

ЛЁЗОВА
Ольга Сергеевна

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ
ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА,
ДОПИРОВАННОГО АМИНОСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Специальность 1.4.4 Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Гатчина

2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Научный руководитель:

Иванова Александра Геннадьевна,
кандидат химических наук, заведующая лабораторией
неорганического синтеза

Официальные оппоненты:

Добровольский Юрий Анатольевич,
доктор химических наук, профессор, генеральный
директор; ООО «Центр водородной энергетики»

Сафронова Екатерина Юрьевна,
доктор химических наук, старший научный сотрудник;
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита диссертации состоится 21 декабря 2026 года в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 75.1.082.02 на базе федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ (Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, тел.: +7 (84371) 460-44) и на сайте по адресу:

https://www.pnpi.nrcki.ru/images/nauka/dissovet/75108202/LyezovaOS/Dissertacia_Lezova%20O.S.pdf

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 188300, Россия, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, Диссертационный совет 75.1.082.02, e-mail: dissovet_isc@mail.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат геолого-минералогических наук

Шорец Ольга Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы. Ионообменные мембраны (ИОМ) являются одними из наиболее известных и востребованных проводников второго рода. Они широко используются в современной промышленности и относятся к типу материалов достаточно технологичных. ИОМ представляют собой полимерные пленки, функциональные свойства которых определяются закономерностями переноса ионов и воды в каналах и порах. Повторяющиеся звенья полимерных цепей состоят из ароматических/алифатических углеводородных или перфторированных фрагментов и содержат катионо- или анионообменные группы (обычно называемые функциональными), способные к диссоциации в воде и обеспечивающие селективный ионный перенос анионов или катионов, соответственно. Несмотря на многообразие существующих ИОМ, они не удовлетворяют возрастающим потребностям науки и промышленности. Во многом поиск и создание новых ионообменных материалов обусловлены требованиями конкретных областей их применения.

Одна из областей применения таких мембран – альтернативная энергетика, в частности топливные элементы (ТЭ), представляющие собой гальванические элементы с внешней подачей топлива. Такие элементы напрямую преобразуют химическую энергию топлива в электрическую энергию. Существует несколько типов ТЭ, среди которых твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ) считаются наиболее перспективными, благодаря ряду преимуществ (высокая плотность мощности, приемлемый КПД, низкая рабочая температура, быстрый запуск системы, отсутствие вредных выбросов в атмосферу и большой срок службы), которые делают их востребованными в различных областях применения (стационарные, портативные, мобильные установки и микроустройства).

ТПТЭ в упрощенном виде можно описать как систему из двух электродов (анода и катода), разделённых тонкой полимерной мембраной, которая должна обеспечивать селективный ионный перенос, но не пропускать топливо и окислитель. В нем в качестве твердого электролита в основном используется катионообменная (протонпроводящая или протонообменная) мембрана. В последние годы появилась тенденция применения и анионного электролита, но анионная проводимость при прочих равных условиях обычно намного ниже катионной вследствие большего размера и массы анионов. Поэтому катионообменные мембраны в настоящее время являются более перспективными.

К таким ТЭ относят водородно-воздушные (ВВ) и метанольно-воздушные (МВ) ТПТЭ, отличающиеся друг от друга типом используемого топлива (водорода или метанола). Микробные топливные элементы (МТЭ) отличаются от ТПТЭ тем, что в качестве топлива в них используется органический субстрат для преобразования его в энергию с помощью бактериальных клеток. Производительность МТЭ выше, если он двухкамерный и камеры которого разделены катионообменной мембраной. Преимуществом МТЭ перед другими типами ТЭ является: дешевизна используемых микроорганизмов, простота конструкции, возможность применения вдали от цивилизации, поскольку для получения электричества возможно набрать имеющийся «под рукой» субстрат, содержащий микроорганизмы (ил, сточные воды, почва, слюна и т. д.). Наиболее перспективное их применение, связано с совмещением технологии биологической очистки сточных вод с производством электроэнергии.

Широко применяемая в перечисленных выше ТЭ коммерческая перфторированная сульфокислотная мембрана Nafion обладает высокой протонной проводимостью (10^{-2} – 10^{-1} См/см) в температурном диапазоне +40 – +60 °С, химической стабильностью (окислительной стойкостью) и устойчивыми электрофизическими характеристиками. К недостаткам мембраны относят ее склонность к деградации при температуре выше +100 °С и набуханию при избытке влаги, нежелательный кроссовер молекулярного водорода, метанола и кислорода (перенос топлива из анодного пространства в катодное и окислителя (кислорода воздуха) из катодного пространства в анодное), склонность к биообрастанию, а также высокую себестоимость.

Известно, что работа ТПТЭ при более высоких температурах (+80 °С и выше) будет способствовать увеличению скорости электродных реакций. Это означает, что такой ТПТЭ будет иметь достаточно высокую производительность, и при этом его габаритные размеры могут быть меньше. Следовательно, создание недорогих термически устойчивых (до +180 °С) и при этом химически стабильных (стойких к окислителю), влагоемких с низким кроссовером водорода, метанола и кислорода электролитических мембран, пригодных для применения в ТПТЭ, а также хорошо

проводящих при комнатной температуре и при повышенной влажности и несклонных к биообрастанию (условия работы в МТЭ) является важнейшей практической задачей.

В связи с этим многие отечественные и зарубежные научные группы занимаются получением и изучением катионообменных мембран, альтернативных мембране Nafion. Разрабатываемые катионообменные мембраны можно разделить на 3 группы: 1) перфторполимерные, 2) углеводородные ароматические/алифатические 3) гибридные (композиционные) мембраны, органо-неорганические или органо-органические. Наиболее интересны из них – гибридные мембраны, которые содержат в полимерной матрице неорганические компоненты, такие как SiO_2 , CeO_2 , тетраэтоксисилан (прекурсор неорганического материала) и др., способствующие увеличению влагоемкости, температурной и химической (окислительной) устойчивости мембранного материала. Перфторированные полимеры дорогостоящие, а ароматические полимеры требуют высокого уровня сульфирования для достижения достаточной протонной проводимости, что обусловлено низкой кислотностью сульфогрупп в ароматическом кольце. Такой высокий уровень сульфирования обычно делает их чрезмерно набухшими и даже растворимыми в воде, что может привести к потере механической прочности. Тогда как алифатические полимеры, наоборот, сульфироваться (сульфатируются) умеренно. Стоит отметить, что полимеры модифицируют различными неорганическими и органическими кислотами, но предпочтение отдают все-таки сульфатным группам, так как они лучше диссоциируют по сравнению с карбоксильными и фосфатными. Интересна в качестве сульфатирующего агента аминосульфоновая кислота (АСК), т.к. она в отличие от серной кислоты и олеума является неагрессивным реагентом (минимизирует побочные реакции и деструкцию полимера), обладает достаточной реакционной способностью и проста в применении. Особенностью её является способность находиться в растворе в цвиттер-ионной форме.

Среди алифатических полимеров поливиниловый спирт (ПВС) вызывает большой и интерес у научного сообщества благодаря его нетоксичности, потенциально низкому кроссоверу метанола и кислорода, и экономической доступности. После химической модификации (с помощью кислот – ионный допант, альдегидов – сшивающего агента и неорганических соединений, необходимых для повышения механической прочности, окислительной стойкости и самоувлажнения мембранного материала) данный полимер демонстрирует повышенную ионную проводимость, сохраняя при этом и другие физико-химические свойства, что делает его перспективным материалом для применения в ВВ, МВ ТПТЭ и МТЭ.

Стоит отметить, что анализ литературных данных выявил незначительное количество научных публикаций, посвященных разработке термостойких, химически стойких с низкой степенью набухания в воде гибридных мембран на основе сульфатированного и сшитого ПВС, при синтезе которых в качестве растворителя использовался органический растворитель – диметилсульфоксид (ДМСО). В основном подавляющее большинство синтезов мембранного материала проводится в водной среде. Хотя известно, что ДМСО обладает сильной растворяющей и проникающей способностью, а также может способствовать повышению проводимости и термической устойчивости мембранного материала. Из литературных источников также известно, что хорошим сшивающим агентом для ПВС в ДМСО является фурфурол (ФУР). Тем не менее исследовательские работы, посвященные модификации ПВС ФУР для получения катионпроводящих мембран, отсутствуют.

Таким образом, создание новых катионообменных гибридных мембран на основе модифицированного ПВС, обладающих комплексом необходимых физико-химических свойств для применения в ТПТЭ и МТЭ, представляет большой научный и практический интерес и является весьма актуальным.

Цель диссертационной работы. Установление физико-химических закономерностей формирования структуры и свойств новых катионообменных гибридных мембран на основе модифицированного поливинилового спирта и оценка эффективности их функционирования в водородно-воздушных твердополимерных и микробных топливных элементах.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены **следующие задачи**:

1. Создание методики модифицирования поливинилового спирта аминосульфоновой кислотой (АСК), фурфуролом (ФУР) и тетраэтоксисиланом (ТЭОС) в диметилсульфоксиде и выявление факторов, влияющих на условия химического синтеза;

2. Синтез новых катионообменных гибридных мембран в соответствии с планом латинского квадрата 3×3 многофакторного дисперсионного анализа ANOVA, а также негибридных и гибридных непроницающих мембранных материалов;

3. Установление влияния состава мембранных материалов и условий синтеза на их молекулярную, надмолекулярную структуру и физико-химические свойства, в т.ч. с использованием статистических методов планирования эксперимента и анализа экспериментальных данных (ANOVA);

4. Химический синтез и характеристика нанодисперсного диоксида церия CeO_2 для модификации гибридной катионообменной мембраны на основе модифицированного ПВС, исследование её состава, структуры и физико-химических свойств;

5. Апробация полученных катионообменных гибридных мембран в водородно-воздушном твердополимерном и микробном топливных элементах.

Научная новизна работы.

Впервые многостадийным жидкофазным способом синтеза в ДМСО получены гибридные катионообменные мембраны на основе ПВС, модифицированного аминосульфоновой кислотой, фурфуролом и тетраэтоксисиланом в соответствии с планом латинского квадрата 3×3 многофакторного дисперсионного анализа ANOVA. Определен их состав, микроструктура поверхности и надмолекулярная структура. Исследованы физико-химические свойства. Установлена взаимосвязь между свойствами, составом и структурой, в т.ч. с использованием статистических методов планирования эксперимента и анализа экспериментальных данных (ANOVA).

Впервые синтезированы гибридные мембраны на основе модифицированного ПВС, содержащие в своем составе моодисперсный CeO_2 , полученный безводным золь-гель методом в бензиловом спирте и диспергированный в ДМСО с помощью ультразвукового и механического диспергаторов. Исследованы состав, структура и свойства гибридной ПВС-мембраны с CeO_2 , охарактеризован диоксид церия.

Научная значимость. Разработанные способы модификации ПВС, позволяют получать на его основе термо- и окислительноустойчивые, хорошо проводящие катионообменные мембраны в температурном диапазоне $+25$ – $+120^\circ\text{C}$, имеющие низкий кроссовер молекулярного водорода и степень набухания в воде.

На основе полученных данных установлен ряд новых и подтверждён ряд уже известных закономерностей «состав – структура – свойства», характерных для катионообменных гибридных мембран на основе модифицированного ПВС.

Практическая значимость. Благодаря оптимизации состава и метода синтеза, получена серия катионообменных мембран на основе ПВС со значениями ионной проводимости и температурной устойчивости, превосходящими некоторые известные коммерческие катионообменные мембраны, а также гибридные мембраны на основе ПВС, полученные другими исследовательскими группами. Разработанные гибридные катионообменные мембраны будут пригодны для применения в ВВ ТПТЭ, работающим в расширенном температурном диапазоне (от $+25$ до $+140^\circ\text{C}$), а также в МВ ТПТЭ и МТЭ.

Методология и методы исследования. Жидкофазным методом синтеза в ДМСО получены катионпроводящие гибридные мембраны на основе модифицированного ФУР, АСК и ТЭОС ПВС, в том числе содержащие предварительно полученные в бензиловом спирте и диспергированные в ДМСО с помощью ультразвукового и механического гомогенизаторов наночастицы диоксида церия.

Эксперименты спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si проводились на спектрометрах AVANCE III-400 AG фирмы Bruker с рабочей частотой 400 МГц в СПбГТИ(ТУ) (СПб, Россия) и JEOL с рабочей частотой 400 МГц в РГПУ им. А.И. Герцена (СПб, Россия), Междисциплинарный ресурсный центр коллективного пользования «Современные физико-химические методы формирования и изучения материалов для нужд промышленности, науки и образования». ИК-спектроскопию проводили на Фурье-спектрометре производства IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в филиале НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС (СПб, Россия). Фазовый состав всех исследуемых мембранных материалов, а также порошков оксида церия изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) в СПбГУТИ(ТУ) (СПб, Россия) с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab 3. Морфология мембран и нанопорошков была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН (Москва, Россия) с использованием

растрового электронного микроскопа высокого разрешения Tescan Amber GMH (Tescan, Чехия) с детектором Oxford Instruments X-MAX при ускоряющем напряжении 20 кВ. Надатомная структура полученных мембран была исследована методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия) на лабораторном дифрактометре AMUR-K, оснащённом одноосным чувствительным к положению детектором OD3M при фиксированной длине волны 1,542 Å и коллиматором Кратки. Для измерений импеданса использовали импедансметр Elins Electrochemical Instruments Z-1500 J (ООО «Элинс», Россия), диапазон частот от 100 Гц до 3 МГц, с амплитудой переменного сигнала 74 мВ (филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС). Анализ текстурных характеристик порошков диоксида церия проводили с применением метода низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Nova 1200e. Межчастичные взаимодействия в ДМСО суспензиях, полученных на основе синтезированных нанопорошков диоксидов церия, исследовали методами динамического и электрофоретического рассеяния света с использованием прибора NanoBrook 90 Plus Zeta (филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС).

Исследование биологической активности синтезированных мембран проводили на базе ФГБНУ АФИ, оценивали их влияние на скорость роста бактерий.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. С помощью методов ЯМР спектроскопии изучены и проанализированы физико-химические процессы, протекающие в реакционной смеси с ПВС, от начала и до окончания синтеза катионообменных гибридных, негибридных и непроводящих мембранных материалов, а также в различных модельных системах с ТЭОС и в отвержденных мембранах, что позволило установить взаимосвязь между условиями синтеза и изменением структуры полимера под действием химических модификаторов (аминосulьфоновой кислоты, фурфурола и ТЭОС);

2. Установлена взаимосвязь между составом, микроструктурой поверхности и надмолекулярной структурой полученных катионообменных гибридных, негибридных и непроводящих мембран, определяющая их физико-химические свойства;

3. Определены физико-химические закономерности формирования комплекса свойств новых катионообменных гибридных мембран на основе модифицированного ПВС в сравнении с негибридными, непроводящими аналогами и эталонной мембраной Nafion. Путем многофакторного статистического анализа с уровнем достоверности 90% и выше определены наиболее значимые, влияющие факторы на параметры удельной ионной проводимости и степени набухания катионпроводящих гибридных мембран. Разработанный подход позволил получить гибридные материалы, сочетающие ограниченную степень набухания (до 70%) и высокие значения ионной проводимости (10^{-1} – 10^{-3} См/см), сопоставимые с эталонной мембраной Nafion, в расширенном температурном диапазоне от 25 до 120 °С;

4. Достоверно установлено влияние нанодисперсного CeO_2 , синтезированного в бензиловом спирте, и введенного в виде монодисперсного коллоидного раствора в реакционную смесь, на термостойкость, окислительную стойкость, проводимость и набухание получаемой катионообменной гибридной мембраны;

5. Результаты апробации синтезированных катионообменных гибридных мембран на основе модифицированного ПВС в мембранно-электродном блоке водородно-воздушного твердополимерного топливного элемента, а также в микробном топливном элементе и сравнение их с результатами, полученными для коммерческой мембраны Nafion, свидетельствуют об их перспективности для применения в указанных топливных элементах.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием современных взаимодополняющих физических, физико-химических и электрохимических методов исследования, воспроизводимостью полученных данных, обсуждением результатов экспериментальных исследований и выявленных закономерностей на тематических российских и международных научных конференциях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

По теме диссертации опубликовано 26 печатных работ, в том числе 5 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК, 2 патента и 19 материалов и тезисов докладов на научных конференциях.

