. отмечали, что наличие ограниченных нанопространств внутри структур MOF может существенно изменять характер диффузии протонов по сравнению с традиционными гидратированными полимерными мембранами. Согласно их исследованиям, пространственное ограничение внутри наноканалов MOF способствует более направленной миграции протонов и повышению непрерывности транспортных путей [32-35].

Li et al. отмечали, что современные подходы к атомистическому моделированию протонного транспорта всё ещё имеют ряд ограничений [36]. В частности, классические MD-модели не всегда способны корректно описывать процессы разрыва и образования связей, характерные для механизма переноса протонов по Гроттусу, тогда как традиционные DFT-расчёты остаются вычислительно ограниченными при исследовании крупных многокомпонентных мембранных систем. Следовательно, интеграция многомасштабных подходов, включая реактивные силовые поля, ab initio молекулярную динамику и моделирование с использованием машинного обучения, может представлять собой критически важное направление для будущих исследований в области моделирования PEM.

Согласно опубликованным DFT- и MD-исследованиям, эффективный перенос протонов в мембранах MOF-полимер-DES определяется не одним доминирующим механизмом, а кооперативным взаимодействием между перераспределением электронного заряда, динамическими сетями водородных связей и эффектами наноразмерного ограничения [37-40]. Ряд авторов отмечают, что именно многоканальный характер переноса протонов является одним из ключевых преимуществ гибридных композитных PEM-систем по сравнению с традиционными гидратированными мембранами.

1.3. Общие сведения о композитных мембранах MOF-полимер-DES

Разработка протонно-обменных мембран следующего поколения все больше фокусируется на гибридных системах, сочетающих неорганические каркасы, полимерные матрицы и функциональные растворители для преодоления присущих традиционным протонно-обменным мембранам ограничений. В частности, композитные мембраны на основе металлоорганических каркасов (MOF), полимеров и глубоких эвтектических растворителей (DES) стали перспективной платформой для достижения повышенной протонной проводимости, структурной стабильности и снижения зависимости от гидратации.

Металлоорганические каркасы (MOF) — это кристаллические пористые материалы, состоящие из металлических кластеров, соединенных органическими линкерами, обладающие большой площадью поверхности, регулируемой структурой пор и четко определенными наноканалами. Среди них MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$) относится к наиболее изученным металлоорганическим каркасам и характеризуется кубической структурой содержащая внутренние полости диаметром порядка 11–15 Å, соединённые окнами размером около 7–8 Å. Высокая пористость обеспечивает возможность размещения молекул-гостей и формирования транспортных каналов. Вместе с тем существенным ограничением MOF-5 является сравнительно низкая гидротермическая стабильность, что требует его функционализации или интеграции в состав композитных мембран. Эти структурные особенности позволяют удерживать молекулы-гости, такие как вода или ионные частицы, что может облегчить перенос протонов через наноразмерные каналы. Однако чистый MOF-5 обладает ограниченной собственной протонной проводимостью, что требует функционализации или интеграции с другими компонентами для создания эффективных путей переноса [41-45].

Полимерные матрицы играют решающую роль в композитных системах на основе полимерных электролитов, обеспечивая механическую целостность, гибкость и технологичность. Сульфированные полимеры, такие как сульфированный поли(эфир-эфир-кетон) (SPEEK) или сульфированные полисульфон (SPSU) вводит кислые функциональные группы ($-SO_3H$), которые действуют как протонпроводящие участки. Эти группы обеспечивают диссоциацию протонов и способствуют образованию гидрофильных доменов внутри мембраны. Тем не менее, мембраны, состоящие исключительно из полимерной матрицы, остаются сильно зависимыми от содержания воды и их характеристики ухудшаются в условиях низкой влажности, как обсуждалось в разделе 1.1.

Для преодоления этого ограничения значительное внимание привлекли глубокие эвтектические растворители (ГЭР), в частности хлорид холина:мочевина (ChCl:мочевина), в качестве протонпроводящих сред. Системы DES образуются за счет прочных водородных связей между донором и акцептором водородной связи, в результате

чего образуется жидкость с уникальными физико-химическими свойствами, включая низкую летучесть, высокую ионную проводимость и термическую стабильность. В приложениях с протонно-обменными мембранами (PEM) DES могут создавать разветвленные сети водородных связей, которые поддерживают перенос протонов как по транспортному механизму, так и по механизму Гроттуса, даже в отсутствие воды в объеме.

Сочетание MOF, полимеров и DES приводит к синергетической системе, в которой каждый компонент выполняет взаимодополняющую роль. Наноканалы MOF обеспечивают ограниченные пути для миграции протонов, полимерная матрица обеспечивает структурную когезию и механическую прочность, а домены DES способствуют динамической проводимости протонов через сети водородных связей. Важно отметить, что присутствие DES внутри пор MOF и полимерных интерфейсов позволяет формировать непрерывные транспортные пути, менее чувствительные к эффектам дегидратации [46,47].

Структурная организация и пути переноса протонов в таких композитных системах схематически показаны на рисунке 2.

