

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ ИМ. Б.П. КОНСТАНТИНОВА
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ»**

На правах рукописи

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Иванова Александра Геннадьевна

Гатчина
2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Электролитические мембраны для твердополимерных топливных элементов.....	14
1.2 Особенности протонного транспорта в твердых электролитах	20
1.3 Поливиниловый спирт: структура, свойства и способы его модификации	22
1.4 Химическая модификация поливинилового спирта в разных средах: связь условий синтеза со свойствами катионообменных мембран.	25
1.4.1 Модификация в водной среде	26
1.4.2 Модификация в безводных средах.....	43
1.5 Микробные топливные элементы с мембранами на основе поливинилового спирта.....	50
1.6 Применение дисперсионного анализа (ANOVA) для получения новых материалов	57
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	65
2.1. Реактивы и компоненты.....	65
2.2. Методика синтеза мембранного материала	65
2.3. Методы и методики исследования	72
2.3.1 ЯМР спектроскопия.....	72
2.3.2. ИК-спектроскопия	73
2.3.3. Рентгенофазовый анализ	73
2.3.4. Сканирующая электронная микроскопия	74
2.3.5. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей.....	74
2.3.6. Гельпроникающая хроматография	75
2.3.7. Термический анализ	77
2.3.8. Метод электрохимического импеданса	78
2.3.9. Низкотемпературная адсорбция азота	80
2.3.10. Динамическое и электрофоретическое рассеяние света	80
2.3.11. Методика определения степени набухания	80
2.3.12. Методика определение полной обменной ёмкости	80

2.3.13. Методика определения окислительной стабильности	81
2.3.14. Методика микробиологических испытаний на биоактивность	81
2.4 Стендовые испытания мембранно-электродных блоков с мембранами поливинилового спирта и Nafion.....	82
2.4.1 Водородно-воздушный твердополимерный топливный элемент	82
2.4.2 Микробный топливный элемент	85
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	88
3.1. Контроль жидкофазного синтеза с помощью ЯМР-спектроскопии: мониторинг химических процессов.....	88
3.1.1 Изучение процесса взаимодействия поливинилового спирта с тетраэтоксисиланом ..	93
3.2. Состав, микро и мезоструктура полученных мембран	102
3.2.1. ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H отвержденных мембранных материалов	102
3.2.3 Рентгенофазовый анализ мембран	109
3.2.4 Морфология поверхности мембран	112
3.2.5 Надатомная структура (мезоструктура) мембран	116
3.3. Физико-химические свойства мембранных материалов.....	127
3.3.1 Термические свойства	127
3.3.2 Ионная проводимость и степень набухания	131
3.3.3 Ионообменная емкость	139
3.3.4 Окислительная стойкость.....	140
ГЛАВА 4 Модификация гибридной катионообменной мембраны диоксидом церия.....	144
4.1. Наночастицы диоксида церия и его коллоидные растворы	145
4.2. Состав, строение и свойства полученных гибридных мембран	149
ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ МЕМБРАН	158
5.1 Апробация твердополимерных электролитов в топливных ячейках	158
5.2 Апробация микробного топливного элемента	161
5.2.1 Микробиологические испытания на биоактивность мембранного материала.....	161
5.2.2 Апробация данных работы микробного топливного элемента.....	163
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	171

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	174
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	198
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	200

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АСК – аминосульфоновая кислота;
ВВ – водородно-воздушный;
ГДС – газодиффузионные слои;
ДМСО – диметилсульфоксид;
ДМСО- d_6 – дейтерированный диметилсульфоксид;
ИОМ – ионообменные мембраны;
КПД – коэффициент полезного действия;
МВ – метанольно-воздушный;
МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние;
МТЭ – микробный топливный элемент;
МЭБ – мембранно-электродный блок;
ОКР – область когерентного рассеяния;
ПВС – поливиниловый спирт;
РФА – рентгенофазовый анализ;
СЭМ – сканирующий электронный микроскоп;
ТПТЭ – твердополимерный топливный элемент;
ТЭ – топливный элемент;
ТЭОС – тетраэтоксисилан;
УЗ – ультразвук;
ФУР – фурфурол;
ЭДС – электродвижущая сила;
ЯМР – ядерный магнитный резонанс;
S_{БЭТ} – удельная поверхность по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера.

ВВЕДЕНИЕ

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 деструкции 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 SiO₂, CeO₂, 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, сульфируются (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 – сшивающий агент 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 непроводящих 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 монодисперсный 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 окислительностойкие, хорошо проводящие катионообменные мембраны

в температурном диапазоне +25–+120°C, имеющие низкий кроссовер молекулярного водорода и степень набухания в воде.

На основе полученных данных установлен ряд новых и подтверждён 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 °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, 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 Elns 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 (аминосulфоновой 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».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Электролитические мембраны для твердополимерных топливных элементов

Ионообменные мембраны (ИОМ) являются одними из наиболее известных и востребованных проводников второго рода. Они широко используются в современной промышленности и относятся к типу материалов высокотехнологичных [1–4].

ИОМ представляют собой полимерные пленки, функциональные свойства которых определяются закономерностями переноса ионов и воды в каналах и порах [5]. 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. ИОМ используются в электродиализе [6], первопорации [7], микрофлюидных устройствах [8], проточных батареях [9], электролизерах [10], низкотемпературных водородно-воздушных и метанольно-воздушных твердополимерных [11, 12], а также в микробных топливных элементах [13].

Большое внимание ученых всего мира уделяется проблемам разработки альтернативных источников энергии, в частности электрохимическим устройствам с внешней подачей топлива, – топливным элементам (ТЭ). ТЭ напрямую преобразует химическую энергию топлива в электрическую энергию. Существует несколько типов ТЭ, среди которых твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ) считаются наиболее перспективными благодаря ряду преимуществ: высокой плотности мощности, приемлемому КПД, низкой рабочей температуре, быстрому запуску системы, отсутствию вредных выбросов в атмосферу и большому сроку службы – всё это делает их востребованными в различных областях, от транспорта до систем резервного энергоснабжения [14].