Лёзова О.С. имела стипендию Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим «Перспективные научные исследования и разработки по приоритетным

направлениям модернизации российской экономики, на 2019–2021 годы» № СП-2094.2019.1, была удостоена диплома за III место в конкурсе докладов VII Научно-технической конференции с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых в 2019 г. и премии Лауреата им. академика РАН Я.Д. Данилевича в конкурсе молодых ученых института на получение премий имени выдающихся ученых ИХС РАН за цикл работ по теме диссертационной работы в 2023 г.

Личный вклад соискателя заключается в работе с литературными источниками; разработке методики синтеза совместно с научным руководителем, постановке эксперимента и получении катионообменных гибридных и негибридных мембран на основе ПВС. Автор принимал непосредственное участие в измерениях удельной электропроводности полученных мембран в широком интервале температур, определял их степень набухания в воде, полную ионообменную ёмкость и химическую стойкость. Автором были подготовлены образцы для исследования с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , как готового мембранного материала, так и реакционной смеси, а также исходных компонентов. Анализ полученных результатов по ЯМР и ИК спектроскопии, РФА, СЭМ-изображениям, МУРР, комплексному термическому анализу и их обсуждение проведены совместно с научным руководителем. Результаты опубликованы в нераздельном соавторстве.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальных методов синтеза и исследования материалов (глава 2), обсуждения основных результатов работы (главы 3–5), заключения, перечня сокращений, списка цитируемых источников литературы, включающего 280 наименований и 2 приложения. Общий объем работы составляет 204 страницы, включая 60 рисунка и 28 таблиц.

Результаты проведенного исследования соответствуют п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»; п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в условиях высоких температур и давлений»; п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация»; п. 8. «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц»; п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки) и требованиям критериев 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

Глава 1 посвящена обзору научной литературы в области полимерных катионообменных мембран, в котором определены функции, выполняемые мембранами при работе в составе мембранно-электродного блока (МЭБ) ВВ и МВ ТПТЭ и МТЭ, а также предъявляемые к ним требования. Основное внимание в литературном обзоре уделено мембранам на основе ПВС, их получению в водных и неводных средах (этиловый спирт и ДМСО). Проанализированы методы модификации ПВС неорганическими и органическими компонентами для получения гибридного мембранного материала с заданными эксплуатационными свойствами. Показано преимущество гибридных материалов, содержащих неорганические компоненты (оксиды непереходных и переходных элементов, соли, прекурсор SiO_2 – ТЭОС), в более высокой термической и окислительной стойкости. Отмечены основные недостатки мембран на основе ПВС, ограничивающие их практическое применение, и существующие в литературе методы решения. Выявлено, что ПВС лучше всего растворяется в ДМСО, чем в воде и спиртах, и немногочисленные статьи о полученных в ДМСО катионпроводящих мембран на основе ПВС это подтверждают. Такие мембраны обладают температурной устойчивостью до 150 °С и достаточной ионной проводимостью. Известно, что в ДМСО лучше всего сшиваются цепи ПВС – фурфуролом. Публикации, посвященные получению катионпроводящих мембран путем модификации ПВС в ДМСО с использованием ФУР и ионных допантов, а также ТЭОС и/или диоксида церия (CeO_2) отсутствуют. Поиск научной и научно-технологической литературы не выявил и применения методов планирования эксперимента для получения ПВС-мембран. На основании проведенного литературного обзора сделаны выводы о перспективности и актуальности

модифицировании ПВС в ДМСО сшивающим агентом – ФУР, ионным допантом АСК, прекурсором неорганического модификатора – ТЭОС и CeO_2 .

В главе 2 представлен разработанный многостадийный синтез в ДМСО новых гибридных катионообменных мембран на основе сшитого ФУР и ТЭОС ПВС, допированного АСК, с применением многофакторного дисперсионного анализа ANOVA, а также синтез непроводящих и негибридных мембран и гибридной катионообменной мембраны, содержащей полученный безводным золь-гель методом диспергированный CeO_2 . Толщина полученных мембран варьировала от 50 до 300 мкм. Представлены методы и методики их исследования и испытания: ЯМР- и ИК-спектроскопия, РФА, СЭМ, МУРР, термический анализ, метод импедансной спектроскопии, методики определения степени набухания, полной ионообменной ёмкости, химической (окислительной) устойчивости к окислителю (тест Фентона), биологической активности и испытание МЭБ в ВВ ТПТЭ и МТЭ с использованием отобранных гибридных катионпроводящих мембран и коммерческой мембраны Nafion. Также представлен состав разбавленных модельных систем с ТЭОС для изучения с помощью методов ЯМР-спектроскопии химических процессов, лежащих в основе синтеза новых гибридных мембран. На рисунке 1 (а, б) представлена классификация полученных мембран и их схема синтеза. Весь многостадийный синтез можно разделить на три стадии: сульфатирование ПВС АСК, сшивание ФУР и модификация ТЭОС и CeO_2 . Получены гибридные (с добавлением ТЭОС, в том числе и с CeO_2) и негибридные (без ТЭОС) мембранные материалы. Среди них гибридные катионпроводящие – это 18 мембран, полученные по двум экспериментальным планам дисперсионного анализа (ANOVA) латинский квадрат 3×3 , обозначенные как Латинский квадрат 1 с маркировкой мембран 1-1–1-9 и Латинский квадрат 2 с маркировкой мембран 2-1–2-9. Мембрана 2-6-1 является по составу аналогом мембраны 2-6 за исключением содержания в ней CeO_2 .

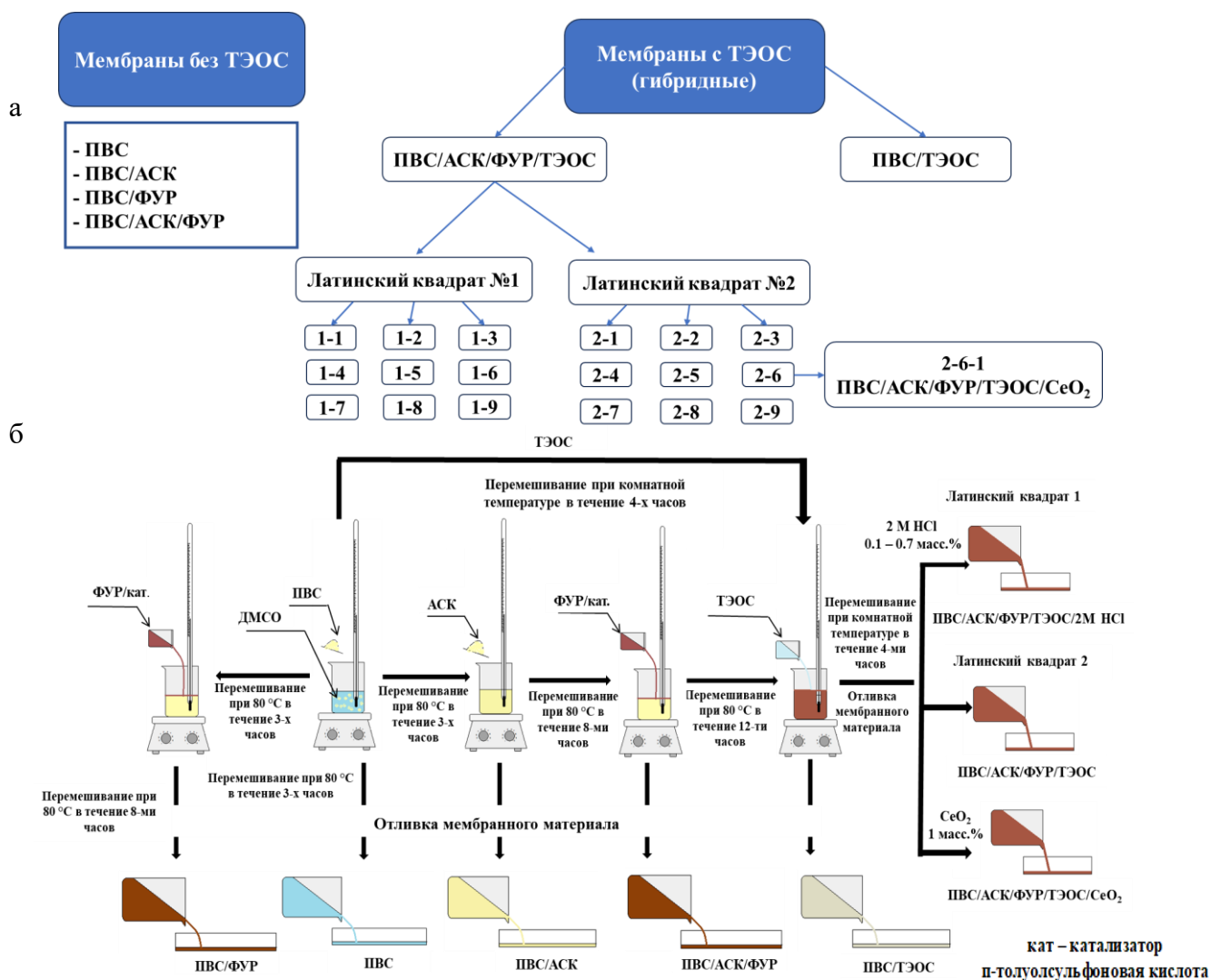


Рисунок 1 – а) Классификация мембран на основе модифицированного ПВС; б) Схема синтеза всех полученных мембран на основе модифицированного ПВС.

План эксперимента Латинский квадрат 1

Фактор A _i : АСК, г	Фактор B _j : концентрация ТЭОС, мл		
	B ₁ : ТЭОС 0.23 мл	B ₂ : ТЭОС 0.07 мл	B ₃ : ТЭОС 0.15 мл
A ₁ : АСК 0.3 г	C ₁ : 2М НСl 0.05 мл	C ₂ : 2М НСl 0.15 мл	C ₃ : 2М НСl 0.25 мл
A ₂ : АСК 0.6 г	C ₂ : 2М НСl 0.15 мл	C ₃ : 2М НСl 0.25 мл	C ₁ : 2М НСl 0.05 мл
A ₃ : АСК 0.8 г	C ₃ : 2М НСl 0.25 мл	C ₁ : 2М НСl 0.05 мл	C ₂ : 2М НСl 0.15 мл

План эксперимента Латинский квадрат 2

Фактор A _i : ФУР, мл	Фактор B _j : концентрация АСК, г		
	B ₁ : АСК 0.3 г	B ₂ : АСК 0.6 г	B ₃ : АСК 0.8 г
A ₁ : ФУР 0.9 мл	C ₁ : ТЭОС 0.15 мл	C ₂ : ТЭОС 0.3 мл	C ₃ : ТЭОС 0.5 мл
A ₂ : ФУР 1.5 мл	C ₂ : ТЭОС 0.3 мл	C ₃ : ТЭОС 0.5 мл	C ₁ : ТЭОС 0.15 мл
A ₃ : ФУР 2.0 мл	C ₃ : ТЭОС 0.5 мл	C ₁ : ТЭОС 0.15 мл	C ₂ : ТЭОС 0.3 мл

Рисунок 2 – Планы экспериментов двух Латинских квадратов (для синтеза использовался коммерческий ПВС в количестве 1 г, растворенный в 10 мл ДМСО)

Таблица 1 – Маркировка ПВС-мембран и их состав

№	Мембраны с ТЭОС и без	
	Содержание компонентов в г или в мл	Содержание компонентов в масс. %
	ПВС 1 г	ПВС _{100%}
	ПВС 1 г, АСК 0.6 г	ПВС _{62,5%} /АСК _{37,5%}
	ПВС 1 г, ФУР 0.9 мл	ПВС _{49%} /ФУР _{51%}
	ПВС 1 г, ТЭОС 0.3 мл	ПВС _{78%} /ТЭОС _{22%}
	ПВС 1 г, АСК 0.6 г, ФУР 0.9 мл	ПВС _{38%} /АСК _{23%} /ФУР _{39%}
Мембраны Латинский квадрат 1		
1-1	ПВС _{39%} /АСК _{12%} /ФУР _{40,5%} /ТЭОС _{8,4%} /2М НСl _{0,1%}	
1-2	ПВС _{41%} /АСК _{12,5%} /ФУР _{43%} /ТЭОС _{3%} /2М НСl _{0,5%}	
1-3	ПВС _{40%} /АСК _{12%} /ФУР _{42%} /ТЭОС _{5,3%} /2М НСl _{0,7%}	
1-4	ПВС _{35%} /АСК _{21%} /ФУР _{36%} /ТЭОС _{7,6%} /2М НСl _{0,4%}	
1-5	ПВС _{37%} /АСК _{22%} /ФУР _{38%} /ТЭОС _{2,3%} /2М НСl _{0,7%}	
1-6	ПВС _{36%} /АСК _{21,9%} /ФУР _{37%} /ТЭОС _{5%} /2М НСl _{0,1%}	
1-7	ПВС _{32,4%} /АСК _{26%} /ФУР _{34%} /ТЭОС _{7%} /2М НСl _{0,6%}	
1-8	ПВС _{34%} /АСК _{27%} /ФУР _{36%} /ТЭОС _{2,9%} /2М НСl _{0,1%}	
1-9	ПВС _{33%} /АСК _{27%} /ФУР _{35%} /ТЭОС _{4,6%} /2М НСl _{0,4%}	
Мембраны Латинский квадрат 2		
2-1	ПВС _{40%} /АСК _{12%} /ФУР _{42%} /ТЭОС _{6%}	
2-2	ПВС _{34%} /АСК _{21%} /ФУР _{36%} /ТЭОС _{9%}	
2-3	ПВС _{30%} /АСК _{24%} /ФУР _{32%} /ТЭОС _{14%}	
2-4	ПВС _{30%} /АСК _{9%} /ФУР _{52%} /ТЭОС _{9%}	
2-5	ПВС _{26%} /АСК _{16%} /ФУР _{46%} /ТЭОС _{12%}	
2-6	ПВС _{27%} /АСК _{22%} /ФУР _{47%} /ТЭОС _{4%}	
2-7	ПВС _{25%} /АСК _{7%} /ФУР _{57%} /ТЭОС _{11%}	
2-8	ПВС _{25%} /АСК _{15%} /ФУР _{57%} /ТЭОС _{3%}	
2-9	ПВС _{23%} /АСК _{18%} /ФУР _{53%} /ТЭОС _{6%}	
2-6-1	ПВС _{27%} /АСК _{21%} /ФУР _{47%} /ТЭОС _{4%} /CeO ₂ —1%	

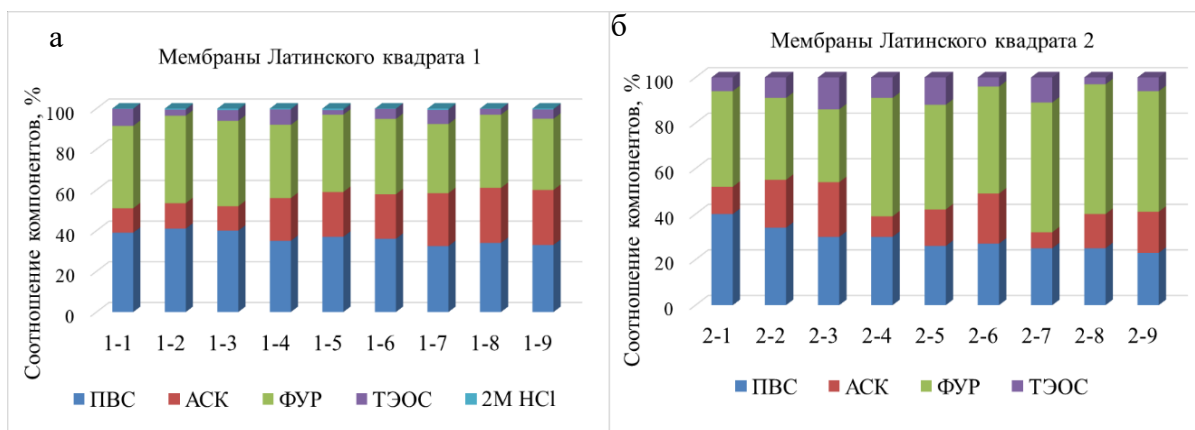


Рисунок 3 – Диаграммы процентного массового соотношения функциональных компонентов гибридных мембран латинских квадратов 1 – (а) и 2 – (б)

В стратегии исследования предусматривалось применение метода многофакторного планирования экспериментов для выбора приемлемого соотношения основных функциональных компонентов гибридных мембран (АСК, ТЭОС и НСl – Латинский квадрат 1 и АСК, ТЭОС и ФУР – Латинский квадрат 2), положительно влияющих на физико-химические свойства мембранного материала, рисунок 2. Маркировка полученных мембран и процентное массовое соотношение функциональных компонентов гибридных катионообменных мембран латинских квадратов 1 и 2 представлены в таблице 1 и на рисунке 3.