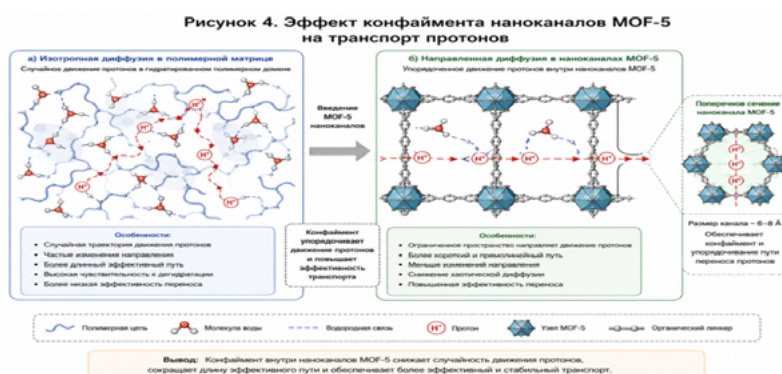


Рисунок 2. Схематическое представление путей переноса протонов в композитных мембранах MOF-5/полимер/DES. Источник: составлено авторами на основе [38-45].

Как показано на рисунке 2, перенос протонов в композитной мембране происходит по множеству взаимосвязанных путей. Сеть водородных связей, образованная DES и остаточными молекулами воды, обеспечивает быстрое перемещение протонов, в то время как сульфокислотные группы полимера обеспечивают дополнительные источники протонов. Одновременно наноканалы MOF действуют как ограниченные каналы, которые направляют движение протонов и усиливают направленный транспорт. Этот многоканальный механизм транспорта представляет собой значительное преимущество по сравнению с традиционными системами PEM, где протонная проводимость в основном ограничена гидратированными полимерными доменами.

Несмотря на эти многообещающие характеристики, в оптимизации композитных мембран MOF–полимер–DES остается ряд проблем. К ним относятся достижение равномерного распределения частиц MOF в полимерной матрице, минимизация межфазного сопротивления и контроль распределения DES в структуре композита. Кроме того, сложное взаимодействие структурных, химических и динамических факторов требует детального понимания механизмов переноса протонов в различных масштабах.

В этом контексте методы атомистического моделирования, включая теорию функционала плотности (DFT) и моделирование молекулярной динамики (MD), предоставляют мощные инструменты для исследования взаимодействий между MOF, полимерами и DES на молекулярном уровне. Эти подходы позволяют идентифицировать пути переноса протонов, оценивать энергетические барьеры и устанавливать взаимосвязи структуры и свойств, что имеет важное значение для рационального проектирования высокоэффективных материалов PEM [48-50].

2. Атомистическое моделирование протонного переноса в системах MOF- полимер-DES

Для исследования механизмов переноса протонов в композитных мембранах MOF–полимер–DES в опубликованных работах широко применяются многомасштабные подходы, объединяющие методы теории функционала плотности (DFT) и молекулярной динамики (MD). Эти вычислительные методы позволяют анализировать как электронные взаимодействия, так и динамическое структурное поведение, определяющее подвижность протонов в гибридных мембранных системах [51].

Согласно литературным данным, методы DFT, основанные на гибридных обменно-корреляционных функционалах, таких как B3LYP, активно используются для исследования перераспределения заряда, сродства к протону и межмолекулярных взаимодействий в системах, содержащих MOF-5 и глубокие эвтектические растворители [52-54]. В ряде исследований особое внимание уделялось взаимодействию между каркасами MOF-5, компонентами DES и функциональными группами полимерной матрицы.

Электронная структура системы описывается в рамках теории Кона-Шэма:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \tag{2}$$

где $V_{\text{eff}}(r)$ представляет собой эффективный потенциал, включающий электрон-электронные взаимодействия, а ψ_i и ϵ_i — орбитали и энергии Кона-Шэма соответственно.

В опубликованных DFT-исследованиях для учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий в системах MOF-DES часто используются гибридные функционалы с дисперсионными поправками Grimme D3, позволяющие более корректно описывать межмолекулярные взаимодействия и водородные связи [55-57].

Энергия взаимодействия между компонентами рассчитывалась следующим образом:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{MOF}} + E_{\text{DES}} + E_{\text{полимер}})$$

Отрицательные значения E_{int} указывают на благоприятные взаимодействия и стабильное образование композита.

Исследования, основанные на теории функционала плотности (DFT), позволяют получить представление о: сродстве к протонам

- распределении электронной плотности и локализации заряда
- образовании водородных связей
- изменениях электронной структуры при включении компонентов DES

Эти факторы имеют решающее значение для понимания путей переноса протонов на атомном уровне [57].

Опубликованные MD-исследования протонпроводящих мембран позволяют анализировать динамическое поведение систем MOF-полимер-DES в условиях различной температуры и степени гидратации. В большинстве работ для моделирования подобных композитных систем используются классические силовые поля, включая OPLS-AA, CHARMM и их модифицированные версии, позволяющие исследовать крупномасштабные структуры на длительных временных интервалах [58].

В литературе коэффициент диффузии протонов был определен с использованием соотношения Эйнштейна:

$$D = \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \tag{3}$$

где $\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$ — среднеквадратичное смещение (MSD) протонных частиц.

Согласно опубликованным исследованиям, температурно-зависимое MD-моделирование позволяет оценивать влияние тепловых флуктуаций на подвижность протонов и стабильность сетей водородных связей внутри композитной мембраны. Связь между коэффициентом диффузии и протонной проводимостью часто описывается уравнением Нернста-Эйнштейна:

$$\sigma = \frac{nq^2 D}{k_B T} \tag{4}$$

где n — плотность числа носителей заряда, q — заряд протона, а k_B — постоянная Больцмана.

Следует подчеркнуть, что уравнение Нернста-Эйнштейна строго применимо для систем с невзаимодействующими носителями заряда. В реальных протонпроводящих мембранах перенос протонов часто сопровождается коррелированными процессами миграции и коллективной перестройкой сетей водородных связей, вследствие чего расчётные значения проводимости могут отличаться от экспериментальных.