В ТПТЭ в качестве твердого электролита в основном используется катионообменная (протонпроводящая или протонообменная) мембрана [11, 14–15]. К таким ТЭ относят водородно-воздушные (ВВ), метанольно-воздушные (МВ) ТПТЭ, которые отличаются друг от друга типом используемого топлива (водорода или метанола), и микробные топливные элементы (МТЭ), в которых в качестве топлива используется органический субстрат для преобразования его в

энергию с помощью бактериальных клеток. Наиболее производительным является двухкамерный МТЭ, камеры которого разделены катионообменной мембраной.

Считается, что КПД ТПТЭ может быть более 80 %. Однако практическая реализация таких ВВ и МВ ТПТЭ с полимерной электролитной мембраной значительно отстает от этого теоретического максимума из-за различных внутренних потерь. В результате эффективность системы колеблется приблизительно от 45 % до чуть менее 50 % при полной нагрузке и может достигать 65 % при частичной нагрузке [16].

КПД МТЭ не достигает и 30 %, т. к. большая часть выработанной энергии затрачивается бактериальными клетками для роста и поддержания процессов жизнедеятельности, альтернативные метаболические пути и перенапряжения системы [17].

ТПТЭ представляют собой систему, состоящую из двух электродов, разделенных полимерной электролитической мембраной, способной проводить протоны (катионы), и не пропускать топливо и окислитель. В ВВ и МВ ТПТЭ с обеих сторон мембрана находится в контакте с пористым волокнистым материалом, изготовленным, как правило, из углеродного материала, обладающим высокой электронной проводимостью – газодиффузионные слои (ГДС), на которые с внутренней стороны, соприкасающейся с мембраной, нанесены слои катализатора. В качестве катализатора обычно используются композитные материалы на основе платиновой черни на углеродном носителе (электропроводящие аллотропные модификации углерода). Катализатор также может быть нанесен как на протонообменную мембрану, так и одновременно, и на мембрану, и на ГДС. Такая конструкция: мембрана, катализатор, ГДС называется мембранно-электродным блоком (МЭБ).

В двухкамерном МТЭ мембрана разделяет катодное и анодное пространства, в которых расположены, соответственно электроды – катод и анод.

Внешней электрической цепью топливный элемент соединен с нагрузкой, которая потребляет вырабатываемую им электроэнергию. Как указывалось выше, в качестве топлива используются водород (ВВТПТЭ), метанол (МВТПТЭ) и органический субстрат (МТЭ), они окисляются на аноде, отдавая электроны аноду в электрическую цепь, при этом образовавшиеся протоны (катионы) проходят через катионообменную мембрану в катодную часть. Электроны, поступая во внешнюю цепь, создают ток на нагрузке. На катоде молекулы кислорода, играющие роль окислителя, принимают электроны из внешней цепи, и затем взаимодействуют с протонами с образованием молекул воды. Реакции, протекающие на аноде и катоде ТЭ представлены в таблице 1.1.

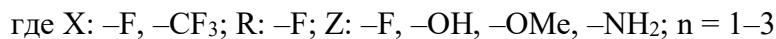
- иметь высокую ионообменную ёмкость и протонную проводимость порядка $10^{-3} - 10^{-1}$ См/см при температурах от 25 до 100 °С и выше (условия работы ВВ и МВ ТПТЭ), а также при высокой влажности/в воде при температуре 20–38 °С (условия работы МТЭ);
- обладать механической стабильностью (низкой набухаемостью в воде) и способностью удерживать воду в условиях эксплуатации, поскольку перенос протонов происходит в гидратированной форме мембраны;
- иметь химическую (окислительную) стойкость в жестких условиях работы ТПТЭ, т.к. при электрохимическом восстановлении кислорода на катализаторах катода часть молекул кислорода (O_2) частично восстанавливается не до O^{2-} с образованием молекул воды, а до супероксид-анион-радикала (O_2^-) или других активных форм кислорода, например, перекиси водорода (H_2O_2). Электролитические мембраны подвергаются испытанию в реагенте Фентона (жесткий окислитель, содержащий Fe^{+2} и H_2O_2), имитирующим агрессивные условия работы ТЭ, для определения их окислительной стойкости;
- иметь низкую проницаемость топлива (водорода, метанола, органический субстрат) и окислителя;
- иметь совместимость и адгезию к электродному материалу;
- иметь низкое биообрастание мембраны для высокой производительности МТЭ;
- по возможности, иметь низкую себестоимость.

Соответствие перечисленным требованиям, в основном определяется химическим строением элементарного звена полимерной цепи мембранного материала [15], а также наличием в нем различных модификаторов полимера.

Обычно принято выделять три типа катионообменных мембран:

- мембраны на основе фторсульфированных полимеров;
- мембраны на основе нефторированных ароматических и алифатических полимеров;
- гибридные (композитные или композиционные) мембраны, содержащие в своем составе органические и неорганические компоненты.

Среди мембран первого типа наибольшее распространение получила катионообменная мембрана на основе привитого сополимера тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего мономера: Nafion (DuPont, США) и ее аналоги («Flemion» и «Aciplex-S» (Япония), МФ-4СК (Россия), структура которой представлена на рисунке 1.2 [15, 18]. В настоящее время данные мембраны выпускаются в промышленном масштабе и используются в ВВ ТПТЭ.



Мембраны Nafion имеют глобулярную структуру, состоящую из гидрофобных политетрафторэтиленовых областей и гидрофильных кластеров, содержащих сульфогруппы ($-\text{SO}_3\text{H}$). В сухом состоянии эти кластеры образуют изолированные глобулярные полости, однако при гидратации происходит их объединение в разветвленную сеть водных каналов. При достижении некоторого критического значения заполнения водой в мембране возникает непрерывная протонгидратная оболочка, по которой и происходит перенос протона, появившегося при диссоциации сульфогрупп. Протонная проводимость Nafion основана на миграции иона гидроксония через водные «колонны» сульфонат-агрегатов.

Вышеупомянутые мембраны обладают высокой проводимостью (10^{-2} – 10^{-1} См/см, температурный предел проводимости Nafion сохраняется до 80 °С, а Aquivion до 140 °С), хорошими термическими (температура деструкции фторуглеродного скелета около 370 °С [20]) и механическими свойствами (время работы 50000 ч), а также высокой химической (окислительной) стойкостью (выдерживают кипячение в концентрированной азотной кислоте, воздействие перекисей и гидроксильных радикалов). Стоит отметить, что Aquivion имеют более высокую окислительную стойкость, чем Nafion.