Нанодисперсный CeO_2 для гибридной мембраны **2-6-1** получали безводным золь-гель методом. Данный метод квалифицируется как безводный, поскольку в качестве реакционной среды применяют органический растворитель (бензиловый спирт), хотя прекурсором диоксида церия выступает его кристаллогидрат (рисунок 4). Коллоидные растворы CeO_2 в ДМСО готовили диспергированием навески оксида в органическом растворителе с использованием механического – М (гомогенизатор DAIHAN HG-15A-Set-A) и/или ультразвукового – УЗ (диспергатор УЗДН-2Т, 22 кГц) воздействия. В диссертационной работе приведены 10 различных коллоидных растворов, однако в автореферате будут рассмотрены только два из них. Раствор №1, содержащий 0,0106 г навески CeO_2 , и раствор № 2, содержащий 0,0147 г навески CeO_2 . Оба раствора подвергались сначала М воздействию, потом УЗ по

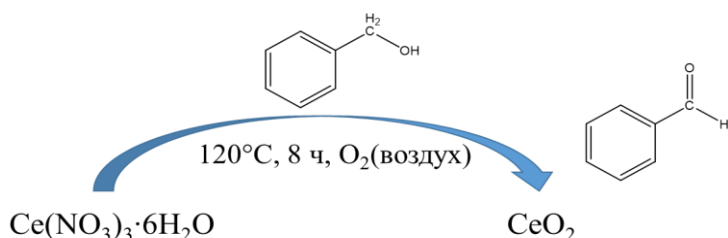


Рисунок 4 – Схема реакции получения CeO_2

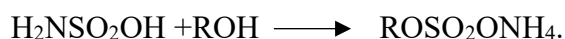
15 минут каждый. Размер коллоидных частиц, их ζ -потенциал и тип дисперсности представлен в таблице 2. Коллоидный раствор CeO_2 № 1 (таблица 2) имеет значения ζ -потенциала 46 ± 3 мВ (высокая агрегативная устойчивость), минимальный гидродинамический диаметр 84 ± 1 нм и монодисперсность $(0,08 \pm 0,05)$. Его использовали для получения гибридной мембраны **2-6-1**.

Таблица 2 – Параметры коллоидных растворов наночастиц CeO_2 в ДМСО

Маркировка	Размер частиц, $D \pm 1$, нм	Дзета потенциал, $\zeta \pm 3$, мВ	Индекс полидисперсности (ИП) $\pm 0,05$	Время М (скорость вращения в обр/мин)/УЗ диспергирования, мин
1	84	46	0,08	15 (13100)/15
2	189	11	0,22	15(13100)/15

Глава 3 посвящена исследованию состава, микроструктуры поверхности и мезоструктуры (надмолекулярной структуры) полученных мембран, а также их физико-химическим свойствам.

В разделе 3.1 методом протонной спектроскопии ЯМР проведён анализ реакционной смеси и её изменений в процессе синтеза мембранного материала состава **1-1** ПВС_{39%}/АСК_{12%}/ФУР_{40,5%}/ТЭОС_{8,4%}/2М НСl_{0,1%}. В ЯМР-спектрах реакционной смеси наблюдались постепенное уменьшение интенсивности сигналов ОН-групп и частичное их исчезновение при поэтапном введении каждого модификатора (АСК, ФУР и ТЭОС в присутствии НСl), которые в спектре немодифицированного ПВС наблюдались при 4,6, 4,4 и 4,2 м.д., а также существенные изменения в структуре сигналов метиновых (СН) при 3,7–4,0 м.д. и метиленовых (СН₂) при 1,2–1,6 м.д. протонов ПВС, протонов фуранового кольца ФУР и АСК, что косвенно указывает на взаимодействие ОН-групп ПВС с модификаторами (рисунок 5, I и II). Так, в ¹Н ЯМР спектре ПВС/АСК (первая проба была отобрана после 8 часов перемешивания реакционной смеси ПВС с АСК) появление сигнала при 7,1 м.д., обусловлено взаимодействием сульфогрупп АСК с ОН-группами ПВС и образованием -OSO₂ONH₄-групп в цепи полимера. В ДМСО АСК в присутствии молекул воды гидролизуетс_я с образованием сульфата аммония. Образовавшийся продукт взаимодействует с ОН-группами ПВС. Также АСК может взаимодействовать с ОН-группами ПВС напрямую согласно реакции:



Сигналы протонов ФУР состава ПВС/АСК/ФУР (вторая проба была отобрана после 12 часов перемешивания ПВС/АСК с ФУР) наблюдаются в виде двух различных наборов: первый включает узкие сигналы ФУР, не прореагировавшего с ПВС (на рисунке отмечены звездочкой), а второй – расширенные сигналы, смещенные в высокопольную область спектра ЯМР ¹Н. Они расположены при 5,58 (1), 6,43 (2, 3) и 7,62 (4) м.д., что соответствует результату взаимодействия ФУР с ОН-группами ПВС. Эти расширения можно объяснить снижением подвижности фуранового цикла при его взаимодействии с ОН-группами ПВС. В результате происходит сшивание ФУР двух полимерных цепей через их ОН-группы и/или сшивание ФУР соседних ОН-групп одной полимерной цепи.

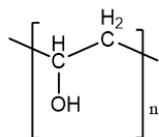
После 4 часов перемешивания реакционной смеси ПВС/АСК/ФУР с ТЭОС была отобрана третья проба, ЯМР спектр которой показывает наличие расширенных сигналов протонов ОН-, СН- и СН₂-групп, триплетного сигнала протонов ¹⁴NH₄⁺ группы, а также сигналов протонов от вступившего и не вступившего в реакцию с ПВС ФУР. Интенсивность сигналов свободного, несвязанного с полимером ФУР еще больше уменьшилась. В ЯМР спектре наблюдается появление узких, интенсивных сигналов протонов этилового спирта: триплетный сигнал протонов при 1,05 м.д. (СН₃), квартетный сигнал при 3,44 м.д. (СН₂) и широкий сигнал при 3,97 м.д. от протонов ОН. Образование молекул этанола, вероятно, указывает на взаимодействие ТЭОС с ОН-группами ПВС.

Однако многокомпонентность системы не позволила точно определить, как протекал процесс взаимодействия ПВС с ТЭОС в ДМСО. Кроме того, качественные ЯМР-сигналы ОН-протонов в ДМСО регистрируются лишь при низких концентрациях ПВС (~5–10 мас. %), а при увеличении концентрации или добавлении воды уширение сигналов из-за протонного обмена увеличивается, ограничивая чувствительность метода, особенно для ядер ¹³С и ²⁹Si. Поэтому для изучения реакций, лежащих в основе синтеза новых гибридных мембран, были подготовлены разбавленные модельные системы (МС): ТЭОС/ДМСО-*d*₆ и ПВС/ТЭОС/ДМСО-*d*₆ с добавлением воды и без неё.

Было определено, что ТЭОС взаимодействует с молекулами воды (содержащейся в ДМСО-*d*₆) с образованием этанола и промежуточного продукта гидролиза ТЭОС (силанолов), рисунок 5, IV.

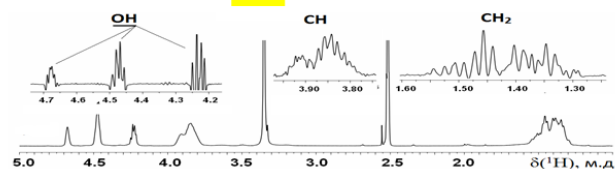
В диссертационной работе показано, что при добавлении воды к раствору ТЭОС/ДМСО-*d*₆, образуются несколько промежуточных продуктов гидролиза ТЭОС (силанолов) и этанол. Модельная система ПВС/ТЭОС в ДМСО является динамической и скорость установления термодинамического равновесия зависит от соотношения основных компонент этой смеси и количества воды в ней. Процесс установления равновесия в модельной системе ПВС/ТЭОС включает образование этанола и промежуточного продукта взаимодействия ТЭОС с водой. Смещение дублетных сигналов ОН-групп ПВС в слабое поле при добавлении к нему ТЭОС и особенно воды позволяют предполагать, что причиной (или одной из причин) этого является образование внутримолекулярных водородных связей. Вероятно, это может указывать на начало процесса взаимодействия продукта гидролиза ТЭОС (силанолов) с ОН-группами ПВС. Образование полимерной сетки «ПВС-силоксан» приводит к

Химическая структура



I

ПВС

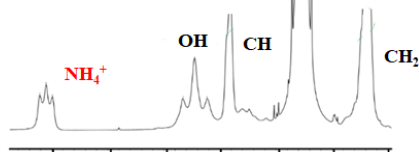
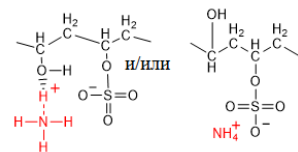


Реакционная смесь

II

ДМСО

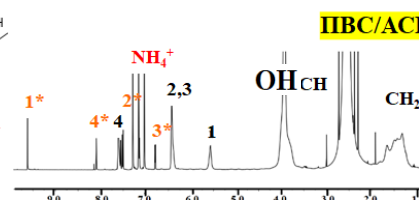
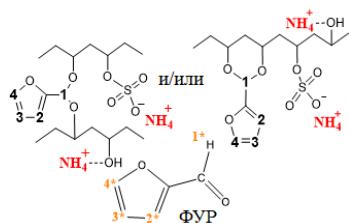
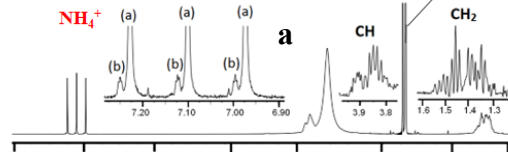
ПВС/АСК



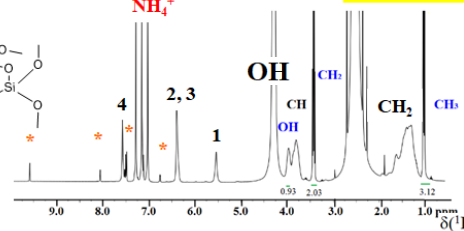
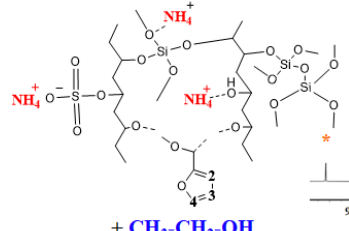
Отвержденные мембраны

III

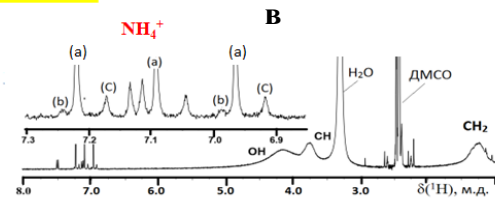
ДМСО



ПВС/АСК/ФУР



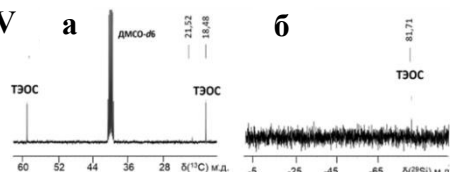
ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС



IV

a

б



V

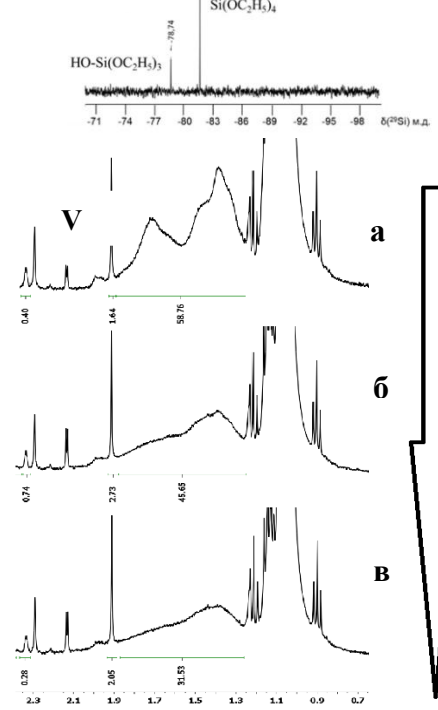


Рисунок 5 – Химическая структура и спектры ЯМР, ДМСО- d_6 : I – немодифицированного ПВС, вставка – увеличенные фрагменты спектра с OH, CH и CH_2 -группами ПВС; II – реакционной смеси и её изменений в процессе синтеза мембранного материала состава 1-1 ПВС_{39%}/АСК_{12%}/ФУР_{40,5%}/ТЭОС_{8,4%}/2М НСl_{0,1%}: компоненты вводятся поэтапно, сначала АСК (ПВС/АСК), затем ФУР (ПВС/АСК/ФУР) и в конце подкисленный ТЭОС (ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС); III – отвержденных мембран состава: ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} и 1-1 ПВС_{39%}/АСК_{12%}/ФУР_{40,5%}/ТЭОС_{8,4%}/2М НСl_{0,1%}. Отдельные фрагменты спектров, представленные в виде вставок. В случае а) и б) указаны центральные компоненты двух триплетов (а) и (б) NH_4^+ -группы, в случае в) указаны пары неперекрывающихся внешних компонентов всех обнаруженных триплетов (а), (б) и (с) NH_4^+ -группы; IV – Фрагменты ЯМР спектров МС ТЭОС_{0,7%}/ДМСО- d_6 -99,3 % на ядрах а) ^{13}C и б) ^{29}Si – полученные через двое суток после приготовления образца и в) ^{29}Si – зарегистрированный через неделю после приготовления образца; V) МС ПВС_{0,28%}/ТЭОС_{0,65%}/H₂O_{0,7 %}/ДМСО- d_6 -98,37%, полученные через 1 час – а, 24 часа – б и 48 часов – в после приготовления образца, стрелкой показано уменьшение интенсивности

увеличению молекулярной массы ПВС и к соответствующему уменьшению эффективной подвижности полимерной цепи.

Этот процесс в протонном спектре модельной системы ПВС/ТЭОС наблюдался в виде существенного изменения структуры спектрального представления сигналов СН- и СН₂-групп ПВС и медленного их исчезновения за счет уменьшения диффузионной и внутримолекулярной подвижности. На рисунке 5, V (а, б, в) показано как изменяется во времени спектральная структура и интенсивность ЯМР сигналов в области протонов метильных групп ПВС модельной системы ПВС_{0,28%}/ТЭОС_{0,65%}/Н₂О_{0,7%}/ДМСО-*d*₆-98,37%. При синтезе мембранного материала скорость образования силанолов и их взаимодействия с ОН-группами ПВС намного выше, чем в модельных системах, за счет присутствия катализатора гидролиза ТЭОС – АСК.

Раздел 3.2 посвящён изучению состава, микро и мезоструктуры, морфологии поверхности полученных мембран.