Анализ опубликованных MD-исследований показывает, что моделирование молекулярной динамики предоставляет важную информацию о:

- формировании и перестройке сетей водородных связей
- динамике переноса протонов
- влиянии пространственного ограничения внутри пор MOF
- структурной организации DES-доменов
- температурной зависимости транспортных свойств

Marx et al. отмечали, что совместное применение методов теории функционала плотности (DFT) и молекулярной динамики (MD) позволяет более полно описывать взаимосвязь между электронной структурой, динамикой водородных связей и механизмами переноса протонов в композитных мембранных системах [59]. Согласно опубликованным исследованиям, интеграция DFT- и MD-подходов является эффективным инструментом для анализа многомасштабных процессов протонного транспорта в гибридных PEM-материалах. Следует отметить, что широко используемый функционал B3LYP не всегда обеспечивает корректное описание дисперсионных взаимодействий и водородных связей в пористых системах MOF. По этой причине в современных исследованиях всё чаще используются функционалы с дисперсионными поправками (например, B3LYP-D3, ω B97X-D и M06-2X). Кроме того, классическая молекулярная динамика не позволяет непосредственно моделировать процессы разрыва и образования химических связей, лежащие в основе механизма Гроттуса [59-60].

На молекулярном уровне плотность и связность сетей водородных связей определяют непрерывность путей миграции протонов. Системы, содержащие динамически перестраиваемые домены DES, по-видимому, поддерживают более стабильные транспортные каналы в условиях пониженной гидратации по сравнению с обычными водозависимыми системами PEM.

На более крупных структурных масштабах пространственное расположение частиц MOF внутри полимерной матрицы влияет на степень локализации и доступность взаимосвязанных наноканалов. Равномерно распределенные домены MOF могут способствовать более непрерывному переносу протонов, тогда как агрегированные области могут создавать локальное сопротивление переносу и нарушать связность путей.

Эти наблюдения показывают, что протонную проводимость в гибридных композитных мембранах нельзя оптимизировать с помощью одного параметра. Вместо этого, для эффективного проектирования мембран требуется одновременный контроль над наноразмерной морфологией, межфазной совместимостью, динамикой водородных связей и организацией протонпроводящих доменов.

Схема многомасштабного моделирования представлена на рисунке 3.

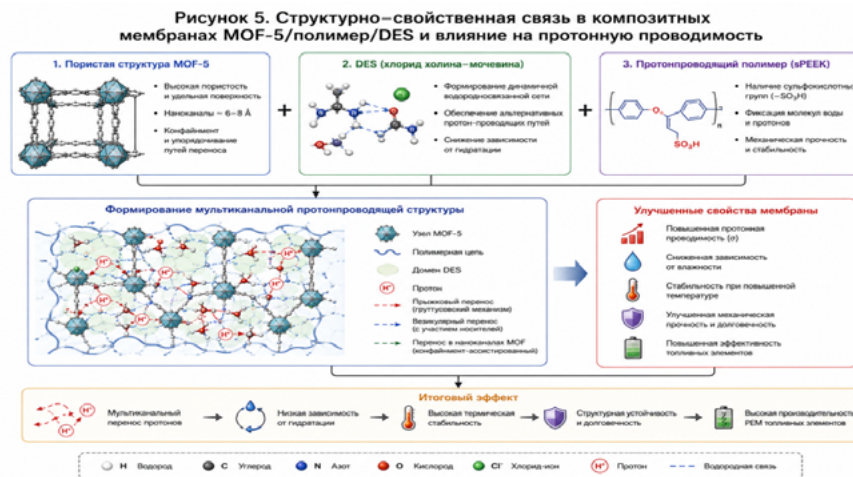


Рисунок 3. Многомасштабный подход к моделированию, интегрирующий расчёты методом теории функционала плотности (DFT) и молекулярной динамики (MD), для исследования переноса протонов в композитных мембранах MOF-полимер-DES. Источник: адаптировано авторами на основе опубликованных подходов многомасштабного моделирования [45–49, 53–55].

Интеграция этих вычислительных методов позволяет:

- идентифицировать доминирующие пути переноса протонов
- оценивать энергетические барьеры переноса протонов
- устанавливать корреляции между структурой и протонной проводимостью

Такой подход имеет ключевое значение для рационального проектирования усовершенствованных протонно-обменных мембран с улучшенными характеристиками в практических условиях эксплуатации

3. Обсуждение, перспективы

В отличие от традиционных гидратированных PEM-систем, перенос протонов в композитных мембранах MOF-полимер-DES определяется не одним доминирующим механизмом, а совокупностью взаимосвязанных процессов, происходящих на различных структурных уровнях. Наличие DES-доменов способствует формированию динамических сетей водородных связей, тогда как наноканалы MOF-5 создают пространственно ограниченные пути миграции протонов. Подобная многоканальная организация транспорта может снижать зависимость протонной проводимости от степени гидратации и обеспечивать более стабильную работу мембраны при повышенных температурах. В совокупности это указывает на перспективность гибридных систем MOF-полимер-DES как платформы для разработки PEM нового поколения. Несмотря на многообещающие транспортные характеристики, предсказанные для композитных мембран MOF-полимер-DES, ряд факторов может ограничивать прямое применение настоящих теоретических результатов к реальным мембранным системам. В частности, атомистические моделирования обычно проводятся в идеализированных структурных условиях и могут не в полной мере учитывать дефекты, локальные неоднородности, частичную закупорку пор или долговременные структурные перестройки, происходящие в экспериментально изготовленных мембранах.