18

у Nafion эквивалентной толщины), а главное имеют высокую стоимость, что связано, в первую очередь, со сложностью их производства [19–21].

В связи с этим большое внимание уделяется созданию новых катионообменных мембран второго типа на основе сравнительно дешёвых полимерных материалов [21–23] – сульфированных (RSO_3H)/сульфатированных (ROSO_3H) или фосфорилированных (RPO_3H_2 , ROPO_3H_2 , RPH_2O_2) ароматических (полиэфирэфиркетон [24], полиэфирсульфон [25], полибензимидазол [26], полиимид [27]) и алифатических полимеров (поливинилхлорида [28], поливинилпирролидона [29] и поливинилового спирта (ПВС) [30]).

Преимуществом мембран на основе ароматических полимеров, является их более высокая термостабильность и способность работать без увлажнения при температурах 140–200 °C [31].

Применение ТЭ (за исключением МТЭ) в условиях повышенных температур обладает рядом преимуществ. В этих условиях повышаются скорости реакций в топливном элементе, уменьшается степень отравления катализатора, абсорбированным оксидом углерода II (соответственно, можно использовать более дешёвый водород, например, водород, полученный конверсией метана, содержащий CO, а не водород глубоко очищенный, полученный с помощью электролиза) и снижается потребность в катализаторах [32].

Как правило, ароматические полимеры требуют высокого уровня сульфирования для достижения достаточной протонной проводимости, что обусловлено низкой кислотностью сульфатных групп в ароматическом кольце [31, 32]. Такой высокий уровень допирования кислотой обычно делает их чрезмерно набухшими и даже растворимыми в воде, что может привести к потере механической прочности [32, 33]. Синтез некоторых сульфированных ароматических полимеров является достаточно дорогим и экологически небезопасным.

Алифатические полимеры, наоборот, сульфируются/сульфатируются умеренно [34]. Среди алифатических полимеров поливиниловый спирт (ПВС) вызывает большой интерес научного сообщества благодаря его низкой токсичности и экономической доступности. После химической модификации данный полимер демонстрирует повышенную ионную проводимость и сохраняет экономическую эффективность, что делает его перспективным материалом для мембранных технологий [35].

Модификация проводящих полимерных материалов неорганическими и/или органическими компонентами – создание гибридных или композиционных мембран (органонеорганических и органо-органических) 3 типа в ряде случаев позволяет добиться существенного увеличения проводимости такого мембранного материала в т.ч. при повышенных температурах и влажности, а также повысить механическую прочность и уменьшить кроссовер топлива [36]. В качестве неорганических добавок используются наноразмерные оксиды, различные соли,

гетерополикислоты, а также углеродсодержащие материалы, а в качестве органических – ароматические/алифатические и кремнийорганические полимеры или олигомеры.

Например, часто встречаемым в научной литературе модификатором для перфторированных мембран является гидратированный оксид кремния [37, 38]. В [38] отмечено, что модифицирование исходных мембран Nafion кремнеземом приводит к понижению их проницаемости по отношению к газам и метанолу и увеличению механической прочности.

Мембраны на основе ароматического полимера, сульфированного полиэфирэфиркетона, нуждаются в повышении проводимости и термогидролитической стабильности и в уменьшении кроссовера топлива (водорода и метанола). Модифицирование таких мембран перечисленными ниже компонентами приводит к улучшению этих показателей: твердыми гетерополикислотами [39], полианилином [40], SiO_2 и фосфатом циркония [41] и цеолитом [42].

Исходя из выше сказанного, катионообменные гибридные мембранные материалы, особенно на основе ПВС, являются многообещающим вариантом среди нескольких альтернативных решений и могут заменить традиционные (коммерческие) полимерные материалы, повысив эффективность и снизив затраты на развитие мембранных технологий для устойчивого производства энергии.

Поскольку протонная проводимость является первой и важнейшей характеристикой, рассматриваемой при оценке твердых электролитов для потенциального использования в топливных элементах, следует изучить механизм протонного транспорта в ионных проводниках.

1.2 Особенности протонного транспорта в твердых электролитах

Состав и структура катионообменных мембран обеспечивает протонную проводимость со свободным перемещением ионов водорода при достаточном количестве воды.

Известно, что в отличие от любых других ионов протон не может существовать в отрыве от электроотрицательных атомов. В любой момент времени он образует ковалентную и направленную связь, по крайней мере, с одним из электроотрицательных атомов. Для осуществления протонного переноса эта связь должна быть полярной и иметь положительный заряд на атоме водорода [43, 44]. Обычно протонные проводники содержат протоны, ассоциированные с электроотрицательными атомами: O, S или N, которые образуют большие структурные единицы, такие как H_3O^+ , NH_4^+ , N_2H_5^+ , HS^- или OH^- [45–47].

На молекулярном уровне транспорт протонов описывается на основе двух общепринятых механизмов: «перескок протонов» или механизм Гроттуса (это частный случай эстафетного механизма [48]) и транспортный механизм, его также называют механизмом «перевозчика» или экипажным механизмом [49].

Движение протона по механизму Гротгуса можно описать поворотом ионов оксония (гидроксония) или аммония к соседним молекулам воды или аммиака и последующим переносом протона на эту молекулу с низкими значениями энергии активации, т.е. происходит обмен протонами, связанный с наличием водородных связей между молекулами [50] (рисунок 1.3).

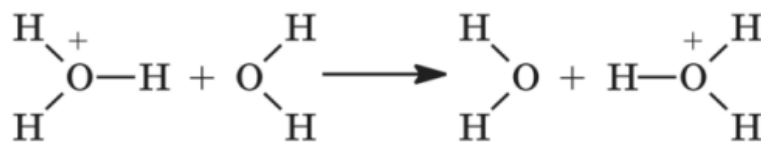


Рисунок 1.3 – Движение протона по механизму Гротгусу [50]

Эстафетный перенос протона протекает в две стадии: реориентация молекулы воды вблизи иона гидроксония H_3O^+ и последующий квантово-механический перескок протона. Так как протон в молекуле воды связан более прочно, чем в ионе гидроксония, то подвижность иона гидроксила оказывается ниже, чем подвижность иона водорода. Такой эстафетный процесс обеспечивает высокую подвижность протонов, для него характерно относительно низкие значения энергии активации (до 0.3 эВ) по сравнению с экипажным механизмом переноса протонов.