ЯМР-спектры отвержденных мембран ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, ПВС_{49%}/ФУР_{51%}, ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} и гибридной мембраны Латинского квадрата 1 (рисунок 5, III) ПВС_{39%}/АСК_{12%}/ФУР_{40,5%}/ТЭОС_{8,4%}/2М НСl_{0,1%} схожи со спектрами аналогичных составов реакционной смеси. Стоит отметить, что в ЯМР-спектрах отвержденных гибридных мембран также были обнаружены дополнительные сигналы триплетов ¹⁴NH₄⁺, обозначенные как (b) и (c), указывающие на вероятность возникновения нескольких связанных форм катионов аммония,

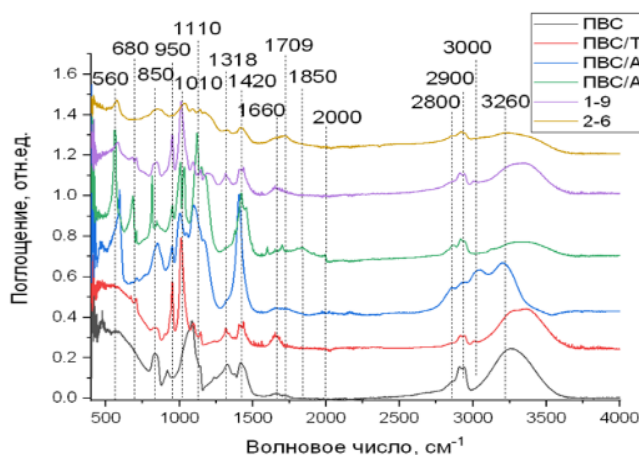


Рисунок 6 – ИК-спектры с приставкой НПВО следующих ПВС-мембран: ПВС_{100%}, ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%}, ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} и гибридных мембран 1-9 и 2-6

спектроскопией. На рисунке 6 представлены для сравнения ИК-спектры гибридных и негибридных мембран. Уменьшение в ИК-спектрах гибридных мембран полос поглощения в области 3540 и 3225 см⁻¹, обусловленных валентными колебаниями межмолекулярно- и, соответственно, внутримолекулярно- связанных гидроксильных групп свидетельствует о взаимодействии ОН-групп с модификаторами. Спектры гибридных мембран 1-9 и 2-6 имеют характерные полосы поглощения мембран на основе ПВС, ПВС/ФУР и ПВС/АСК. При этом появление полос в областях 1074–1050 см⁻¹, 798 см⁻¹ (характерные полосы асимметрического растяжения силоксановой связи Si–O–Si) и в области 1100 см⁻¹ (колебание связи Si–O–C) указывают на образование ковалентной связи между органическими и неорганическими компонентами гибридной мембраны.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных мембран позволил качественно оценить их состав. На рисунке 7 приведены рентгенограммы чистого ПВС_{100%} и модифицированного различными добавками. Из рисунка 7 (а, б, в) видно, что во всех случаях сохраняются два характерных рефлекса ПВС при 2θ ≈ 20° и 2θ ≈ 42°, указывающие на наличие кристаллической фазы в структуре полимера, обусловленной периодичностью расположения гидроксильных групп в его боковой цепи. Эта фаза имеет пространственную группу P2₁/m (моноклинная сингония) с параметрами решётки a = 7,81 Å, b = 2,52 Å, c = 5,51 Å, β = 91°42". Поскольку второй пик выражен слабо и практически не может быть подвергнут анализу, здесь и далее будет рассматриваться только первый. В диссертационной работе

образовавшихся в результате взаимодействия АСК с полимерной цепью ПВС, рисунок 5, III, а, б, в. При этом наличие в составе гибридных мембран продукта взаимодействия тетраэтоксисилана с ПВС и, возможно, кремнеземсодержащего продукта, полученного в результате гидролиза и конденсации ТЭОС в кислой среде, – существенно влияет на положение сигналов связанных форм катионов аммония.

В отличие от отвержденных мембран Латинского квадрата 1, отвержденные мембраны Латинского квадрата 2 практически не растворялись в ДМСО-*d*₆ и, следовательно, их исследование методом жидкофазного ЯМР не представлялось возможным.

Взаимодействие ОН-групп ПВС с модификаторами подтверждается и ИК-

показано, что при модифицировании ПВС ФУР и ТЭОС пик уширяется и приобретает асимметричную форму, что может свидетельствовать об уменьшении кристалличности. Предположительно это связано с большим распределением модифицирующих добавок. При модифицировании ПВС АСК такого явления не наблюдается. Модификация ТЭОС не приводит к образованию каких-либо дополнительных фаз, в то время как ФУР и, в особенности, АСК демонстрируют появление дополнительных пиков (рисунок 7 (а, б, в)). Они не идентифицируются ни как принадлежащие чистой АСК, ни как её возможным производным, таким, как сульфат, гидросульфат или сульфамат аммония. Вместе с тем, есть работы, в которых приводятся дифрактограммы ПВС, допированного сульфатом или сульфаматом аммония, где наблюдаются сходные рефлексы. На дифрактограммах (рисунок 7б) у всех мембран группы Латинский квадрат, кроме 1-1 (содержащей большее количества ТЭОС и самое минимальное количество АСК), видны пики ПВС/АСК в малоугловой области.

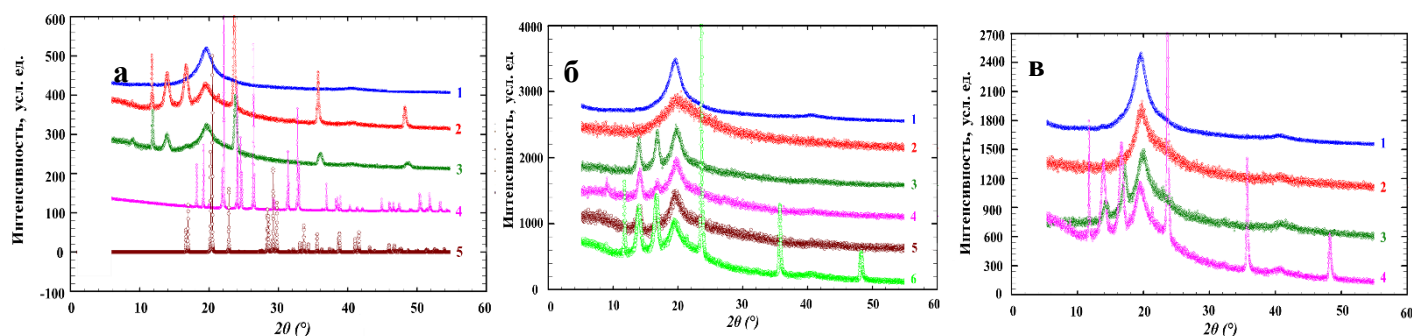


Рисунок 7 – Рентгенограммы мембран, где ПВС_{100%} –(1): а) ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} (2), ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} (3), АСК (4) и сульфата аммония (5), б) Латинский квадрат 1: 1-1 (2), 1-3 (3), 1-6 (4), 1-8 (5), ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} (6); в) Латинский квадрат 2: 2-7 (2), 2-5 (3), ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} (4)

В области больших углов (то есть, малых межплоскостных расстояний) они отсутствуют. Пик при $2\theta \approx 20^\circ$ для мембраны 1-1 уширен, указывая на снижение кристалличности ПВС из-за взаимодействия с модификаторами. Такая же картина наблюдается и для группы Латинский квадрат 2 (рисунок 6в): отсутствие дополнительных рефлексов для образца 2-7 и их наличие в области малых углов для мембраны 2-5, что, видимо, связано с большим количеством АСК в ее составе. Уширение пика в случае сшитых большим количеством ФУР образцов из этой группы также указывают на высокое содержание аморфной фазы.

Таким образом, все модификаторы влияют на степень кристалличности ПВС, характер изменений зависит от их типа и количества. Добавление ФУР и ТЭОС приводит к уширению и асимметризации основного пика. Увеличение аморфной фазы наблюдается при высокой степени сшивки ФУР. Также введение ФУР и АСК в ПВС вызывают появление дополнительных пиков, эти пики не идентифицируются как принадлежащие чистой АСК или её простым производным, возможно, образование кластеров сульфата и сульфамата аммония.

Оценка морфологии поверхности полученных мембран на основе ПВС была проведена с помощью СЭМ. Как видно из рисунка 8 (А, Б и В), поверхность всех мембранных материалов имеет характерные неоднородности, размер которых варьируется от несколько нм до десятков мкм и зависит от состава исследуемых мембран. Наиболее однородную, структурированную и гладкую поверхность среди негибридных мембран имеет – ПВС_{49%}/ФУР_{51%} (рисунок 8А), что указывает на образование гомогенной и упорядоченной структуры мембранного материала. Мембраны ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} имеют неоднородные и бугристые поверхности. Однако, микроструктура поверхности ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} более плотная и иерархически организована, т.к. продукты гидролиза и конденсации ТЭОС взаимодействуют с ОН-группами ПВС, сшивая их. Иерархическая организация поверхности мембранного материала обусловлена формированием в нём сложных структур с самоподобными элементами – фракталами, что было подтверждено с помощью дифракционного метода – МУРР и более подробно описано ниже. В диссертационной работе показано, что однородность поверхности гибридных мембран Латинского квадрата 1 увеличивается с уменьшением содержания в них АСК и ТЭОС, и повышением ФУР. Очевидно, что повышение концентрации сшивающего агента (ФУР) и уменьшение концентрации ионного допанта (АСК) в составе гибридных мембран Латинского квадрата 2, по сравнению с составом мембран Латинского квадрата 1,

способствует формированию более однородной структуры поверхности этих мембран, рисунок 8(Б и В). Более однородная микроструктура поверхности гибридных мембран Латинского квадрата 2 (по сравнению с мембранами Латинского квадрата 1, негибридными мембранами и $\text{PVC}_{78\%}/\text{ТЭОС}_{22\%}$) улучшит их механические свойства в воде (снизит набухание).

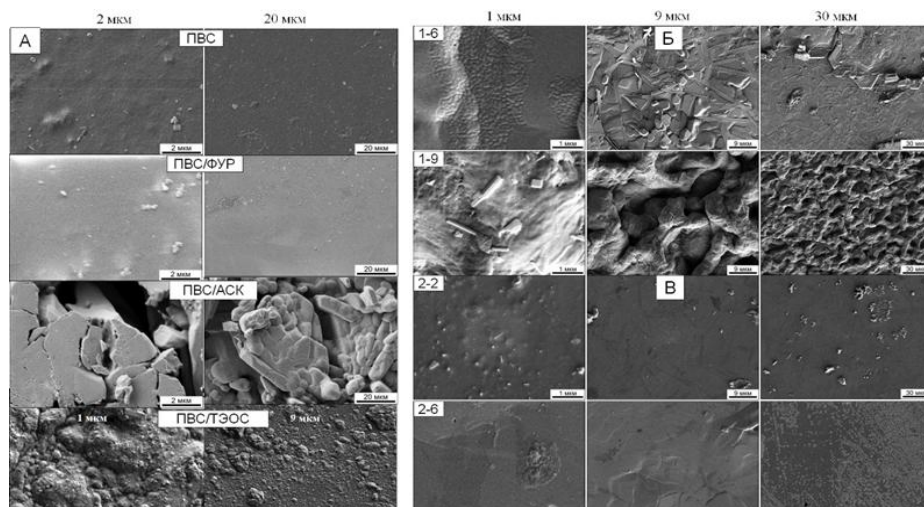


Рисунок 8 – СЭМ-изображения PVC-мембран: с бар линией 2 и 20 мкм – А) $\text{PVC}_{100\%}$, $\text{PVC}_{49\%}/\text{ФУР}_{51\%}$, $\text{PVC}_{62,5\%}/\text{АСК}_{37,5\%}$, $\text{PVC}_{78\%}/\text{ТЭОС}_{22\%}$ (бар линии 1 и 9 мкм), с бар линией 1, 9 и 30 мкм – Б) мембраны Латинского квадрата 1: 1-6 и 1-9, В) мембраны Латинского квадрата 2: 2-2 и 2-6

Для получения более полной информации об организации надатомной структуры (размер и форма неоднородностей, тип их агрегации) в исследуемых мембранах был привлечен метод МУРР, который широко используется для исследования мезоструктуры различных материалов, в том числе полимерных, в диапазоне масштабов от 1 до 100 нм.

На рисунке 9 в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости интенсивности $I_s(q)$ МУРР пленки PVC , термообработанного PVC (при температуре 90°C в течение 2

часов), а также PVC модифицированного АСК и ФУР , соответственно. Вид зависимостей $I_s(q)$ для исходного PVC (рисунок 9а, кривая 1) и термообработанного PVC (PVC_T) (рисунок 9а, кривая 2) типичен для рассеяния на двухфазных полимерных материалах, состоящих из кристаллической и аморфной составляющей. На кривых зависимостей интенсивности рассеяния $I_s(q)$ для $\text{PVC}_{100\%}$ и PVC_T присутствует широкий пик с максимумом при $q_{\max} \sim 0,063-0,066 \text{ \AA}^{-1}$, свидетельствующий о структурных корреляциях между рассеивающими неоднородностями по типу ближнего порядка с расстоянием между центрами неоднородностей (длина структурных корреляций) $L = 2\pi/q_{\max} \approx 95-100 \text{ \AA}$. Такие кристаллические домены образованы гидроксильными группами цепей PVC , которые связаны друг с другом водородными связями, что приводит к более регулярной упаковке цепей полимера в кристаллитах. В области малых переданных импульсов ($q < 0,02 \text{ \AA}^{-1}$) зависимость $I_s(q)$ подчиняется степенному закону q^{-n_2} со значением показателя $n_2 > 4$, указывающего на диффузную границу между кристаллической и аморфной фазами. Размер неоднородностей превышает $\approx 350 \text{ \AA}$.

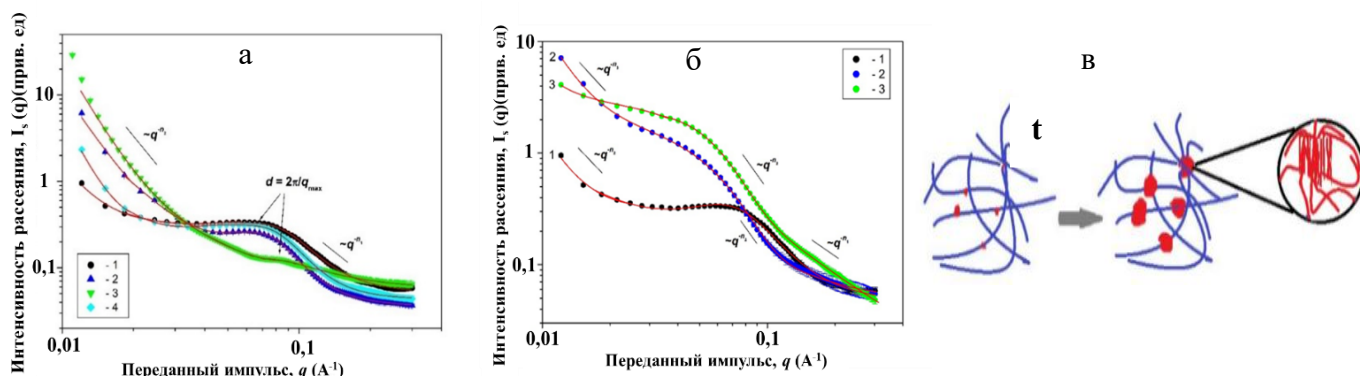


Рисунок 9 – Зависимости интенсивности $I_s(q)$ МУРР от переданного импульса q для образцов: а) $\text{PVC}_{100\%}$ (1), PVC_T (2), $\text{PVC}_{62,5\%}/\text{АСК}_{37,5\%}$ (3) и $\text{PVC}_{49\%}/\text{ФУР}_{51\%}$ (4); б) $\text{PVC}_{100\%}$ (1), ТЭОС (2) и $\text{PVC}_{78\%}/\text{ТЭОС}_{22\%}$ (3). Сплошные линии – результат аппроксимации экспериментальных данных с использованием математических формул; в) Схематическое изображение увеличения кристалличности PVC после его термообработки. Кристаллические домены (ламели) – обозначены красным, полимерная цепь – синим

Рассеяние для образцов ПВС/ФУР и ПВС/АСК, качественно соответствует рассеянию для ПВС_{100%} и ПВС_Т (рисунок 9а). Однако, для образца ПВС/ФУР (кривая 4, рисунок 9а) пик слегка смещен в область меньших переданных импульсов (до $q_{\max} \sim 0,058 \text{ \AA}^{-1}$), что явно свидетельствует об увеличении длины структурных корреляций L до $\approx 108 \text{ \AA}$, в то время, как у образца ПВС/АСК данный пик (кривая 3, рисунок 9а) становится слабовыраженным и существенно смещенным в область больших переданных импульсов (до $q_{\max} \sim 0,085 \text{ \AA}^{-1}$). Последнее явно свидетельствует о существенном уменьшении длины структурных корреляций L до $\approx 75 \text{ \AA}$ и, по-видимому, обусловлено частичным разрушением кристаллической фазы в ПВС в процессе сульфатирования. Степенной закон с показателя степени $n_2 > 4$ сохраняется для всех модифицированных образцов.

На рисунке 9б (двойной логарифмический масштаб) представлены кривые МУРР для ПВС_{100%}, ТЭОС и ПВС_{78%/ТЭОС_{22%}}. Рассеяние для ПВС_{78%/ТЭОС_{22%}} качественно повторяет чистый ТЭОС (из-за его высокой плотности длины рассеяния) и сильно отличается от ПВС. На кривых ТЭОС и ПВС_{78%/ТЭОС_{22%}} выделяются три степенных участка q^{-n_2} с разными n , между ними – экспоненциальный (Гинье). Характерный размер неоднородностей R_c для каждого уровня оценён из режима Гинье (для сферических частиц $R_c = \sqrt{(5/3) \cdot R_{g1}}$). Картина типична для трехуровневой иерархической структуры. R_{c1} оценить невозможно из-за наложения вклада от q^{-n_2} при малых q , но его верхняя граница $> R_{c1} = \pi/q_c$. Оценка n_3 для ПВС/ТЭОС также затруднена из-за малости диапазона наблюдения зависимости q^{-n_3} .