Кроме того, на перенос протонов в реалистичных средах протонно-обменных мембран влияют многочисленные взаимосвязанные явления, включая локальные флуктуации гидратации, механическое напряжение, электрохимическую деграцию и динамическую реструктуризацию межфазной границы. Эти эффекты по-прежнему трудно точно воспроизвести в рамках традиционных классических моделей молекулярной динамики, и они могут приводить к расхождениям между моделируемыми и экспериментально наблюдаемыми транспортными свойствами.

Еще одно важное ограничение связано с упрощенным представлением событий переноса протонов в неактивных моделях молекулярной динамики. Хотя динамику водородных связей и пути диффузии протонов можно оценить косвенно, явные процессы разрыва и образования связей, связанные с истинными механизмами переноса Гроттуса, требуют более сложных вычислительных подходов, таких как реактивные силовые поля или молекулярная динамика *ab initio*.

Таким образом, опубликованные литературные данные следует рассматривать прежде всего, как теоретическую и механистическую основу для понимания процессов переноса протонов в композитных мембранах MOF-полимер-DES, а не как прямые количественные прогнозы характеристик реальных мембранных систем. Тем не менее, анализ современных DFT- и MD-исследований позволяет выявить ключевые факторы, влияющие на протонную проводимость, динамику водородных связей и межфазные взаимодействия. В совокупности эти данные формируют важную научную основу для дальнейшего рационального проектирования и экспериментальной оптимизации протонпроводящих композитных мембран нового поколения.

В перспективе разработка протонно-обменных мембран следующего поколения, вероятно, выиграет от более интегрированного и основанного на данных подхода. Сочетание вычислительного моделирования, экспериментальной характеристики и методов машинного обучения открывает новые возможности для ускорения открытия и оптимизации материалов. В частности, высокопроизводительный скрининг структур MOF, химического состава полимеров и составов DES может привести к выявлению оптимальных комбинаций с повышенной протонной проводимостью и стабильностью.

Следует также отметить, что концепция многоканального переноса протонов, продемонстрированная в данном исследовании, может быть распространена на другие классы материалов, включая ковалентные органические каркасы (COF), гибридные ионные системы и биоинспирированные мембраны. Путем целенаправленного регулирования взаимодействия между компонентами и контроля их пространственной организации можно создавать системы с высокоэффективными и надежными транспортными свойствами.

Дополнительные перспективы связаны с использованием методов многомасштабного моделирования, машинного обучения и искусственного интеллекта для прогнозирования взаимосвязи структуры и свойств перспективных PEM-материалов. Ряд авторов отмечают, что сочетание DFT, молекулярной динамики и *data-driven* подходов может существенно ускорить рациональное проектирование мембран нового поколения с улучшенной протонной проводимостью, термической стабильностью и долговечностью.

В долгосрочной перспективе подобные гибридные мембранные системы могут найти применение в высокоэффективных водородных энергетических технологиях, включая PEM-топливные элементы, водородные сенсоры и электрохимические устройства хранения энергии.

4. Выводы

В настоящем обзорно-теоретическом исследовании авторы пришли к следующим выводам:

Анализ литературы показывает, что интеграция MOF-5, полимерной матрицы и DES способствует формированию многоканальных путей переноса протонов.

DES обеспечивают устойчивые сети водородных связей и снижают зависимость проводимости от степени гидратации.

MOF-5 создаёт направленные наноканалы переноса, однако требует модификации вследствие ограниченной гидротермической стабильности.

Наиболее перспективными вычислительными инструментами являются DFT с дисперсионными поправками и многомасштабное MD-моделирование.

Для практического применения необходимы дальнейшие экспериментальные исследования, направленные на оптимизацию состава MOF-полимер-DES и повышение долговременной стабильности мембран.

В будущих исследованиях следует сосредоточиться на интеграции реактивной молекулярной динамики, моделирования переноса протонов методом *ab initio* и подходов к проектированию материалов с использованием машинного обучения, чтобы добиться более точного моделирования явлений переноса протонов в реалистичных условиях эксплуатации.

В совокупности полученные результаты подтверждают мнение о том, что композитные мембраны MOF - полимер - DES представляют собой перспективную платформу для разработки протонно-обменных мембран с пониженной зависимостью от гидратации и улучшенной транспортной стабильностью

Благодарности

Авторы выражают благодарность за поддержку исследования, выполненного в рамках проекта AP26100243 «Проектирование и разработка протоннообменных мембран на основе композитов металлоорганический каркас – полимер с глубокими эвтектическими растворителями: комбинированное вычислительное и экспериментальное исследование» (2025–2027 гг.), финансируемым Министерством высшего образования и науки РК.

Вклад авторов

А.А. Темирбаева внесла основной вклад в разработку концепции исследования, поиск и анализ научной литературы, интерпретацию данных, подготовку и написание рукописи.

А.Кырыкбаева участвовала в сборе и систематизации литературных источников, анализе и обсуждении результатов исследования, а также в подготовке отдельных разделов статьи.

Г. Кабдрахимова принимала участие в анализе и интерпретации данных, критическом пересмотре содержания рукописи, редактировании текста и подготовке окончательной версии статьи.

Все авторы внесли существенный интеллектуальный вклад в выполнение работы, ознакомились и одобрили окончательный вариант статьи и несут ответственность за ее содержание.