При транспортном механизме происходит движение целой структурной группы, с которой связан протон при приложении электрического поля (рисунок 1.4).

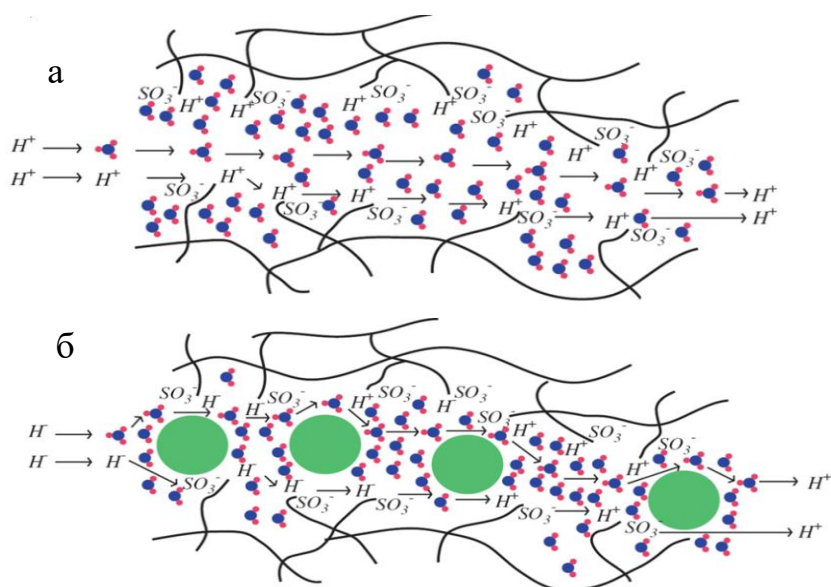


Рисунок 1.4 – Транспортный (экипажный) механизм движения протонов в: а – полимерной мембране и б – гибридной мембране с наночастицами, где  – вода,  – ион гидроксония,  – наночастица [51, 52].

Результирующая энергия активации транспортного механизма складывается из энергии движения этой частицы и энергии перестройки окружения — и она уже заметно выше, как правило, более 0.4 эВ.

Стоит отметить, что в твердых электролитах в той или иной степени реализуются все механизмы протонного транспорта и можно говорить лишь о преобладании какого-либо одного. Смена же одного механизма на другой может осуществляться под воздействием давления или температуры [53].

Механизм переноса протонов в композиционных и гибридных мембранах представляет собой гораздо более сложный процесс, поскольку он включает как поверхностные, так и химические свойства неорганической и/или органической фаз.

Прежде чем провести анализ литературных источников по методам синтеза и физико-химическим свойствам полученных мембранных материалов на основе модифицированного ПВС, в том числе и гибридных материалов, следует в первую очередь рассмотреть особенности немодифицированного ПВС.

1.3 Поливиниловый спирт: структура, свойства и способы его модификации

ПВС (PVA) – синтетический полимер, который относится к многоатомным вторичным спиртам, его структурная формула представлена на рисунке 1.5.

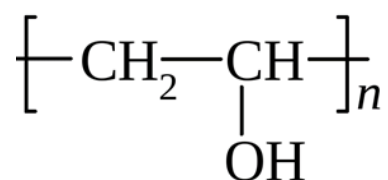


Рисунок 1.5 – Структурная формула ПВС

ПВС является полукристаллическим полимером, имеющим некоторое количество кристаллической фазы. Элементарный кристаллит представляет собой орторомбическую ячейку с размерами $a = 7.82 \text{ \AA}$, $b = 5.60 \text{ \AA}$, $c = 2.52 \text{ \AA}$ (период интенсивности) [54]. Характер рентгенограммы ПВС и период идентичности в $2.52 \text{ \AA}$ указывают на плоскую, зигзагообразную конфигурацию углеродных цепей с гликолевыми группами в положении 1, 3, расположенными в одной плоскости (рисунок 1.6(а, б)). Однако всегда имеет место небольшое число присоединений посредством α-углеродного атома, в результате чего до 2 % ОН-групп в ПВС расположены, как в 1,2-гликоле [55].

ПВС, полученный разными методами синтеза, различается не только своей молекулярной массой, но и структурой. Промышленный ПВС, полученный гидролизом поливинилацетата, обычно обладает атактической стереорегулярностью (боковые группы, у ПВС — гидроксильные ОН-группы, расположены вдоль цепи случайным образом), рисунок 1.6а. Атактический ПВС характеризуется достаточно высокой степенью кристалличности (30–40 %).

При синтезе ПВС из других виниловых эфиров соответствующие образцы показывают большую стереорегулярность. Например, при использовании винилпивалата и винилтрифторацетата, наблюдается слабое увеличение степени синдиотактичности ПВС (боковые группы у соседних мономерных звеньев располагаются в пространстве поочередно: то по одну сторону от основной оси цепи, то по другую, по принципу «голова к хвосту»), рисунок 1.6б [56–58], в тоже время, ПВС, полученный из винилбензоата и его производных, имеет повышенное содержание изотактических последовательностей (когда мономерные звенья ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$) ориентированы одинаково) [59]. В синдиотактическом ПВС гидроксильные группы чаще связаны водородными связями, что в свою очередь, приводит к более регулярной упаковке цепей в кристаллитах.