Таблица 3 – Параметры мезоструктуры исходного и модифицированного ПВС

Образцы	ПВС _{100%}	ПВС (термообра ботанный)	ПВС _{49%/} ФУР _{51%}	ПВС _{62,5%/} АСК _{37,5%}	ТЭОС	ПВС _{78%/} ТЭОС _{22%}
3-й структурный уровень						
$R_{c3} \text{ \AA}$	нет				> 350	
$D_{s3} = 6 - n_3$	нет				$2,58 \pm 0,04$	-
2-й структурный уровень						
$R_{c2}, \text{ \AA}$	> 350				39 ± 3	40 ± 3
1-й структурный уровень						
$L, \text{ \AA}$	$100,3 \pm 0,3$	$94,9 \pm 0,3$	$107,7 \pm 0,3$	$74,9 \pm 0,3$	-	
$R_{c1}, \text{ \AA}$	24 ± 1	35 ± 1	26 ± 1	16 ± 1	> 35	> 30

Таким образом ПВС_{100%} включает в себя кристаллические домены ламеллярной формы с толщиной $R_{c1} \approx 2,5 \text{ нм}$, структурированные по типу ближнего порядка с характеристическим расстоянием $L \approx 10 \text{ нм}$, а также аморфную составляющую с диффузной границей раздела фаз. Термообработка ПВС приводит к уменьшению длины структурных корреляций L до $\approx 9,5 \text{ нм}$ с увеличением толщины кристаллических доменов R_{c1} до $\approx 3,5 \text{ нм}$ (рисунок 9в).

В то же время, влияние модифицирования ПВС ФУР и АСК на надатомную структуру носит явно разнонаправленный характер. Так, добавление ФУР увеличивает L до $\approx 11 \text{ нм}$, сохраняя толщину кристаллических доменов $R_{c1} \approx 2,5 \text{ нм}$ (что указывает на частичное сшивание цепей полимера по ОН-группам), а сульфатирование ПВС приводит к частичному разрушению кристаллической структуры ($R_{c1} \approx 1,5 \text{ нм}$) с существенным уменьшением длины структурных корреляций $L \approx 7,5 \text{ нм}$. По всей видимости, сульфогруппы модифицированного ПВС участвуют в образовании дополнительных водородных связей, которые способствует стягиванию полимерной цепи. В свою очередь, при использовании ТЭОС для модификации ПВС наблюдается формирование сложноорганизованной структуры, состоящей на 1-м структурном уровне из вытянутых объектов (фибриллы) с длиной $R_{c1} > 3 \text{ нм}$; на 2-м структурном уровне – из поверхностно-фрактальных кластеров с верхней границей самоподобия $R_{c2} \approx 4 \text{ нм}$ и фрактальной размерностью $D_{s2} = 2,50$, из которых на 3 структурном уровне формируются агрегаты с $R_{c2} > 35 \text{ нм}$. Вероятно, фибриллы представляют собой силоксановые структуры, образовавшиеся в результате гидролиза ТЭОС и последующей конденсации продуктов гидролиза (силанолов) друг с другом и/или с ОН-группами ПВС.

Анализ экспериментальных данных МУРР мембран Латинского квадрата 1 (таблица 4) показал, что все мембраны, относящиеся к группе Латинский квадрат 1, представляют собой трехуровневые иерархические структуры, подобные структурам ТЭОС и ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%}. Размер неоднородностей трехуровневых структур мембранных материалов находится в корреляционной зависимости от количества в них ТЭОС и АСК: с увеличением количества ТЭОС в мембранном материале повышается и их размер, например, размер агрегатов II структурного уровня мембраны **1-1**, содержащей 0,23 мл ТЭОС, составляет 78 нм, что больше размера таковых агрегатов мембран **1-2** (27,8 нм) и **1-8** (16,2 нм), содержащих по 0,07 мл ТЭОС в каждом составе, тогда как повышение АСК, наоборот, способствует уменьшению их размера (**1-2** – 0,3 г АСК, а **1-8** – 0,8 г). На рисунке 10, исходя из полученных данных МУРР, на примере гибридных мембран **1-1**, **1-2** и **1-8**, представлено схематическое изображение возможного образования их трехуровневой надмолекулярной структуры из молекулярных ассоциаций (агрегата макромолекул), которые в свою очередь состоят из модифицированных полимерных цепей ПВС (молекулярная структура).

Таблица 4. Мезоструктура мембран Латинских квадратов 1 и 2

Образцы	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
3-й структурный уровень									
$R_{c3}, \text{\AA}$	> 700								
$D_{s3} = 6 - n_3$	-	2,27±0,02	-	2,26±0,02	-	-	2,36±0,02		-
2-й структурный уровень									
$R_{c2} > \pi/q_c$	> 390	-	> 420	> 250	-	-	-	-	-
$R_{c2} = \sqrt{(5/3)} \cdot R_{g2}, \text{\AA}$	-	139±10	-	-	137 ± 10	243 ± 17	159 ± 12	81±6	86 ± 6
$D_{s2} = 6 - n_2$	-	2,34 ± 0,02	2,33 ± 0,02	-	2,78 ± 0,02	2,62 ± 0,02	2,82 ± 0,02	-	2,74 ± 0,02
1-й структурный уровень									
$R_{c1} = \sqrt{(5/3)} \cdot R_{g1}, \text{\AA}$	32,6 ± 0,5	28,4 ± 0,5	24,1 ± 0,4	34,3 ± 0,5	29,8 ± 0,5	30,7 ± 0,5	35,9 ± 0,6	23,3 ± 0,4	31,9 ± 0,5
$D_{s1} = 6 - n_1$	2,20 ± 0,03	2,42 ± 0,04	2,07 ± 0,04	2,70 ± 0,03	2,53 ± 0,03	2,94 ± 0,03	2,72 ± 0,03	2,58 ± 0,02	2,80 ± 0,02
Образцы	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9
2-й структурный уровень									
$R_{c2}, \text{\AA}$	> 700								
1-й структурный уровень									
$R_{c1} = \sqrt{(5/3)} \cdot R_{g1}, \text{\AA}$	50 ± 2	51 ± 2	125 ± 5	57 ± 2	70 ± 3	59 ± 2	66 ± 3	53 ± 2	63 ± 2
$D_{s1} = 6 - n_1$	2,46 ± 0,02	2,16 ± 0,02	2,76 ± 0,02	2,09 ± 0,02	2,33 ± 0,02	2,31 ± 0,02	2,19 ± 0,02	2,05 ± 0,01	2,26 ± 0,02

Анализ экспериментальных данных МУРР (таблица 4) показал, что все мембраны, относящиеся к группе Латинский квадрат 2, представляют собой двухуровневые иерархические структуры, 1-й структурный уровень которых состоит из сферических поверхностно-фрактальных неоднородностей с

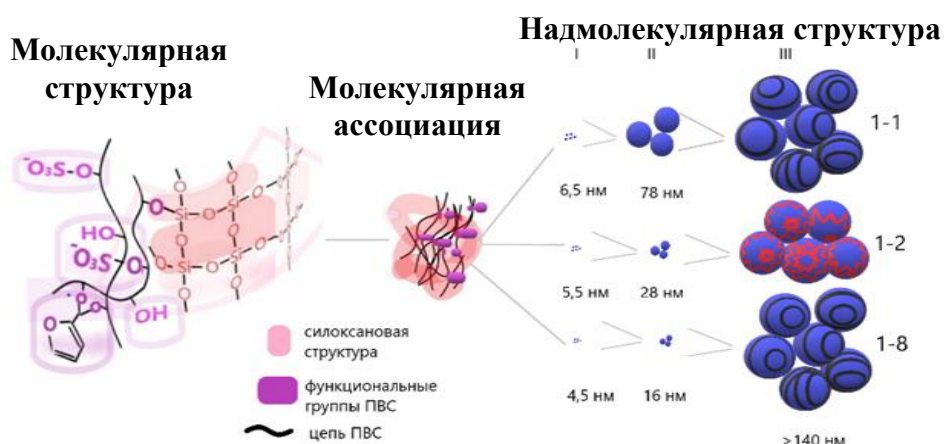


Рисунок 10 – Схематическое изображение образования трехуровневой надмолекулярной структуры гибридных мембран 1-1, 1-2 и 1-8 из молекулярной структуры, где «диффузная» поверхность агрегатов III структурного уровня 1-1 и 1-8 обозначена черными кругами на синих сферах, а образование поверхностно-фрактальных агрегатов III структурного уровня 1-2 обозначено синими сферами с красными зигзагообразными кругами

характерным размером $d_{c1}=2 \cdot R_{c1}$ от 10 (мембрана **2-1**) до 25 нм (мембрана **2-3**) и фрактальной размерностью D_{s1} от 2,05 (мембрана **2-8**) до 2,76 (мембрана **2-3**). Размер сферических поверхностно-фрактальных неоднородностей также находится в корреляционной зависимости от количества ТЭОС в мембранных материалах: чем больше количество ТЭОС в составе

мембранного материала, тем больше размер этих неоднородностей. Повышение количества ФУР в мембранном материале в целом способствует уменьшению размера его агрегатов. На 2-м структурном уровне из поверхностно-фрактальных неоднородностей формируются крупномасштабные ($d_{c2}=2 \cdot R_{c2} > 140$ нм) неоднородности (кластеры), обладающие «диффузной» поверхностью ($n_2 > 4$). Повышенное содержание ТЭОС в мембранных материалах группы Латинского квадрата 2 по сравнению с мембранами Латинского квадрата 1 способствует образованию двухуровневых иерархических структур большего размера.

Такая сложная организация надмолекулярной структуры гибридных ПВС-мембран должна способствовать низкому кроссоверу молекулярного водорода за счет образования фрактальной структуры при гидролитической поликонденсации ТЭОС и формированию пространственно-сшитой

сетки $\text{АСК} - \text{ПВС} - (\text{Si-O-Si-O-})$ ФУР , в которой сульфатированные центры АСК создают протонные пути без увеличения газопроницаемости. Скорее всего с увеличением содержания ФУР и ТЭОС в таких мембранных материалах будет наблюдаться еще большее снижение кроссовера водорода.

Раздел 3.3 посвящён изучению физико-химических свойств полученных мембранных материалов.

В работе были исследованы термические свойства полученных негибридных ПВС_{100%}, ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} и гибридных ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} мембранных материалов, а также гибридных **1-1** и **2-5** в интервале температур от +35 до +800 °С со скоростью нагрева 20°С/мин, идентификацию образовавшихся газообразных продуктов проводили с помощью совмещенного масс-спектрометра. Сравнение максимумов температур разложения полимерных матриц негибридных и гибридных мембран показал, что температурный максимум разложения немодифицированного ПВС – ПВС_{100%} соответствует температуре +502 °С, тогда как таковой максимум для гибридной мембраны ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} соответствует температуре +564 °С. Такой результат может быть обусловлен формированием силоксановой сетки и образованием ковалентных связей Si–O–C, усиливающих структурную устойчивость материала при более высоких температурах. Введение АСК в полимерную матрицу ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} инициирует процесс разрыва связи C–O–S– (десульфуризация) при +213°С, но при этом по сравнению с немодифицированным ПВС смещает температурный максимум разложения полимерной цепи в сторону больших температур – +533°С. Вероятно, это обусловлено тем, что полярные сульфатные группы в цепи полимера формируют дополнительные межмолекулярные взаимодействия (например, образование водородных связей) в мембранном материале. Десульфуризация мембраны ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} начинается при +275°С, а полное разложение органической составляющей при +544°С. Введение ФУР способствует повышению термической устойчивости мембранного материала.

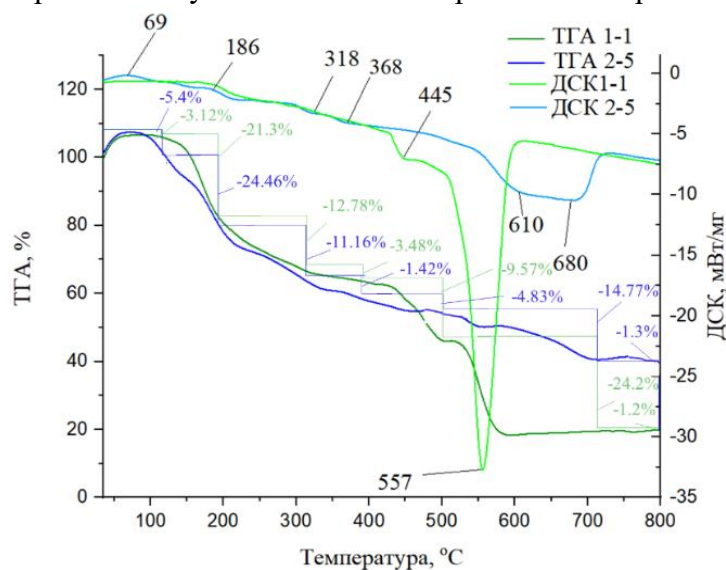


Рисунок 11 – Кривые ТГА и ДСК, полученные при нагревании образцов мембран 1-1 и 2-5

Термограммы комплексного термического анализа представлены в отношении двух гибридных мембран из 1 и 2 Латинских квадратов: **1-1** ПВС_{39%}/АСК_{12%}/ФУР_{40,5%}/ТЭОС_{8,4%}/2М НCl_{0,1%} и **2-5** ПВС_{26%}/АСК_{16%}/ФУР_{46%}/ТЭОС_{12%}, рисунок 11. На кривых ТГ и ДТГ двух гибридных мембран видно наличие пяти ступеней потерь массы и двух участков монотонных потерь массы без ощутимых тепловых эффектов. Все участки на кривых комплексного термического анализа гибридных мембран достаточно тождественны, однако различаются по температурным интервалам и величинам потерь массы. Мембрана **2-5**, содержащая большее количество ТЭОС и ФУР, проявляет более высокую термическую стабильность: температура интенсивного разложения полимерной цепи сдвинута вверх на ~50 °С

(+610 °C против +557 °C), а потери массы на этой стадии снижены почти вдвое (14,77 % против 24,2 %). Кроме того, мембрана **2-5** теряет больше связанной воды на начальной стадии (5,4 % против 3,12 %). Таким образом, увеличение доли ТЭОС и ФУР в составе мембраны положительно влияет на её термостойкость.

Ионная проводимость и степень набухания являются одними из важнейших параметров, определяющих эксплуатационные характеристики электролитических мембран.

Для всех разработанных мембран была измерена ионная проводимость предварительно увлажненных мембран. Среди негибридных мембран максимальное значение ($1,53 \cdot 10^{-2}$ См/см при +80 °C) показала мембрана ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%}. Для сравнения, коммерческая мембрана Nafion-115 при +50 °C имеет проводимость $1,40 \cdot 10^{-2}$ См/см.

Все гибридные мембраны двух Латинских квадратов (рисунок 12, а и б) имеют более широкий температурный диапазон проводимости, чем мембрана Nafion-115, причем мембраны Латинского квадрата 1 демонстрируют более высокие значения проводимости. С увеличением количества АСК (от **1-1** к **1-9**) возрастают и значения их ионной проводимости, поэтому гибридная мембрана **1-9** имеет наибольшее значение удельной ионной проводимости – $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ См/см при +95 °C. Остальные гибридные мембраны Латинского квадрата 1 имеют значения удельной ионной проводимости в пределах $1,3 \cdot 10^{-3}$ – $1,92 \cdot 10^{-2}$ См/см, при +95–+120°C (рисунок 12а).

С увеличением количества ФУР и ТЭОС в составе гибридных мембран Латинского квадрата 2 снижаются и значения ионной проводимости последних, при этом температурный максимум проводимости смещается в сторону больших температур. Из рисунка 12а видно, что самые высокие значения ионной проводимости ($1,00 \cdot 10^{-2}$ См/см при температурном максимуме +120 °C) имеет мембрана **2-6** ПВС_{27%}/АСК_{22%}/ФУР_{47%}/ТЭОС_{4%} среди полученных мембран Латинского квадрата 2, следовательно, у неё наиболее предпочтительное соотношение функциональных компонентов мембранного материала. Температурная зависимость логарифма проводимости всех мембран в интервале +20°C – +120 °C имеет аррениусовский характер (рисунок 12б). Энергия активации (E_a) негибридных мембран ниже, чем у гибридных, что связано с влиянием ТЭОС. E_a гибридных мембран (0,09–0,31 эВ) снижается с ростом содержания АСК; минимум (0,09 эВ) у мембраны **2-6**.