Заявление об использовании генеративного ИИ и технологий, использующих ИИ, в процессе подготовки рукописи

В процессе подготовки данной работы авторы использовали ChatGPT (OpenAI) для лингвистического редактирования текста, улучшения стилистики изложения материала, проверки грамматической корректности и совершенствования структуры рукописи. После использования данного инструмента авторы тщательно проверили, отредактировали и верифицировали содержание статьи, а также несут полную ответственность за достоверность представленных данных, интерпретацию результатов и содержание опубликованной работы.

Список литературы

1. Kreuer, K. D., Proton conductivity: Materials and applications. *Chem. Mater.* 8, 610–641 (1996). <https://doi.org/10.1021/cm950192a>.
2. Mauritz, K. A., Moore, R. B., State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.* 104, 4535–4586 (2004). <https://doi.org/10.1021/cr0207123>
3. Zawodzinski, T. A. et al., Water uptake by Nafion. *J. Electrochem. Soc.* 140, 1041–1047 (1993). <https://doi.org/10.1149/1.2056194>
4. Li, Q., He, R., Jensen, J. O., Bjerrum, N. J., Approaches and recent development of PEM. *Chem. Mater.* 15, 4896–4915 (2003). <https://doi.org/10.1021/cm0310519>
5. Hickner, M. A., Ion-containing polymers. *Mater. Today* 13, 34–41 (2010).
6. Kusoglu, A., Weber, A. Z., New insights into Nafion. *Chem. Rev.* 117, 987–1104 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
7. Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M., Chemistry of MOFs. *Science* 341, 1230444 (2013). <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
8. Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C., MOFs for gas storage. *Chem. Soc. Rev.* 38, 1477–1504 (2009). <https://doi.org/10.1039/B802426j>
9. Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M., MOFs: a new class. *Microporous Mesoporous Mater.* 73, 3–14 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>
10. Férey, G., Hybrid porous solids. *Chem. Soc. Rev.* 37, 191–214 (2008). <https://doi.org/10.1039/B618320B>
11. Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S., Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2334–2375 (2004). <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>
12. Taylor, J. M. et al., Proton conduction in MOFs. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 14055–14057 (2010). <https://doi.org/10.1021/ja104356t>
13. Horike, S. et al., Proton conduction in porous materials. *Nat. Chem.* 1, 695–704 (2009). <https://doi.org/10.1021/ar3001719>
14. Yamada, T. et al., Proton-conductive MOFs. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 12366–12369 (2011). <https://doi.org/10.1039/C3CS60053E>
15. Shigematsu, A. et al., Proton conductivity in MOF frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 2034–2036 (2011). <https://doi.org/10.1021/ja1091436>
16. Abbott, A. P. et al., Deep eutectic solvents formed between choline chloride and urea. *Chem. Commun.*, 70–71 (2003). <https://doi.org/10.1039/B210714G>
17. Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S., Deep eutectic solvents review. *Chem. Rev.* 114, 11060–11082 (2014). <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
18. Zhang, Q.; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jérôme, F. DES overview. *Chem. Soc. Rev.* 41, 7108–7146 (2012). <https://doi.org/10.1039/C2CS35178A>
19. Francisco, M., van den Bruinhorst, A., Kroon, M. C., DES fundamentals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 3074–3085 (2013). <https://doi.org/10.1002/anie.201207548>
20. Dai, Y. et al., Natural DES. *Anal. Chim. Acta* 766, 61–68 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>
21. Kreuer, K. D., Proton conductivity mechanisms. *Solid State Ionics* 97, 1–15 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00054-0)
22. Agmon, N., Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.* 244, 456–462 (1995). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00905-J](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00905-J)
23. Marx, D., Tuckerman, M. E., Hutter, J., Parrinello, M., Proton transfer simulation. *Nature* 397, 601–604 (1999). <https://doi.org/10.1038/17579>
24. Tuckerman, M. E. et al., Ab initio MD proton transfer. *J. Phys. Chem. B* 106, 9533–9541 (2002). <https://doi.org/10.1126/science.275.5301.817>
25. Spohr, E., Proton transport modeling. *Electrochim. Acta* 50, 5139–5145 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.009>
26. Devanathan, R., Recent developments in proton exchange membranes. *Energy Environ. Sci.* 1, 101–119 (2008). <https://doi.org/10.1039/B809723P>
27. Paddison, S. J., Proton conduction modeling. *Annu. Rev. Mater. Res.* 33, 289–319 (2003). <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022702.154551>