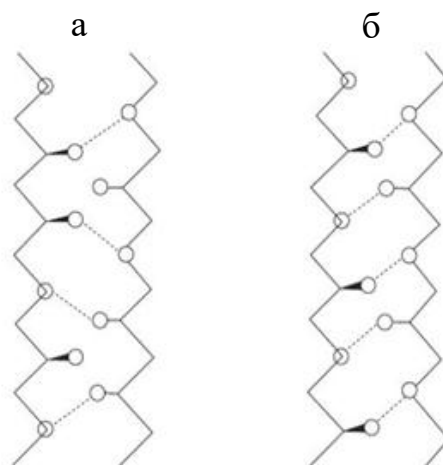


Рисунок 1.6 – Модель Бана для кристаллической структуры атактического (а) и синдиотактического (б) ПВС (водородные связи показаны пунктирными линиями, гидроксильные группы – пустыми кружочками [60–62])

Стереорегулярность полимера в основном определяют с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. Особенности состава и структуры ПВС определяет его физико-химические свойства.

ПВС превосходный пленкообразующий полимер, его пленки отличаются высокой механической прочностью, они имеют весьма низкий кроссовер молекулярного кислорода и

метанола, что дает возможность использования проводящих мембран на основе ПВС и в метанольном ТПТЭ [61–63].

ПВС отличается температурной стабильностью (температура плавления 200–220 °С, температура деструкции 230 °С), адгезионной, эмульгирующей и реакционной способностью [63–66]. ПВС растворим в воде и лишь в ограниченном числе органических растворителей: феноле, мочеvine, моно-, ди- и триэтанолаmine, этилендиамине, гидразингидрате, формамиде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде (ДМСО), пирролидоне, этилен-, диэтилен- и триэтиленгликоле, глицерине, в которых он растворяется при нагревании [67].

Благодаря этим свойствам ПВС привлекает внимание исследователей и широко используется в разных отраслях промышленности: пищевой, биомедицинской, косметической, химической и нефтяной.

Пленки (мембраны) ПВС без дополнительной обработки имеют низкую ионную проводимость порядка 10^{-6} См/см (т.к. представляют собой органическое основание и лишены ионов водорода) и плохую стабильность в водном растворе, т.е. это водорастворимый полимер [30, 66]. Для устранения его растворимости и уменьшения степени набухания в воде используют различные методы сшивания цепей полимера (с образованием поперечных связей между ними) физические (без использования химических реагентов, в основном с помощью термообработки и облучения) и/или химические (под действием реагентов), а для увеличения ионной проводимости химически вводят различные ионные допанты.

Общая схема реакций ПВС с химическим модификатором представлена на рисунке 1.7.

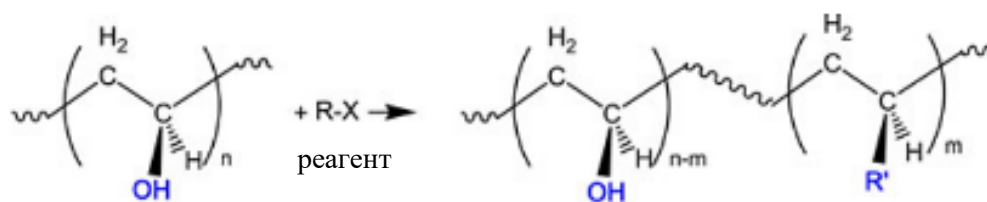


Рисунок 1.7 – Функционализация ПВС, где $R' = R$ [63]

Химическую модификацию ПВС проводят в растворе. Различают два типа химической модификации по типу растворителя: в водной среде (дистиллированная вода, смесь дистиллированная вода/спирт) и неводной среде (ДМСО, диметилформамид, этиловый спирт и др.). Выбор растворителя существенно влияет на эффективность модификации и свойства модифицированного полимера.

Рассмотрим более подробно химическую модификацию ПВС в различных средах для получения на его основе катионообменного мембранного материала ТЭ.

1.4 Химическая модификация поливинилового спирта в разных средах: связь условий синтеза со свойствами катионообменных мембран.

На рисунке 1.8 показана тенденция исследований в публикациях с 2010 по 2026 гг., посвященных синтезу и изучению мембран на основе модифицированного ПВС для ТЭ. Данные указывают на заметный рост интереса и исследовательской активности в этой области, с устойчивым увеличением числа публикаций каждый год. С 2026 г. текущая траектория растет, отражая продолжающиеся достижения и внимание к мембранам на основе ПВС.

Анализ этих тенденций имеет решающее значение для понимания эволюции и оптимизации технологий топливных элементов, поскольку каждое достижение вносит свой вклад в общий прогресс в этой области [68, 69].