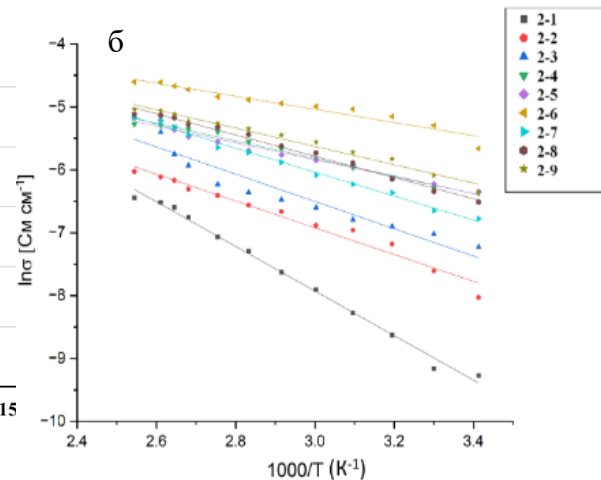
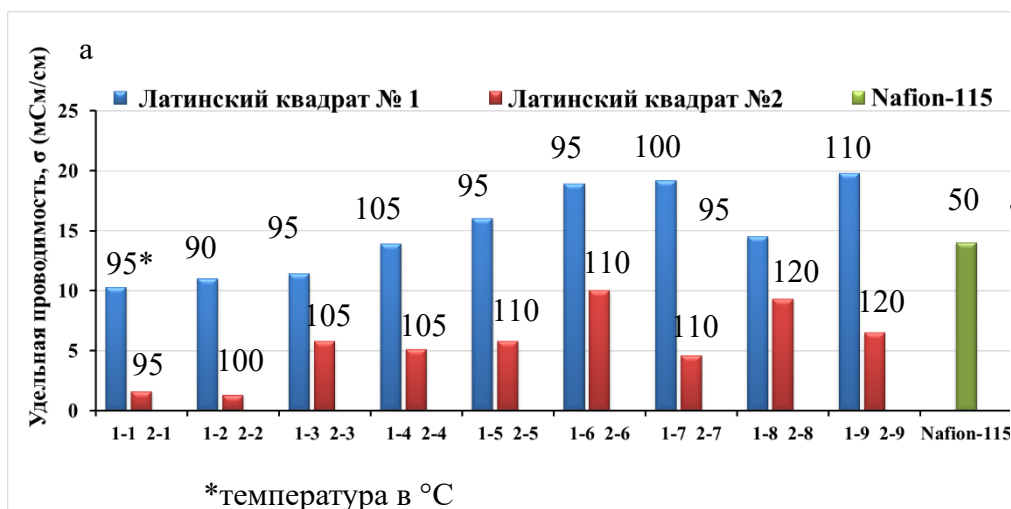
При температуре более +120 °C E_a возрастает. Значения E_a полученных гибридных мембран сопоставимы с Nafion (0,209 эВ), что указывает на единый механизм переноса протона – прыжковый (механизм Гротгуса) с $E_a \sim 0,1$ –0,4 эВ.

Несшитый ПВС растворим в воде, тогда как сшитый набухает, но не растворяется за счёт образования поперечных химических связей и трёхмерной сетки. Степень набухания модифицированных мембран отражает качество сшивки: чем она выше, тем ниже механическая прочность в воде. СЭМ-изображения позволяют косвенно определить способность к набуханию в воде полученных мембран по рыхлости и неоднородности поверхности. Среди негибридных образцов ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} – водорастворима, сшитая ПВС_{49%}/ФУР_{51%} имеет набухание 52 %, а негибридная ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} – 280 %.

Невысокой степенью набухания обладают мембраны Латинского квадрата 2, имеющие более гладкую и структурированную поверхность на СЭМ изображениях, среди которых самое низкое значение набухания (54%) имеет мембрана **2-9**, содержащая в своем составе наибольшее количество сшивающего агента ФУР, а также достаточное количество ТЭОС (рисунок 12в). Следует отметить, что по сравнению с мембраной Nafion-115, обладающей степенью набухания около 20 %, полученные мембраны ПВС демонстрируют более высокие значения водопоглощения. Тем не менее разработанные нами мембраны являются конкурентоспособными.

Анализ литературных данных показал, что катионообменные мембраны на основе ПВС обладают высокими показателями степени набухания, обычно в пределах 50–350 % после непродолжительной выдержки в воде в течение 12–24 часов. Полная ионообменная ёмкость (ПОЕ) ряда исследованных катионообменных мембран очень высокая и варьирует в пределах от 5.12 до 9.44 мг-экв/г. Высокое содержание АСК в составе некоторых из них в сочетании с повышенной степенью набухания и проводимостью (обусловленными низким содержанием ТЭОС и ФУР) способствует увеличению ПОЕ.

С помощью дисперсионного анализа ANOVA по двум планам «латинский квадрат» можно определить, какие функциональные компоненты мембранного материала существенно влияют на значения одних из самых важных параметров ионообменных мембран – ионной проводимости и



№	Энергия активации, E_a (эВ)	№	Энергия активации, E_a (эВ)
1-1	0.23	2-1	0.31
1-2	0.16	2-2	0.18
1-3	0.16	2-3	0.19
1-4	0.14	2-4	0.12
1-5	0.13	2-5	0.12
1-6	0.13	2-6	0.09
1-7	0.12	2-7	0.16
1-8	0.13	2-8	0.15
1-9	0.12	2-9	0.13
ПВС/АСК	0.08		
ПВС/АСК/ФУР	0.07		
Nafion-115	0.209		

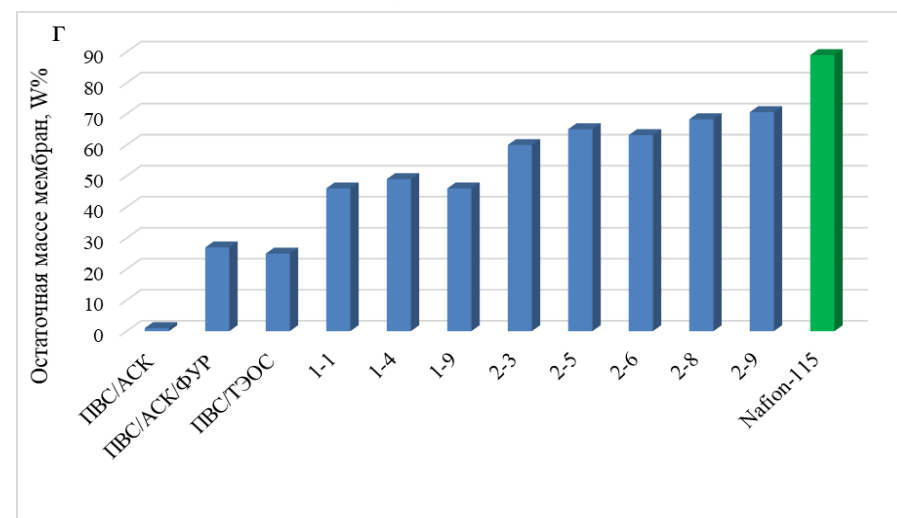
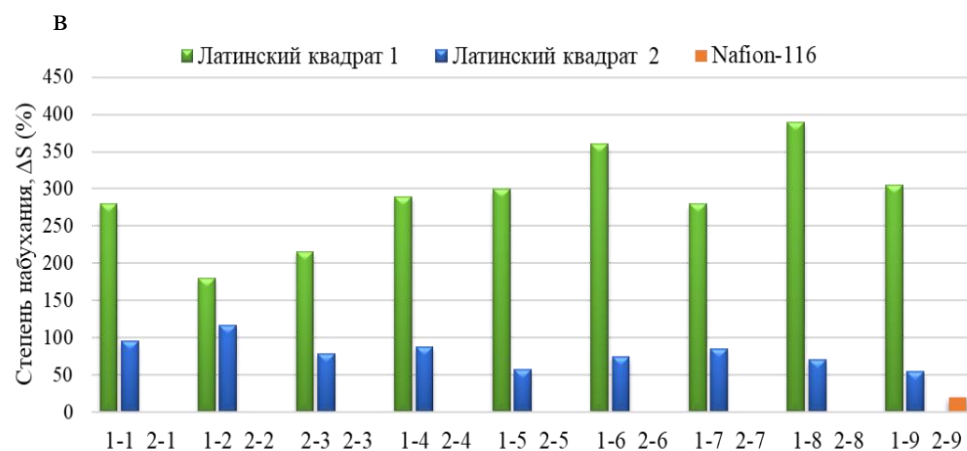


Рисунок 12 – Физико-химические свойства полученных мембран и эталонной мембраны Nafion-115: а) температурные максимумы ионной проводимости увлажненных мембран; б) зависимость логарифма ионной проводимости гибридных мембран Латинского квадрата 2 от обратной температуры. Таблица – энергия активации мембран; в) степень набухания мембран после их выдержки в дистиллированной воде в течение 10 суток; г) остаточная масса мембран после их нахождения в реагенте Фентона в течение 24 часов

степени набухания в воде. Из анализа данных, оцениваемых мембран Латинского квадрата 1 (рисунок 12 а, в), а также значений критерия Фишера (F), наиболее значимыми факторами с уровнем достоверности 90 и 99 % ($F_{экс} > F_{табл}$, $F_{табл}[2,2]_{0,10} = 9,0$ и $F_{табл}[2,2]_{0,01} = 99,0$) для двух параметров является количество ионного допанта АСК (фактор А) и ТЭОС (фактор В). На степень набухания этих мембран влияет также концентрация 2М НСl (фактор С), поскольку критерий Фишера $F_{экс} = 448,43$ для него значительно превышает табличное значение $F_{табл}[2,2]_{0,01} = 99,0$. Для мембран Латинского квадрата 2, оцениваемых по ANOVA, наиболее значимым фактором при уровне достоверности 90% ($F_{экс} > F_{табл}$) для обоих параметров (удельной ионной проводимости и степени набухания) является количество сшивающего агента ФУР, используемого при синтезе мембран. Однако на значения удельной ионной проводимости также влияют и другие факторы с уровнем достоверности 90%: количество ионного допанта АСК (фактор В) и ТЭОС (фактор С).

Для ряда полученных мембран была определена их окислительная стойкость в реагенте Фентона (рисунок 12г). Мембрана ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} после 24-часового агрессивного воздействия окислителя реагента Фентона почти полностью деградировала. Однако введение в состав ПВС сшивающего агента (ФУР) увеличивает её устойчивость к окислителю (остаточная масса ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} равна 25%). Добавление к ПВС ТЭОС (ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%}) также способствует повышению окислительной стойкости его мембранного материала, что косвенно указывает на взаимодействия ОН-групп ПВС с продуктами гидролиза и конденсации ТЭОС. Гибридные мембраны двух Латинских квадратов уменьшили свою массу на 40% и более. Окислительная стойкость гибридных мембран Латинского квадрата 2 больше таковой гибридных мембран Латинского квадрата 1. Наибольшее значение остаточной массы было у мембраны **2-9** ПВС_{23%}/АСК_{18%}/ФУР_{53%}/ТЭОС_{6%}, содержащей большое количество ФУР и ТЭОС в своем составе.

Глава 4 посвящена разработке и исследованию термо- и окислительностойких гибридных мембран на основе модифицированного поливинилового спирта с добавлением наночастиц СеО₂.

В разделе **4.1** раскрываются особенности безводного золь-гель синтеза наночастиц СеО₂ и получения его коллоидных растворов. Рентгенофазовый анализ подтвердил структуру флюорита СеО₂ (рисунок 13а). Значимых дополнительных пиков не выявлено, что подтверждает монофазность полученного состава. Увеличение ширины рефлексов по сравнению с инструментальными величинами может быть связано с нанодисперсностью порошка СеО₂. Размер области когерентного рассеяния наночастиц СеО₂ в предположении её изотропного характера был определен по формуле Шеррера по пику с наибольшей интенсивностью (111) и составил 9–10 нм. На СЭМ-изображении (рисунок 13б), видно, что оксидный порошок достаточно однородный, состоит из шарообразных агрегатов размером 150–200 нм, которые в свою очередь состоят из плотно прилегающих друг к другу частиц меньшего размера. Анализ изотермы адсорбции азота (модель БДХ, Р/Р₀ = 0–0,4) показал, что порошок СеО₂ является микропористым ($d < 2$ нм) с изотермой типа I (Лэнгмюра) по классификации ИЮПАК. Удельная площадь поверхности, рассчитанная по модели Лэнгмюра, составила ≈ 34 м²/г.

Полученный микропористый порошок диоксида церия диспергировали в ДМСО при различных условиях. Коллоидный раствор №2 (ζ -потенциал 46 ± 3 мВ) был выбран для синтеза мембран, как обладающий минимальным гидродинамическим диаметром (84 ± 1 нм) и высокой монодисперсностью (ИП $0,08 \pm 0,05$), рисунок 13в, полученный с помощью механического в течение 15 мин, при скорости ~ 13100 об/мин и ультразвукового (в течение 15 мин) диспергирования.

Раздел 4.2 посвящён изучению состава, строения и свойств полученных гибридных мембран с СеО₂ (**2-6-1** ПВС_{27%}/АСК_{21%}/ФУР_{47%}/ТЭОС_{4%}/СеО_{2-1%}) и без него (**2-6** ПВС_{27%}/АСК_{22%}/ФУР_{47%}/ТЭОС_{4%}). ИК-спектры гибридных мембран **2-6** и **2-6-1** (рисунок 13г) практически идентичны друг другу, вероятно, потому что введенный в мембранный материал 1 мас. % СеО₂ не влияет на положение максимумов характеристических полос поглощения. На ИК-спектре СеО₂ наблюдается набор полос поглощения, вероятно, соответствующих колебаниям связей бензильного спирта, бензальдегида и ДМСО, адсорбированных на поверхности оксида (положение полос поглощения в ИК-спектре подробно рассмотрены в диссертации). Полоса поглощения в области 450–550 см⁻¹ соответствует валентному колебанию связи Се–О.

Методом комплексного термического анализа установлено, что термограммы образцов мембран с СеО₂ и без него качественно схожи и имеют пять стадий деструкции. Введение СеО₂ снижает потерю массы, связанную с удалением воды, с 4,69 до 0,92 % и незначительно повышает температуры стеклования (до +112 °С) и десульфуризация (до +299 °С). При температуре выше +400 °С СеО₂

катализирует разложение органической матрицы (пик деструкции ПВС смещается на $\sim 7^\circ\text{C}$ в область более низких температур). Однако общая потеря массы композита с CeO_2 оказывается ниже (93,54 % против 97,81 %), что указывает на повышение термической стабильности и влагоудерживающей способности материала.

Физико-химические свойства полученных мембран представлены на рисунке 13 (д, е, ж). Гибридная мембрана, допированная наночастицами оксида, обладает меньшей степенью набухания в воде (70%), чем мембрана без наночастиц (80%). Перфторированная мембрана Nafion-115 имеет наименьшую степень набухания (20%) среди исследуемых мембран. Вероятно, снижение степени набухания мембраны **2-6-1** происходит благодаря наличию в ее составе оксидных наночастиц, которые согласно данным термического анализа способны удерживать воду. Была определена потеря массы мембран в процентах, исследуемых после 24 ч. воздействия на них реагента Фентона при комнатной температуре. Наибольшая потеря массы наблюдается у мембраны **2-6** без CeO_2 – 67%, тогда как у мембраны **2-6-1**, содержащей наночастицы CeO_2 потеря массы составила всего 45%. Удельная ионная проводимость гибридных мембран исследована в диапазоне $+20$ – $+140^\circ\text{C}$, что значительно шире, чем у Nafion-115 ($+20$ – $+80^\circ\text{C}$). Максимальная проводимость увлажнённой мембраны **2-6** без CeO_2 достигает $8.4 \cdot 10^{-2}$ См/см при $+90^\circ\text{C}$; добавление CeO_2 снижает её до $3.1 \cdot 10^{-1}$ См/см (для мембраны **2-6-1**), но смещает температурный максимум до $+100^\circ\text{C}$.