28. Eikerling, M., Kornyshev, A., Proton transport in membranes. *J. Electroanal. Chem.* 453, 89–106 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00121-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00121-4)
29. He, R. et al., High temperature PEM. *J. Membr. Sci.* 226, 169–184 (2003). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.019>
30. Li, Q. et al., Phosphoric acid doped membranes. *J. Membr. Sci.* 347, 260–270 (2009). <https://doi.org/10.1002/fuce.200400018>
31. Jiang, R. et al., MOF-based membranes. *Adv. Mater.* 31, 1805127 (2019).
32. Xu, H. et al., MOF membranes review. *Chem. Rev.* 120, 803–898 (2020).
33. Zhang, H., Shen, P. K. PEM fuel cells. *Chem. Rev.* 112, 2780–2832 (2012). <https://doi.org/10.1021/cr200035s>
34. Kusoglu, A., Weber, A. Z., Nafion revisited. *Chem. Rev.* 117, 987–1104 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
35. Chen, Y. et al., Composite PEM membranes. *J. Membr. Sci.* 476, 327–336 (2015).
36. Li, X. et al., Hybrid membranes review. *Prog. Polym. Sci.* 34, 449–477 (2009).
37. Zhang, J. et al., PEMFC technology. *J. Power Sources* 160, 872–891 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.074>
38. Wang, Y. et al., PEM fuel cells overview. *Appl. Energy* 88, 981–1007 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>
39. Borup, R. et al., PEM durability. *Chem. Rev.* 107, 3904–3951 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr050182l>
40. Steele, B. C. H., Heinzel, A., Fuel cell technologies. *Nature* 414, 345–352 (2001). <https://doi.org/10.1038/35104620>
41. Kreuer, K. D., On the complexity of proton transport. *Solid State Ionics* 136–137, 149–160 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00329-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00329-8)
42. Pivovar, B. S., Nafion transport properties. *J. Electrochem. Soc.* 152, A53–A60 (2005). <https://doi.org/10.1149/1.1832721>
43. Park, H. B. et al., Polymer membranes for energy. *Science* 356, eaab0530 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aab0530>
44. Logadottir, A. et al., Hydrogen reactions modeling. *J. Catal.* 197, 229–231 (2001). <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3075>
45. Kresse, G., Furthmüller, J., DFT methods. *Phys. Rev. B* 54, 11169–11186 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
46. Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.464913>
47. Grimme, S., D3 dispersion correction. *J. Chem. Phys.* 132, 154104 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
48. Frenkel, D., Smit, B., *Understanding Molecular Simulation*; Academic Press, (2002).
49. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford, (1987).
50. Rapaport, D. C., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*; Cambridge, (2004).
51. Plimpton, S., Fast MD algorithms. *J. Comput. Phys.* 117, 1–19 (1995). <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
52. Van der Spoel, D. et al., GROMACS software. *J. Comput. Chem.* 26, 1701–1718 (2005). <https://doi.org/10.1002/jcc.20291>
53. Jorgensen, W. L. et al., OPLS force field. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11225–11236 (1996). <https://doi.org/10.1021/ja9621760>
54. MacKerell, A. D. et al., CHARMM force field. *J. Phys. Chem. B* 102, 3586–3616 (1998). <https://doi.org/10.1021/jp973084f>
55. Marrink, S. J. et al., MARTINI force field. *J. Phys. Chem. B* 111, 7812–7824 (2007). <https://doi.org/10.1021/jp071097f>
56. Tuckerman, M. E., *Statistical mechanics MD*. Oxford, (2010).
57. Kreuer, K. D., Proton conduction fundamentals. *Solid State Ionics* 136, 149–160 (2000).
58. Agmon, N., Proton mobility. *Chem. Phys. Lett.* 244, 456–462 (1995).
59. Marx, D., Proton transfer simulation. *Nature* 397, 601–604 (1999).
60. Devanathan, R., Proton exchange membranes review. *Energy Environ. Sci.* 1, 101–119 (2008).

А.А.Темирбаева^{*1}, А.Қырықбаева², Г.Кабдрахимова¹

¹*Физика-техникалық ғылымдар институты, Л.Н.Гумилев атындағы*

Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²*Математика, физика және информатика факультеті,*

Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

(E-mail: assem.zkgmu@gmail.com, asemkyrykbaeva@gmail.com,
gaukharkd@gmail.com)

**MOF-5/полимер/терең эвтектикалық еріткіш негізіндегі
композиттік мембраналардағы протон тасымалының теориялық шолуы:
құрылым мен қасиеттердің өзара байланысы**

Аңдатпа. Протоналмасу мембраналары (PEM) отын элементтерінің негізгі компоненттерінің бірі болып табылады, алайда олардың тиімділігі төмен ылғалдылық және жоғары температура жағдайларында протондық өткізгіштіктің төмендеуімен шектеледі. Осы шолу-теориялық жұмыста MOF-5/полимер/терең эвтектикалық еріткіш (DES) композиттік жүйелеріндегі протон тасымалына қатысты заманауи зерттеулерге талдау жасалып, тығыздық функционалы теориясы (DFT) және молекулалық динамика (MD) әдістері арқылы алынған нәтижелерге ерекше назар аударылды. MOF-құрылымдарының, полимер матрицаларының және DES жүйелерінің бірлескен интеграциясы өзара байланысқан сутектік байланыс желілерінің түзілуіне, электрондық тығыздықтың қайта таралуына және протон миграциясының энергетикалық тосқауылдарының төмендеуіне ықпал ететіні көрсетілді. Әдебиет деректері бойынша, MOF-5 наноканалдары бағытталған протон тасымалын қамтамасыз ете алады, ал DES-домендері шектеулі гидратация жағдайында протонөткізгіш жолдардың тұрақтылығын сақтауға мүмкіндік береді. Талдау нәтижелері MOF–полимер–DES жүйелеріндегі протондық өткізгіштік фазалар шекарасындағы әсерлердің, сутектік байланыстар динамикасының және кеуекті құрылымдардағы кеңістіктік шектеулердің кооперативті әрекеттесуімен анықталатынын көрсетті. Ұсынылған нәтижелер көпарналы протон тасымалы механизмдері туралы заманауи түсінік қалыптастырып, жоғары термиялық тұрақтылық пен дегидратацияға төзімділігі арттырылған жаңа буындағы PEM мембраналарын рационалды жобалауға негіз бола алады.

Түйін сөздер: протоналмасу мембраналары, MOF-5, терең эвтектикалық еріткіштер, DES, протон тасымалы, тығыздық функционалы теориясы.