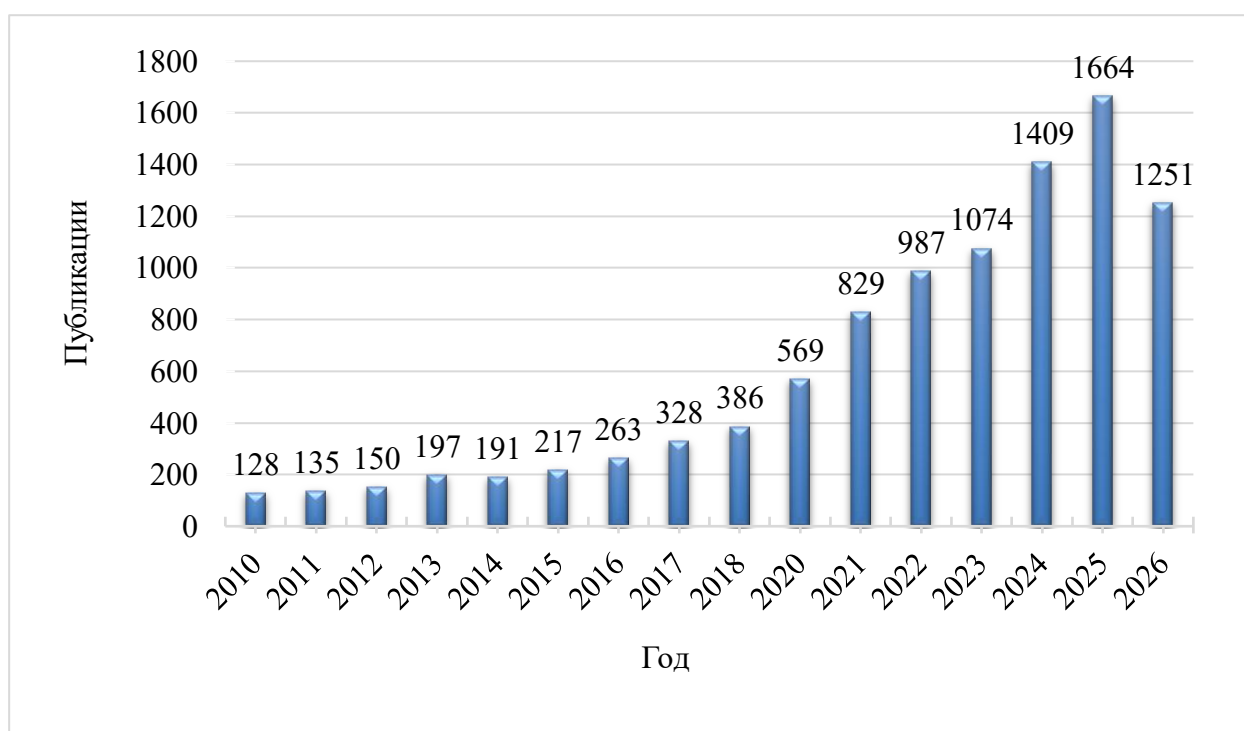


Рисунок 1.8 – Тенденции исследований в публикациях по мембранам на основе поливинилового спирта (ПВС) для топливных элементов (2010–2026 гг.). Извлечено из ScienceDirect (24 июня 2026 г)

В последние годы появилась тенденция применения ПВС как анионного электролита [70], но анионная проводимость при прочих равных условиях обычно намного ниже катионной вследствие большего размера и массы анионов. Поэтому пока более перспективными являются катионообменные ПВС-мембраны.

Процесс получения ионопроводящего мембранного материала на основе ПВС включает несколько стадий:

1. Подготовка раствора ПВС. Растворение ПВС (обычно при 80–95 °С) в воде или полярных органических растворителях (например, в ДМСО или диметилформамиде). При этом концентрация ПВС составляет 2–10 мас. %, в зависимости от требуемой толщины мембраны;

2. Введение ионогенных групп. В качестве катионообменных групп, модифицирующих ПВС, используют в основном сульфатные, фосфатные и карбоксильные группы [71]. Предпочтение отдают все-таки сульфатным группам, так как они лучше диссоциируют по сравнению с фосфатными и карбоксильными [16, 72];

3. Сшивка полимерных цепей ПВС (иногда сначала вводят сшиватель, а потом только добавляют ионный допант, также модификатор может быть одновременно и ионным допантом и сшивателем);

4. Введение неорганических и/или органических модификаторов (для получения гибридных мембран).

5. Формование мембранного материала. Метод литья из раствора – основной способ. Раствор отливают на ровную поверхность (стекло, тефлон, полированную сталь). Высушивают при контролируемой температуре (40–60 °С) для испарения растворителя. Альтернативными методами являются: электроспиннинг (для получения нановолоконных мембран), гель-прессование – если требуется повышенная механическая прочность.

6. Может использоваться дополнительно физическая обработка мембранного материала- термообработка (нагревание от 60 до 120 °С) для повышения кристалличности и прочности.

1.4.1 Модификация в водной среде

Анализ литературных данных показал, что подавляющее большинство работ по синтезу катионообменных мембран на основе ПВС осуществляется в водной среде.

В качестве ионных модификаторов используются неорганические или органические кислоты, и большинство публикаций посвящено определению оптимального содержания того или иного допанта ПВС [73].

Первая фундаментальная работа в этом направлении была опубликована в 1999 году Б. С. Пивоваром с соавторами [74], хотя первый патент на катионообменные мембраны (без количественных характеристик) на основе ПВС был получен ещё в 1966 году [75].

Введение кислот может происходить путем их растворения в водном растворе ПВС [63]. Иногда ими пропитывают и готовый мембранный материал [76].

Способы введения ионного допанта, его природа и количество влияют на ключевые параметры (ионную проводимость и степень набухания в воде) готового мембранного материала. Так, мембраны на основе ПВС/ H_2SO_4 , полученные взаимодействием кислоты с ПВС в водном растворе, показали хорошие термические свойства, ионную проводимость порядка $1.67 \cdot 10^{-3}$ См/см (при 25°C), а пропитанные ею мембраны – $8.8 \cdot 10^{-5}$ – $4.29 \cdot 10^{-4}$ См/см. Однако степень набухания таких мембран измерить авторам не удалось из-за частичного растворения мембран в воде [76].

Для модификации ПВС используют различные органические кислоты (таблица 1.2). В этой таблице приведены энергия активации и проводимость некоторых органических кислот и для сравнения с ними и неорганических кислот (серная и фосфорные кислоты), а также проводимость ПВС, модифицированного этими кислотами.

Таблица 1.2 – Энергия активации (E_a) и проводимость (σ) ряда органических и неорганических кислот и мембран ПВС:кислота

Название соединения	Формула	E_a , эВ, [67]	σ , См/см при 25°C [67]	σ мембран ПВС:кислота (10:1), См/см, при 25°C и влажность 95% [77]
бензойная кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	2.12	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$9.7 \cdot 10^{-8}$
1,2-бензолдикарбоновая (фталевая) кислота	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	-	$4 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
2-сульфобензойная кислота	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{S}$	-	10^{-6}	$1.1 \cdot 10^{-2}$
фенол-2,4-дисульфокислота	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$	0.37	$3 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-2}$
п-толуолсульфокислота	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	-	$8.2 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$
5-сульфосалициловая кислота	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$	-	$4.0 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$
аминоуксусная	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	0.53	$7.6 \cdot 10^{-11}$	-
аминосulфоновая кислота	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	-	10^{-4}	-

серная кислота	H ₂ SO ₄	-	8.5·10 ⁻³ [78]	10 ⁻²
фосфорная кислота	H ₃ PO ₄	-	0.211 [78]	10 ⁻³

Из таблицы 1.2 видно, что во всех случаях, кроме фосфорной кислоты, проводимость системы ПВС:кислота значительно превышает проводимость индивидуальных кислот даже при столь значительном их разбавлении. Среди представленных кислот аминосульфоновая кислота (за исключением фенол-2,4-дисульфокислоты, содержащей в своем составе две сульфогруппы) по значению ионной проводимости наиболее приближена к серной кислоте.