В главе 5 проведена апробация мембран в ВВ ТПТЭ и МТЭ в сравнении с мембраной Nafion-115. По итогам всестороннего комплексного исследования полученных катионообменных ПВС-мембран были отобраны для стендовых испытаний в МЭБ топливных ячеек мембраны **2-6** и **2-9** с приемлемыми значениями степени набухания и ионной проводимости. Блоки отличались друг от друга площадью: 1 и 7,84 см². При подаче газов (водорода и кислорода воздуха) в электродные пространства топливной ячейки динамика напряжения разомкнутой цепи МЭБ с **2-6** площадью 1 см² демонстрирует классический вид кривой зависимости напряжения от времени: с достижением максимума ~ 850 мВ, за которым следует снижение напряжения, обусловленное кроссовером водорода и протеканием паразитных реакций (рисунок 14, I-a).

На рисунке 14, I-б представлена зависимость тока кроссовера водорода от потенциала. При потенциале $\sim 0,8$ В ток стабилизируется на уровне $\sim 0,5$ мА/см², что в 2 раза ниже аналогичных показателей мембраны Nafion эквивалентной толщины. Вольтамперные характеристики (ВАХ), полученные в потенциодинамическом режиме, (рисунок 14, I-в) демонстрируют более высокие токи по сравнению со потенциостатическим режимом, а также гистерезис, обусловленный зарядением двойного электрического слоя. Зарядение двойного электрического слоя на интерфейсе «электрод/каталитический слой/мембрана» указывает на протекание побочных физико-химических процессов, которые повышают сопротивление контакта электрод-мембрана и существенно ограничивают производительность ТЭ. На основании ВАХ, полученных при работе топливной ячейки при комнатной температуре, была определена её удельная мощность с мембраной **2-6** (5 мВт/см²) и показана в сравнении с данными из литературных источников (рисунок 14, I-г). Плотность мощности МЭБ площадью 7.84 см² с мембранами **2-6** и **2-9** имела значения 3,35 и 1,2 мВт/см², соответственно и зависела от количества АСК (состава) в мембранном материале и условий сборки блоков.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о необходимости изменения (подбора) условий изготовления МЭБ ТПТЭ с ПВС-мембраной, направленных на уменьшение сопротивления контакта поверхностей электрод/каталитический слой/мембрана ПВС. Дальнейшая оптимизация условий изготовления МЭБ с мембраной ПВС позволит добиться существенного улучшения токовых характеристик электрохимической системы.

В разделе 5.2 приведены данные по микробиологическим испытаниям ряда гибридных мембран двух латинских квадратов на биоактивность. Было рассмотрено влияние на рост культуры электрогенной анаэробной бактерии рода *Shewanella* (штамма 6CH5), используемой нами в экспериментах (рисунок 14, II (а, б)). Оценку биоактивности проводили по изменению количества колониеобразующих единиц (КОЕ) в зависимости от времени инкубации образцов мембран в питательной среде Ворошиловой-Диановой. В положительном контроле рост культуры бактерий проходил в две фазы: быстрый рост (0–2 сут, $\mu = 0,97$ сут⁻¹) и замедленный (2–5 сут, $\mu = 0,19$ сут⁻¹); в стерильной среде роста не было.

Влияние мембран группы Латинский квадрат 1 варьировалось: образцы **1-1** и **1-5** снижали скорость роста примерно вдвое ($\mu \approx 0,52$ – $0,53$ сут⁻¹) только в первую фазу, мембрана **1-8** практически

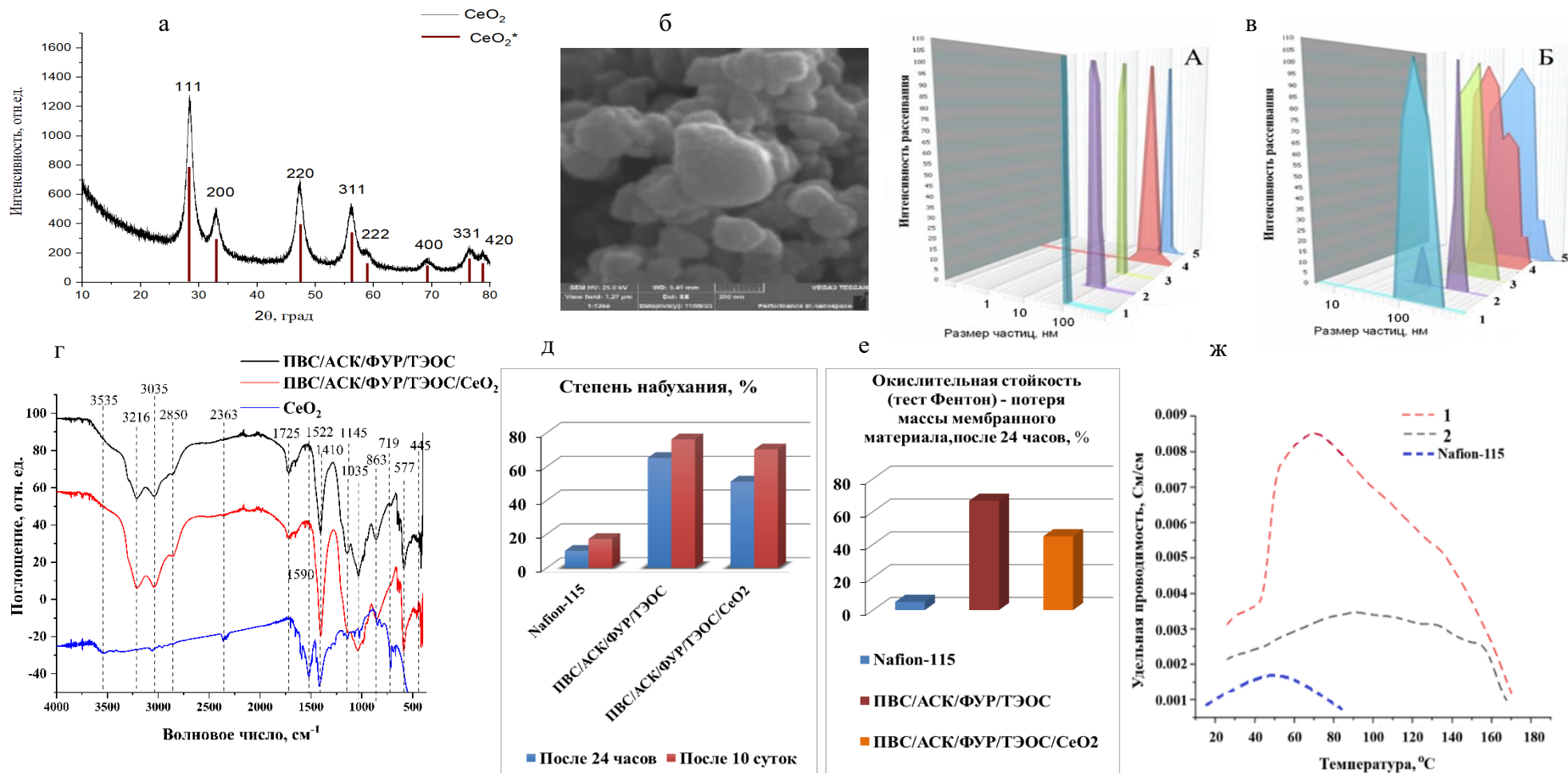


Рисунок 13 – а) Экспериментальная дифрактограмма и штрих-диаграмма CeO_2 , визуализированная по литературным данным; б) СЭМ-изображения полученного порошка диоксида церия при бар-линии – 200 нм; в) Распределение наночастиц CeO_2 в ДМСО по размерам: 1 – зависимость интенсивности рассеяния от размера частиц коллоидных растворов № 1 – А и № 2 – Б (каждый образец измерялся 5 раз, интервал между измерениями составлял 3 сек); г) ИК-спектр диоксида церия (приготовленного в таблетке с KBr) и гибридных катионообменных мембран 2-6 и 2-6-1 (использовалась приставка нарушенного полного внутреннего отражения); д) Степень набухания гибридных мембран 2-6 и 2-6-1 после 24 часов и 10 суток выдержки в воде; е) Массовый процент потери мембранного материала после 24 часов выдержки в реагенте Фентона; ж) Зависимость удельной ионной проводимости катионообменных мембран от температуры: 2-6 (1), 2-6-1 (2) и Nafion-115

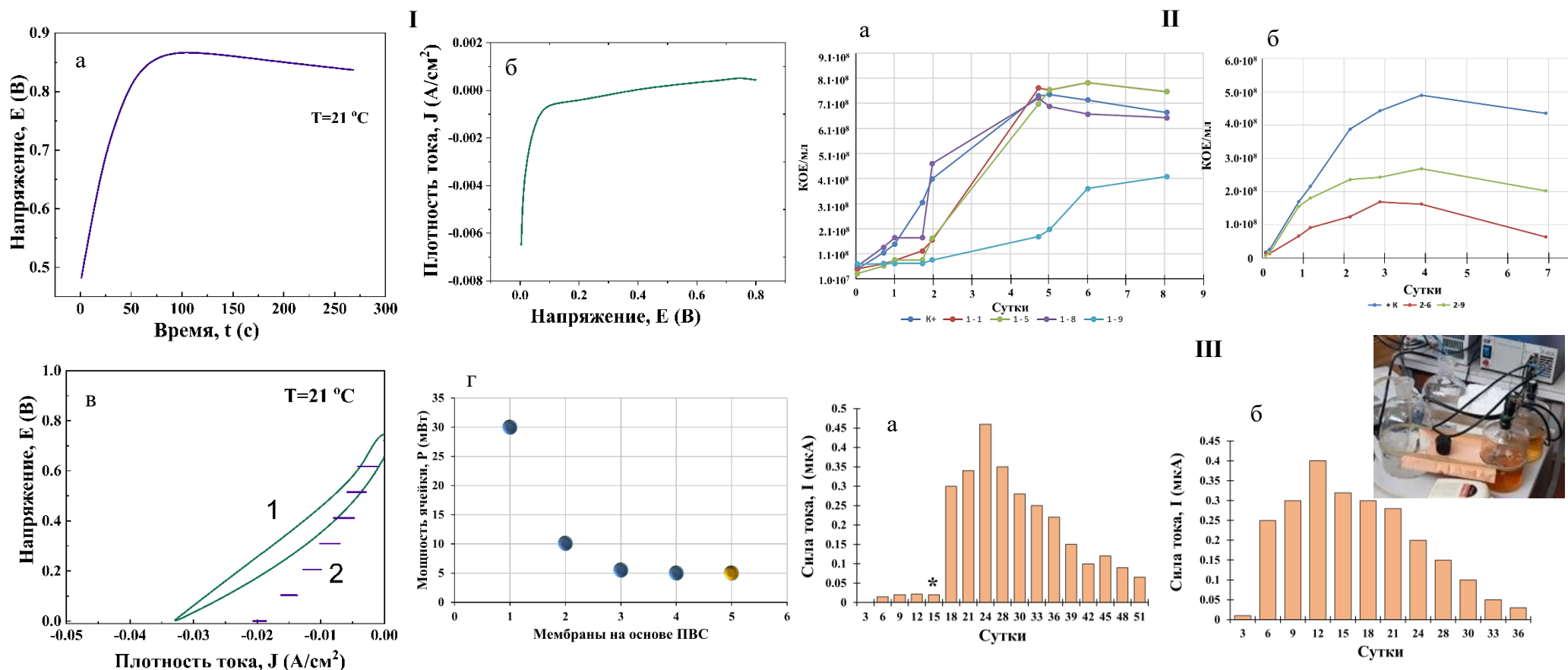


Рисунок 14 – I Стендовое испытание МЭБ ТПТЭ с мембраной 2-6: а) Зависимость напряжения разомкнутой цепи от времени; б) Кроссовер водорода; в) ВАХ МЭБ: 1. Потенциодинамическая кривая. 2. Потенциостатическая кривая, скорость поляризации 50 мВ/с. Комнатная температура и атмосферное давление. Среда: влажные O₂/H₂; г) Мощность МЭБ с мембраной 2-6 и ПВХ-мембранами из литературных источников: 1 – ПВХ/п-фенолсульфоновая кислота (ФСК) мольное соотношение 8:1 (влажность 95%), 2 – ПВХ/ФСК мольное соотношение 7:1 (влажность 76%), 3 – ПВХ/ФСК мольное соотношение 7:1 (влажность 58%), 4 – ПВХ/фенол-2,4-дисульфокислота мольное соотношение 6:1 (влажность 58 %), 5 – мембрана 2-6 (влажность более 95%). Условия съемки: комнатная температура и атмосферное давление; **II** – График зависимости КОЕ от времени культивирования культуры бактерий рода *Shewanella* (штамма 6CH5) в присутствии гибридных мембран группы Латинских квадратов: а) 1-1, 1-5, 1-8, 1-9; б) 2-6 и 2-9; **III** – Выработка электроэнергии МТЭ с мембранами: а) гибридной 2-9, б) Nafion-115, вставка – фотография МТЭ с ПВХ (ближе к наблюдателю) и с мембранной Nafion. * Впервые сутки работы МТЭ с 2-9 температура в помещении лабораторной комнаты не превышала 13 °C, что существенно ниже оптимальной температуры культивирования используемой бактериальной культуры (28 °C). После нормализации температурного режима в помещении в анодную камеру МТЭ были дополнительно внесена та же бактериальная культура, титр клеток составил ~ 2 × 10⁵ КОЕ/мл

не уступала контролю, а **1-9** (с наибольшим количеством АСК в своем составе среди мембран среди мембран Латинского квадрата 1) проявляла максимальное ингибирование ($\mu = 0,33 \text{ сут}^{-1}$, плотность биомассы $\sim 50 \%$ от контроля). Мембраны Латинский квадрат 2 тоже подавляли рост, причём **2-6** действовала сильнее **2-9**: через сутки скорость роста была в 1,4 раза ниже контроля, а максимальная плотность – почти в 3 раза меньше. Для **2-9** ингибирование проявлялось позже (через сутки), и плотность была в 1,7 раза ниже контроля.

В разделе 5.3 приведены результаты испытания МТЭ с разработанной мембраной **2-9** и мембранной Nafion-115. Мембрана **2-9** была выбрана, поскольку она обладает наибольшей степенью сшивки среди гибридных мембран Латинских квадратов и демонстрирует минимальное угнетающее воздействие на бактерии. В МТЭ катодит представлял собой минеральную среду Ворошиловой–Диановой, а катализатором служили наночастицы Pt, нанесённые на стальную сетку. Анодное пространство МТЭ содержало стальной анод и питательную среду с накопительной культурой электрогенных бактерий *Shewanella sp.* (штамма 6CH5) (выполняли функцию анодного катализатора окисления органических соединений). На рисунке 14 (III, а, б) представлены временные диаграммы выработки электроэнергии двух МТЭ с мембраной **2-9** и коммерческой мембраной Nafion-115. Максимальное среднее значение электрического тока (460 нА) было достигнуто на 24 сутки от начала постановки эксперимента, что соответствует 12 после повторного внесения бактерий. МТЭ с **2-9** функционировал без перебоев в течение более чем одного месяца; после снижения тока до значений 65 нА эксперимент был завершён. МТЭ с мембраной Nafion-115 был собран и подключен к регистрируемому устройству позже МТЭ с мембраной **2-9**, когда комнатная температура достигла 20°C. Он выработал максимальное среднее значение электрического тока (400 нА) на 12-е сутки эксперимента без дополнительного внесения бактерий.

Для определения ВАХ МТЭ был выбран диапазон напряжения от -200 до -10 мВ, с шагом 48 мВ. МТЭ с мембраной ПВС **2-9** достигает максимальной мощности $\approx 11,5 \text{ мВт/м}^2$ при плотности тока 100 мкА/м, тогда как МТЭ с Nafion-115 демонстрирует максимальную мощность $\approx 19 \text{ мВт/м}^2$ при плотности тока 300 мкА/м. При этом ЭДС МТЭ с ПВС-мембраной > ЭДС МТЭ с коммерческой мембраной. Измеренное в гальваностатическом режиме при $I = 0 \text{ А}$ оно составило $\sim 180 \text{ мВ}$ для МТЭ с ПВС-мембраной и $\sim 120 \text{ мВ}$ для МТЭ с коммерческой мембраной.