A.A. Temirbayeva^{*1}, A. Kyrykbaeva², G.Kabdrakhimova¹

¹*Institute of Physics and Technical Sciences, L.N. Gumilyov Eurasian*

National University, Astana, Kazakhstan

²*Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Abai Kazakh*

National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

(E-mail: assem.zkgmu@gmail.com, asemkyrykbaeva@gmail.com,
gaukharkd@gmail.com)

**Theoretical review of proton transport in MOF-5/polymer/deep eutectic
solvent composite membranes: structure–property relationships**

Abstract. Proton exchange membranes (PEMs) are key components of fuel cells; however, their performance is often limited by reduced proton conductivity under low-humidity and elevated-temperature conditions. In the present review-theoretical study, recent advances in proton transport within MOF-5/polymer/deep eutectic solvent (DES) composite systems are analyzed, with particular emphasis on results obtained using density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD) methods. It is shown that the combined integration of MOF structures, polymer matrices, and DES promotes the formation of interconnected hydrogen-bond networks, redistribution of electron density, and reduction of proton migration energy barriers. Reported studies indicate that MOF-5 nanochannels can facilitate directed proton

transport, whereas DES domains contribute to the stability of proton-conducting pathways under restricted hydration conditions. The literature analysis demonstrates that proton conductivity in MOF-polymer-DES systems is governed by the cooperative interplay of interfacial effects, hydrogen-bond network dynamics, and confinement within porous structures. The presented findings provide a modern understanding of multichannel proton transport mechanisms and may serve as a foundation for the rational design of next-generation PEMs with improved thermal stability and resistance to dehydration.

Keywords: proton exchange membranes, MOF-5, deep eutectic solvents, DES, proton transport, density functional theory.

References

1. Kreuer, K. D., Proton conductivity: Materials and applications. *Chem. Mater.* 8, 610–641 (1996). <https://doi.org/10.1021/cm950192a>.
2. Mauritz, K. A., Moore, R. B., State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.* 104, 4535–4586 (2004). <https://doi.org/10.1021/cr0207123>
3. Zawodzinski, T. A. et al., Water uptake by Nafion. *J. Electrochem. Soc.* 140, 1041–1047 (1993). <https://doi.org/10.1149/1.2056194>
4. Li, Q., He, R., Jensen, J. O., Bjerrum, N. J., Approaches and recent development of PEM. *Chem. Mater.* 15, 4896–4915 (2003). <https://doi.org/10.1021/cm0310519>
5. Hickner, M. A., Ion-containing polymers. *Mater. Today* 13, 34–41 (2010).
6. Kusoglu, A., Weber, A. Z., New insights into Nafion. *Chem. Rev.* 117, 987–1104 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
7. Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M., Chemistry of MOFs. *Science* 341, 1230444 (2013). <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
8. Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C., MOFs for gas storage. *Chem. Soc. Rev.* 38, 1477–1504 (2009). <https://doi.org/10.1039/B802426j>
9. Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M., MOFs: a new class. *Microporous Mesoporous Mater.* 73, 3–14 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>
10. Férey, G., Hybrid porous solids. *Chem. Soc. Rev.* 37, 191–214 (2008). <https://doi.org/10.1039/B618320B>
11. Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S., Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2334–2375 (2004). <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>
12. Taylor, J. M. et al., Proton conduction in MOFs. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 14055–14057 (2010). <https://doi.org/10.1021/ja104356t>
13. Horike, S. et al., Proton conduction in porous materials. *Nat. Chem.* 1, 695–704 (2009). <https://doi.org/10.1021/ar3001719>
14. Yamada, T. et al., Proton-conductive MOFs. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 12366–12369 (2011). <https://doi.org/10.1039/C3CS60053E>
15. Shigematsu, A. et al., Proton conductivity in MOF frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 2034–2036 (2011). <https://doi.org/10.1021/ja1091436>
16. Abbott, A. P. et al., Deep eutectic solvents formed between choline chloride and urea. *Chem. Commun.*, 70–71 (2003). <https://doi.org/10.1039/B210714G>
17. Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S., Deep eutectic solvents review. *Chem. Rev.* 114, 11060–11082 (2014). <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
18. Zhang, Q.; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jérôme, F. DES overview. *Chem. Soc. Rev.* 41, 7108–7146 (2012). <https://doi.org/10.1039/C2CS35178A>
19. Francisco, M., van den Bruinhorst, A., Kroon, M. C., DES fundamentals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 3074–3085 (2013). <https://doi.org/10.1002/anie.201207548>
20. Dai, Y. et al., Natural DES. *Anal. Chim. Acta* 766, 61–68 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>
21. Kreuer, K. D., Proton conductivity mechanisms. *Solid State Ionics* 97, 1–15 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00054-0)
22. Agmon, N., Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.* 244, 456–462 (1995). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00905-J](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00905-J)
23. Marx, D., Tuckerman, M. E., Hutter, J., Parrinello, M., Proton transfer simulation. *Nature* 397, 601–604 (1999). <https://doi.org/10.1038/17579>