Аминосульфоновая кислота (АСК), другое её название сульфаминовая кислота, – это моноосновная кислота (рКа ~1.0), сочетающая свойства амина и сульфокислоты, представляющая собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде [79]. АСК относится к «мягким» сульфирующим (сульфатирующим) агентам, обладает достаточной реакционной способностью и проста в применении. Особенностью её является способность находиться в растворе в цвиттер-ионной форме. Иногда применяется как добавка к серной кислоте для улучшения проводимости.

В работе показано [79], что протонная проводимость АСК при 25°C начинает возрастать уже при относительной влажности 35 отн. %, тогда как у аминобензолсульфокислот значительный рост проводимости наблюдается лишь при влажности выше 60 отн. %. Вероятно, это связано с тем, что в АСК расстояние между функциональными группами и дополнительно адсорбированными молекулами воды невелико, поэтому формируется разветвлённая сетка водородных связей с эффективными протон-проводящими каналами. В случае аминобензолсульфокислот наличие ароматического фрагмента между группами, образующими цвиттер-ионы, снижает возможность возникновения множества каналов проводимости.

АСК также можно рассматривать как комплекс SO₃·NH₃, как правило АСК при нагревании со спиртами образует сульфаты в виде соответствующих аммониевых солей по реакции:



Мембраны, полученные путем сочетания ПВС и АСК в воде [67], представляют собой перспективные материалы для ионообменных систем. Оптимальное соотношение компонентов ПВС/АСК обычно варьируется в пределах 1:0.5–1:2 (по массе). Ключевой особенностью является: высокая протонная проводимость (до 10⁻³–10⁻² См/см) благодаря наличию подвижных протонов от H₂NSO₃H и хорошая механическая прочность за счет полимерной матрицы ПВС. Однако гетерогенная структура ПВС/АСК (из-за недостаточной растворимости АСК в ПВС), высокая гидрофильность, снижение проводимости при высыхании и ограниченный диапазон термической стабильности ограничивают практическое использование таких мембран [67]. В

[80] отмечено, что применение хорошо растворяющих ее растворителей типа ДМСО или диметилформамида приводит к сольволизу АСК в них (АСК превращается в сульфат аммония). Следовательно, применение этих растворителей при получении мембраны ПВС/АСК позволит устранить некоторые из перечисленных выше её недостатков.

В качестве органических кислотных модификаторов часто используют сульфодикарбоновые кислоты, которые сульфатируют и одновременно сшивают полимерные цепи ПВС: сульфосукциновая (ССК) [81], сульфофталевая (СФК) [82] и др.

На рисунке 1.9 представлена общая схема синтеза ПВС с этими кислотами.

Образование химической связи (сшивки) происходит за счет реакции этерификации путем взаимодействия карбоновых кислот с гидроксильными группами ПВС. Этот тип сшивающих веществ привлекает повышенное внимание исследователей из-за наличия сульфоокислотных групп, которые играют решающую роль в протонной проводимости за счет образования ионных каналов $-\text{SO}_3^-$ для транспортировки протонов H^+ . Более того, они выступают барьером для проникновения кислорода и метанола через сшитую мембрану [83].

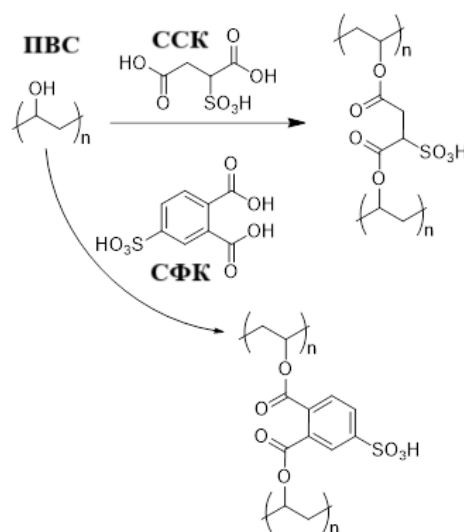


Рисунок 1.9 – Модификация ПВС дикарбоновыми сульфокидлотами [83]

Важную роль играет и время реакции. Так, было обнаружено, что мембраны на основе ПВС, модифицированные высоким содержанием СФК (20–40 масс. %), при коротком времени сшивания (5 и 15 мин) были нестабильны в водной среде (растворялись) [83]. Этот эффект можно объяснить относительно высокой полярностью $-\text{SO}_3^-$ групп и неполным сшиванием полимерных цепей ПВС.

Сшивание в основном представляет собой реакцию конденсации, и, следовательно, при использовании вакуума конденсат будет удален, и реакция будет проходить быстрее. Стоит

отметить, что некоторые мембраны на основе сульфированного ПВС подвергались длительному сшиванию при температуре около 60 °С, однако это делало их более темными и хрупкими.

Основные условия синтеза и физико-химические показатели готового мембранного материала ПВС/сульфодикарбоновые кислоты представлены в таблице 1.3, анализ которой показывает, что использование сульфосодержащих кислот (ССК, СФК) позволяет достичь высоких значений протонной проводимости (до $3.5 \cdot 10^{-2}$ См/см) и ионообменной ёмкости (до 7 мэкв/г). Однако все исследованные мембраны демонстрируют значительное набухание (от 18 до 200 %) и низкую окислительную стабильность (остаточная масса в тесте Фентона не превышает 25 %). Комбинирование лимонной и янтарной кислот даёт промежуточные свойства, но не устраняет фундаментальных ограничений. Это подтверждает необходимость поиска новых путей модификации ПВС, сочетающих высокую проводимость, низкое набухание и устойчивость к окислительной деградации, что может быть достигнуто за счёт использования органических растворителей, альтернативных сшивающих агентов и неорганических наполнителей.