Таким образом, установлено, что МТЭ с разработанной гибридной мембраной **2-9** в стационарном потенциостатическом режиме по величине выработки электроэнергии, продолжительности и стабильности работы устройства сопоставим с МТЭ с коммерческой мембраной Nafion-115. Однако в условиях измерения потенциостатическом ступенчатом режиме его вольтамперные характеристики становятся ниже таковых МТЭ с мембраной Nafion-115.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Впервые жидкофазным многостадийным методом синтеза в диметилсульфоксиде (ДМСО) получены новые гибридные катионообменные мембраны на основе поливинилового спирта (ПВС), модифицированного аминосульфоновой кислотой (АСК), фурфуролом (ФУР) и тетраэтоксисиланом (ТЭОС) с использованием многофакторного дисперсионного анализа ANOVA. Безводным золь-гель методом получен и диспергирован CeO_2 для введения его в мембранный материал. Изучены состав, структура и физико-химические свойства синтезированных мембран. Проведено их испытание в экспериментальных ячейках ТПТЭ и МТЭ.

1. С помощью методов ЯМР спектроскопии выявлены физико-химические закономерности процессов многостадийного синтеза гибридных катионообменных мембран состава ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС. По ЯМР-спектрам модельной системы ПВС/ТЭОС/ H_2O показано смещение сигналов ОН-групп ПВС в слабое поле при введении ТЭОС и воды, что указывает на образование внутримолекулярных водородных связей и, вероятно, соответствует началу взаимодействия образовавшихся силанолов с гидроксильными группами полимера. Выявлено в отвержденных мембранах наличие NH_4^+ -групп свободных и связанных с полимерной цепью ПВС.

2. Установлено влияние модификаторов на кристалличность ПВС, так добавление ФУР и ТЭОС приводит к уширению и асимметризации основного пика ПВС на рентгенограммах, что указывает на снижение кристалличности, а добавление АСК в состав мембранного материала способствует

появлению дополнительных пиков, предположительно связанных с образованием сульфата и/или сульфата аммония.

3. Анализ СЭМ изображений полученных мембран выявил влияние состава на микроструктуру поверхности. Так, с ростом содержания ФУР в составе мембранного материала увеличивается однородность структуры поверхности, а вот избыток АСК, наоборот, приводит к образованию агломератов игольчатого/глобулярного вида. Введение ТЭОС способствует формированию структурированной поверхности фрактального типа.

4. С помощью МУРР определены особенности строения надмолекулярной структуры полученных мембран: исходный ПВС имеет ламеллярную структуру с кристаллическими доменами толщиной $\sim 2,5$ нм. Модификация ФУР увеличивает длину структурных корреляций до ~ 11 нм, а сульфатирование АСК уменьшает толщину кристаллических доменов до $\sim 1,5$ нм и длину корреляций до $\sim 7,5$ нм, введение же ТЭОС формирует трёхуровневую иерархическую структуру с фибриллами, фрактальными кластерами и агрегатами. Размер неоднородностей трехуровневых структур гибридных мембранных материалов находится в корреляционной зависимости от количества в них ТЭОС, АСК и ФУР: с увеличением количества ТЭОС в мембранном материале повышается и их размер, тогда как повышение АСК и ФУР, наоборот, способствует уменьшению их размера. При увеличении содержания ТЭОС в мембранных материалах в 2 и более раза, происходит образованию двухуровневых иерархических структур, размер которых больше размера неоднородностей трехуровневых структур.

5. Значения ионной проводимости гибридных ПВС-мембран варьируется в пределах $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{-1}$ См/см при температурных максимумах $+90 - +120$ °С (мембраны увлажнены) и зависит от количества в них АСК. Увеличение концентрации ТЭОС и ФУР способствует сдвигу максимума ионной проводимости в сторону больших температур с $+80$ до $+140$ °С. Энергия активации проводимости (E_a) полученных ПВС-мембран сопоставима с E_a мембраны Nafion, что свидетельствует об идентичности механизма проводимости в этих системах. Температурный максимум проводимости ПВС-мембран существенно выше такового мембраны Nafion и составляет $+90 - +120$ °С против $+50$ °С. Значения степени набухания гибридных мембран в воде уменьшается с увеличением содержания в них ФУР и ТЭОС и варьируют в пределах 50–92 %. Выявлено, что введение ТЭОС и ФУР в состав мембранного материала повышает его термическую и окислительную стойкость. Полная ионообменная ёмкость исследованных катионообменных мембран очень высокая, варьирует в пределах 5,12–9,44 мг-экв/г, и зависит от количества АСК и сшивающих агентов. Для испытаний в ТПТЭ и МТЭ были отобраны мембраны **2-6** и **2-9**, умеренно набухающие и при этом имеющие достаточно высокие значения полной обменной емкости и ионной проводимости.

6. Технология планирования по плану Латинский квадрат позволила определить фактор, имеющий наибольшее влияние (критерий Фишера $F_{\text{экс}} \gg F_{\text{табл}}$ при уровне достоверности 90%) на параметры удельной ионной проводимости и степени набухания мембран – количество сшивающего агента ФУР. На удельную проводимость мембран также влияют (при $F_{\text{экс}} > F_{\text{табл}}$, 90%-й уровень достоверности), но менее значимо, количество АСК и ТЭОС. С уменьшением содержания в составе мембранного материала ФУР значимыми факторами для обоих параметров (достоверность 90%) становятся АСК и ТЭОС. На степень набухания мембран также влияет введенное в их состав количество HCl.

7. Методом безводного синтеза в бензиловом спирте были получены наночастицы CeO_2 (ОКР 9–10 нм, флюорит). Диспергированием в ДМСО получен коллоидный раствор CeO_2 с гидродинамическим диаметром частиц (84 ± 1 нм) и высокой монодисперсностью (индекс полидисперсности $0,08 \pm 0,05$). Этот коллоид использован для введения 1 мас. % CeO_2 в мембранную смесь ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС. Введение нанодисперсного порошка CeO_2 в состав гибридной мембраны незначительно снижает её значение ионной проводимости и степень набухания в воде, но при этом повышает термо- и окислительную стойкость мембранного материала.

8. Результаты испытания гибридной мембраны **2-6** в составе МЭБ площадью 1 см^2 показали, что её кроссовер водорода $\sim$ в 2 раза ниже кроссовера водорода мембраны Nafion. Достигнутая удельная мощность МЭБ с ПВС-мембранной (5 мВт/см^2) является низкой, но в целом приемлемой для ПВС-мембран. Максимум плотности мощности МЭБ площадью $7,84 \text{ см}^2$ с мембраной **2-9** равен $1,2 \text{ мВт/см}^2$, а с мембраной **2-6** – $3,35 \text{ мВт/см}^2$. Значение плотности мощности зависит от количества ионного допанта в составе электролитической мембраны (чем оно выше, тем выше плотность мощности

топливной ячейки) и от условий изготовления МЭБ. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о необходимости изменения условий изготовления МЭБ ТПТЭ с ПВС-мембраной, особого внимания требует улучшение контакта между электродом/каталитическим слоем/ПВС-мембраной. Дальнейшая оптимизация условий изготовления МЭБ с мембраной ПВС позволит добиться существенного улучшения токовых характеристик электрохимической системы.

9. Определена биоактивность мембранных материалов, по результатам которой отобрана для испытаний в МТЭ мембрана **2-9**. Показано, что микробный топливный элемент на основе синтезированной гибридной мембраны **2-9** при работе в режиме постоянного потенциала по показателям генерируемой мощности, длительности и надёжности функционирования не уступает аналогичному устройству с коммерческой мембраной Nafion-115. В то же время при ступенчатом изменении потенциала его мощностные характеристики оказываются ниже соответствующих параметров для системы с мембраной Nafion-115 и составляют 11,5 против 19 мВт/м². При этом ЭДС МТЭ с ПВС-мембраной > ЭДС МТЭ с коммерческой мембраной. Измеренная в гальваностатическом режиме при $I = 0$ А она составила ~180 мВ для МТЭ с ПВС-мембраной и ~120 мВ для МТЭ с коммерческой мембраной.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке отечественных катионообменных мембран, не уступающих и даже превосходящих по ряду эксплуатационных характеристик коммерческую катионообменную мембрану Nafion, пригодных для применения в ВВ и МВ ТПТЭ, а также в МТЭ.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Патенты:

1. Патент РФ. **Лёзова О.С.**, Загребельный О.А., Иванова А.Г., Шилова О.А. Способ получения гибридной электролитической мембраны на основе сшитого поливинилового спирта. Дата поступления 03.02.2020. Входящий № 007633. Регистрационный № 2020104993/04.

2. Патент РФ. Полезная модель. Иванова А.Г., Галушко А.С., Красин И.С., **Лёзова О.С.**, Губанова Н.Н., Панова Г.Г., Шилова О.А. Проточный микробиологический топливный элемент. Дата поступления 03.02.2023. Входящий № 005522. Регистрационный № 2023102581.

Статьи:

1. **Лёзова О.С.** Разработка ионопроводящих гибридных мембран на основе сшитого поливинилового спирта с использованием латинского квадрата / О.С. Лёзова, О.А. Загребельный, О.А. Шилова, А.Г. Иванова // Физика и химия стекла. 2021. Т.47. №1. С.78–86. (Lezova O. S. The development of ion-conducting hybrid membranes based on cross-linked poly(vinyl alcohol) using a latin square / O.S. Lezova, O.A. Zagrebelnyi, O.A. Shilova, A.G. Ivanova. // Glass Physics and Chemistry. – 2021. – V. 47. – № 1. – P. 49–55);

2. **Лёзова О.С.** Разработка и исследование ионопроводящих мембран на основе сшитого поливинилового спирта / О.С. Лёзова, О.А. Загребельный, Е.Л. Краснопева, А.Е. Баранчиков, О.А. Шилова, А.Г. Иванова // Физика и химия стекла. – 2021. – Т.47. – №2. – С.190–200. (Lezova O.S, Development and research on ion-conducting membranes based on cross-linked polyvinyl alcohol / O.S. Lezova, O.A. Zagrebelnyi, E.L. Krasnopeeva, A.E. Baranchikov, O.A. Shilova, A.G. Ivanova // Glass Physics and Chemistry. – 2021. – V. 47. – №2. – P.173–180);

3. **Lezova O.S.** Study of the composition and structure of ion-conducting membranes based on polyvinyl alcohol by ¹H NMR spectroscopy / O.S. Lezova, D.V. Myasnikov, S.I. Selivanov, O.A. Shilova, A.G. Ivanova // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 47. – № 7. – P. 4846–4853. (Лёзова О.С. Исследование состава и структуры ионопроводящих мембран на основе поливинилового спирта методом спектроскопии ЯМР ¹H / О.С. Лёзова, Д.В. Мясников, О.А. Шилова, А.Г. Иванова, С.И. Селиванов // Альтернативная энергетика и экология (ISJAE). – 2021. – В. 4–6. – С. 93–105);

4. **Лёзова О.С.** Безводный золь-гель синтез и диспергирование CeO₂ для получения термо- и окислительностойких катионпроводящих мембран на основе модифицированного поливинилового спирта / О.С. Лёзова, Ю.В. Плоткина, А.М. Николаев, А.Е. Соколов, Г.П. Копица, В.Л. Уголков, А.В. Еремин, А.Э. Паршина, О.А. Загребельный, О.А. Шилова, А.Г. Иванова // Коллоидный журнал. – 2026. – Т. 88. – № 3. – С. 354–378. (Lezova O.S. Anhydrous sol-gel synthesis and dispersion of CeO₂ for the production of thermo- and oxidatively stable cation-conducting membranes based on modified poly(vinyl alcohol) / O.S. Lezova, Yu.V. Plotkina, A.M. Nikolaev, A.E. Sokolov, G.P. Kopitsa, V.L. Ugolkov, A.V. Eremin, A.E. Parshina, O.A. Zagrebelny, O.A. Shilova, A.G. Ivanova // Colloid Journal. – 2026. – V. 83. – №3. – P. 363–380);

5. **Лёзова О.С.** Катионообменные гибридные мембраны на основе сшитого поливинилового спирта, допированного аминосульфоновой кислотой: состав, структура, свойства / О.С. Лёзова, О.А. Загребельный, Г.П. Копица, А.Е. Соколов, Е.Л. Краснопева, Ю.Е. Горшкова, М.А. Теплоногова, В.В. Волков, Н.В. Глебова, А.О.

Материалы и тезисы докладов (представлено только 8 из 19):

1. **Лёзова О.С.** Разработка и исследование протонпроводящей мембраны на основе сшитого поливинилового спирта допированного $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ и SiO_2 / О.С. Лёзова, О.А. Загребельный, А.Г. Иванова, О.А. Шилова // Сборник тезисов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2019. – Т. 3. – № 5. – С. 417.
2. **Лёзова О.С.** Изучение состава новых электролитических мембран на основе сшитого поливинилового спирта / О.С. Лёзова, Д.В. Мясников, О.А. Шилова, А.Г. Иванова // Труды 15-ого международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». – 2020. – С. 53–54.
3. **Лёзова О.С.** Исследование методом спектроскопии ЯМР ^1H состава реакционной смеси для получения гибридных ионопроводящих мембран на основе поливинилового спирта / О.С. Лёзова, С.И. Селиванов, О.А. Шилова, А.Г. Иванова // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2021. Посвящается памяти академика М.Г. Воронкова. – 2021. – С. 113.
4. **Lezova O.S.** Investigation by ^1H NMR spectroscopy of the composition of the reaction mixture for the production of hybrid ion-conducting membranes based on polyvinyl alcohol / O.S. Lezova, S.I. Selivanov, O.A. Shilova, A.G. Ivanova // Сборник тезисов XIX Международной школы-конференции «Магнитный резонанс и его приложения. Spinus-2022». – Р. 105–107.
5. **Лёзова О.С.** Катионпроводящие гибридные мембраны на основе поливинилового спирта, модифицированного аминосульфокислотами / О.С. Лёзова, А.В. Зяблов, С.И. Селиванов, Р.И. Байчурин, Е.Л. Краснопеева, О.А. Шилова, А.Г. Иванова // Второй Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике», пос. Эльбрус. – 2023. – С.184–188.
6. **Lezova O.S.** Investigation of the interaction of polyvinyl alcohol and tetraethoxysilane in dimethyl sulfoxide by NMR spectroscopy / O.S. Lezova, R.I. Baichurin, O.A. Shilova, A.G. Ivanova, S.I. Selivanov // 21-st International School-Conference «Spinus 2024». Magnetic resonance and its applications. – 2024. – С. 252–255.
7. Соколова А.А. Катионпроводящие мембраны на основе модифицированного поливинилового спирта / А.А. Соколова, **О.С. Лёзова**, О.А. Шилова, А.Г. Иванова // Сборник тезисов XVI научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 197-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ). – 2025. – С. 120.
8. **Лёзова О.С.** Безводный золь-гель синтез и диспергирование CeO_2 для получения гибридных катионпроводящих мембран на основе модифицированного поливинилового спирта / О.С. Лёзова, А.Е. Соколов, Г.П. Копица, В.Л. Уголков, О.А. Загребельный, О.А. Шилова, А.Г. Иванова // Сборник тезисов докладов «Молодежной школы конденсированного состояния», Школа ФКС 2026. – 2026. – С. 54–55.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю **к.х.н. А.Г. Ивановой** за предложенную тему диссертации и всестороннюю помощь на всех этапах выполнения работы. Автор выражает особую благодарность **д.х.н., профессору О.А. Шиловой** за ценные советы по интерпретации и представлению результатов научных исследований. Автор особенно признателен **О.А. Загребельному** за помощь в проведении исследований проводимости методом импедансометрии, а также за помощь в интерпретации результатов различных физико-химических исследований. Автор благодарен **к.ф.-м.н. А.Е. Соколову** за помощь в интерпретации данных РФА, а также **Краснопеевой Е.Л.** за помощь в проведении исследований образцов методом ИК-спектроскопии. Автор выражает особую признательность **Г.П. Копице** за проведение исследований мембран методом МУРР, а также за проведение измерений текстурных характеристик образцов. Автор благодарит сотрудников Лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН под руководством **к.х.н. А.Е. Баранчикова**, за проведение исследований методом СЭМ и помощь в интерпретации данных, а также сотрудников кафедры органической химии РГПУ им. А.И. Герцена, в особенности **к.х.н, доцента Р.И. Байчурина** и заведующего кафедрой **д.х.н. С.В. Макаренко**, за проведение исследований методами ЯМР-спектроскопии. Автор выражает глубокую признательность светлой памяти **д.х.н. Станислава Ивановича Селиванова** за проведение исследований методом ЯМР-спектроскопии и их анализ, а также за ценные советы, которые во многом определили успех настоящей исследовательской работы.