24. Tuckerman, M. E. et al., Ab initio MD proton transfer. *J. Phys. Chem. B* 106, 9533–9541 (2002). <https://doi.org/10.1126/science.275.5301.817>
25. Spohr, E., Proton transport modeling. *Electrochim. Acta* 50, 5139–5145 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.009>
26. Devanathan, R., Recent developments in proton exchange membranes. *Energy Environ. Sci.* 1, 101–119 (2008). <https://doi.org/10.1039/B809723P>
27. Paddison, S. J., Proton conduction modeling. *Annu. Rev. Mater. Res.* 33, 289–319 (2003). <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022702.154551>
28. Eikerling, M., Kornyshev, A., Proton transport in membranes. *J. Electroanal. Chem.* 453, 89–106 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00121-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00121-4)
29. He, R. et al., High temperature PEM. *J. Membr. Sci.* 226, 169–184 (2003). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.019>
30. Li, Q. et al., Phosphoric acid doped membranes. *J. Membr. Sci.* 347, 260–270 (2009). <https://doi.org/10.1002/fuce.200400018>
31. Jiang, R. et al., MOF-based membranes. *Adv. Mater.* 31, 1805127 (2019).
32. Xu, H. et al., MOF membranes review. *Chem. Rev.* 120, 803–898 (2020).
33. Zhang, H., Shen, P. K. PEM fuel cells. *Chem. Rev.* 112, 2780–2832 (2012). <https://doi.org/10.1021/cr200035s>
34. Kusoglu, A., Weber, A. Z., Nafion revisited. *Chem. Rev.* 117, 987–1104 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
35. Chen, Y. et al., Composite PEM membranes. *J. Membr. Sci.* 476, 327–336 (2015).
36. Li, X. et al., Hybrid membranes review. *Prog. Polym. Sci.* 34, 449–477 (2009).
37. Zhang, J. et al., PEMFC technology. *J. Power Sources* 160, 872–891 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.074>
38. Wang, Y. et al., PEM fuel cells overview. *Appl. Energy* 88, 981–1007 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>
39. Borup, R. et al., PEM durability. *Chem. Rev.* 107, 3904–3951 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr050182l>
40. Steele, B. C. H., Heinzel, A., Fuel cell technologies. *Nature* 414, 345–352 (2001). <https://doi.org/10.1038/35104620>
41. Kreuer, K. D., On the complexity of proton transport. *Solid State Ionics* 136–137, 149–160 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00329-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00329-8)
42. Pivovar, B. S., Nafion transport properties. *J. Electrochem. Soc.* 152, A53–A60 (2005). <https://doi.org/10.1149/1.1832721>
43. Park, H. B. et al., Polymer membranes for energy. *Science* 356, eaab0530 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aab0530>
44. Logadottir, A. et al., Hydrogen reactions modeling. *J. Catal.* 197, 229–231 (2001). <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3075>
45. Kresse, G., Furthmüller, J., DFT methods. *Phys. Rev. B* 54, 11169–11186 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
46. Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.464913>
47. Grimme, S., D3 dispersion correction. *J. Chem. Phys.* 132, 154104 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
48. Frenkel, D., Smit, B., *Understanding Molecular Simulation*; Academic Press, (2002).
49. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford, (1987).
50. Rapaport, D. C., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*; Cambridge, (2004).
51. Plimpton, S., Fast MD algorithms. *J. Comput. Phys.* 117, 1–19 (1995). <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
52. Van der Spoel, D. et al., GROMACS software. *J. Comput. Chem.* 26, 1701–1718 (2005). <https://doi.org/10.1002/jcc.20291>
53. Jorgensen, W. L. et al., OPLS force field. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11225–11236 (1996). <https://doi.org/10.1021/ja9621760>
54. MacKerell, A. D. et al., CHARMM force field. *J. Phys. Chem. B* 102, 3586–3616 (1998). <https://doi.org/10.1021/jp973084f>
55. Marrink, S. J. et al., MARTINI force field. *J. Phys. Chem. B* 111, 7812–7824 (2007). <https://doi.org/10.1021/jp071097f>
56. Tuckerman, M. E., *Statistical mechanics MD*. Oxford, (2010).
57. Kreuer, K. D., Proton conduction fundamentals. *Solid State Ionics* 136, 149–160 (2000).
58. Agmon, N., Proton mobility. *Chem. Phys. Lett.* 244, 456–462 (1995).

59. Marx, D., Proton transfer simulation. Nature 397, 601–604 (1999).
60. Devanathan, R., Proton exchange membranes review. Energy Environ. Sci. 1, 101–119 (2008).

Сведения об авторах:

Темирбаева А.А. - автор для корреспонденции, докторант 2 курса по специальности «Физика» Института физико-технических наук Евразийского Национального университета имени Л.Н.Гумилева, 010000 г.Астана, ул.Кажымукана 13.

Қырықбаева А. - Казахский Национальный педагогический университет имени Абая, факультет математики, физики и информатики, 050010 г.Алматы, пр.Достык 13.

Қабдрахимова Г. - Институт физико-технических наук Евразийского Национального университета имени Л.Н.Гумилева, 010000 г.Астана, ул.Кажымукана 13.

Темирбаева А.А. – хат-хабар авторы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті Физика-техникалық ғылымдар институтының «Физика» білім беру бағдарламасы бойынша 2-курс докторанты, 010000, Астана қ., Қажымұқан көшесі, 13.

Қырықбаева А. – Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Математика, физика және информатика факультеті, 050010, Алматы қ., Достық даңғылы, 13.

Қабдрахимова Г. – Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті Физика-техникалық ғылымдар институты, 010000, Астана қ., Қажымұқан көшесі, 13.

Temirbayeva A.A. – Corresponding Author, 2nd-year PhD student in Physics, Institute of Physics and Technical Sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, Astana 010000, Kazakhstan.

Kyrykbayeva A. – Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Abai Kazakh National Pedagogical University, 13 Dostyk Avenue, Almaty 050010, Kazakhstan.

Kabdrakhimova G. – Institute of Physics and Technical Sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, Astana 010000, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).