Анализ таблицы 1.3 показывает, что использование сульфосодержащих кислот (ССК, СФК) позволяет достичь высоких значений протонной проводимости (до $3.5 \cdot 10^{-2}$ См/см) и ионообменной ёмкости (до 7 мэкв/г). Однако все исследованные мембраны демонстрируют значительное набухание (от 18 до 200 %) и низкую окислительную стабильность (остаточная масса в тесте Фентона не превышает 25 %). Комбинирование лимонной и янтарной кислот даёт промежуточные свойства, но не устраняет фундаментальных ограничений. Это подтверждает необходимость поиска новых путей модификации ПВС, сочетающих высокую проводимость, низкое набухание и устойчивость к окислительной деградации, что может быть достигнуто за счёт использования органических растворителей, альтернативных сшивающих агентов и неорганических наполнителей.

Таблица 1.3 – Условия синтеза и физико-химические показатели ПВС: дикарбоновая кислота мембран

Ионный допант	Условия синтеза	Свойства готовых мембран				Ссылки
		Степень набухания, после 24 часов в дистиллированной воде, ΔS , масс. %	Удельная протонная проводимость, σ , См/см (при 25°C)	ПОЁ, Е, мэкв/г*	Тест Фентон R_w (остаточная масса) **, %	
Сульфосукциновая кислота (ССК)	К 10% раствору ПВС в дистиллированной воде добавляли разное количество ССК от 10 до 40% (по молям COOH -групп на OH -группу ПВС). Высушенные мембраны нагревали в печи в течение 2 ч при температурах 120, 125 и 130 °C	78 (5 масс. % ССК), 76% (30 масс.% ССК)	$2.4 \cdot 10^{-2} - 3.5 \cdot 10^{-2}$	2 – 7	-	[83]
Сульфоталевая кислота (СФК)	К 10% раствору ПВС в дистиллированной воде добавляли СФК в количестве от 10 до 30%. Сушили при 60°C 12 часов и при 120°C 2 часа.	120 % (10 масс.% СФК), 200 % (40 масс.% СФК)	$2.0 \cdot 10^{-2} - 3.5 \cdot 10^{-2}$	0.3 – 1.6	-	[84]

Лимонная, (ЛК), янтарная (ЯК) кислоты	К 2.5 % раствору ПВС в дистиллированной воде при нагревании добавляли ЛК или ЯК, либо их вместе. Дополнительно выдерживали в сушильном шкафу в течение 2 часов. при 130 °С.	20.11 % (ПВС/ЛК), 18.57 % (ПВС/ЯК), 21.83 % (ПВС/ЛК/ЯК)	-	2.25, 4.87, 3.30	17.5, 25, 12.5	[85]
---	--	--	---	------------------------	----------------------	------

*ПОЁ – максимальное количество ионов, которое определённый объём ионообменного материала способен поглотить;

** Оценка химической стабильности (окислительной стойкости) ионообменных мембран с помощью реагента Фентона. Низкая стойкость к окислительной деградации катионпроводящих мембран на основе алифатических и/или ароматических полимеров, не содержащих в своем составе атомы фтора, является одним из основных факторов, ограничивающих их срок службы. В реагенте Фентона окислителем является H_2O_2 , а катализатором – Fe^{2+} . При этом H_2O_2 дает реакционноспособные $\text{OH}\cdot$ радикалы, а Fe^{2+} способствует увеличению скорости разложения H_2O_2 . Длительность контакта полимеров с реактивом Фентона составляет от нескольких часов до нескольких суток в температурном интервале от комнатной до 90°C. Остаточная масса (R_w) полимера определяется гравиметрически. На основании имеющихся в литературе сведений [86] механизм данного процесса может быть представлен в виде следующей реакции: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$. В работе [85] в реагенте Фентона (4 ppm FeSO_4 в 3 мас. % растворе H_2O_2) мембраны выдерживались при комнатной температуре в течение 24 ч.

В качестве сшивателей полимерных цепей ПВС используют различные химические соединения. Все сшивающие агенты можно разделить на три группы: 1) альдегиды, в основном используется глутаровый альдегид (ГА) [87], 2) дикарбоновые кислоты, в том числе упомянутые выше сульфированные кислоты (сульфосукциновая [88] и др.), 3) полимеры, например, сульфированный полиэфирэфиркетон [89]. Регулирование протекания меж- и внутримолекулярных реакций может быть достигнуто путем выбора конкретных реагентов-сшивателей и условий сшивки.

Ниже представлена таблица 1.4, в которой указаны условия синтеза и свойства сшитых ПВС-мембран. Схемы сшивки ПВС ГА показана на рисунке 1.10.

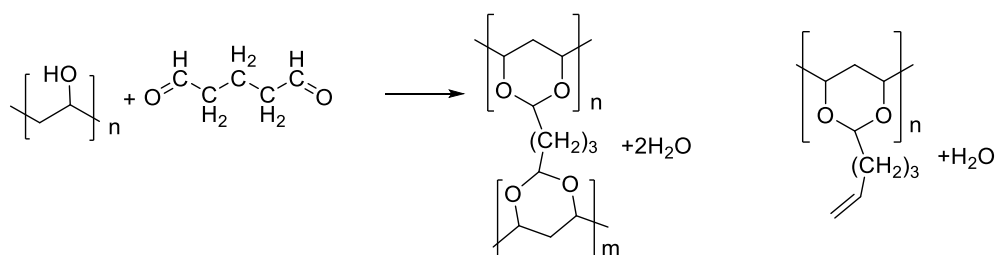


Рисунок 1.10 – Схемы сшивки ПВС ГА [87]

Анализ данных таблицы показывает, что ГА является эффективным сшивающим агентом для ПВС, однако в отсутствие дополнительных ионных групп достигается лишь умеренная проводимость (0.008 См/см) и ионообменная ёмкость (0.95 мэкв/г) при достаточно высоком набухании (68 %). Введение в состав мембраны протоногенных компонентов (поли(2-акриламидо-2-метилпропансульфоная кислота), 1,2,4-триазол) позволяет повысить проводимость на порядок (до 0.091 См/см) и увеличить ПОЁ до 1.4 мэкв/г, однако при этом возрастает степень набухания (до 195 %), что может ограничивать механическую стабильность.

Таблица 1.4 – Условия синтеза и физико-химические показатели ПВС-мембран с сшивателями

Сшивающий агент	Условия синтеза	Свойства готовых мембран			Ссылки
		Степень набухания после 24 часов в дистиллированной воде, ΔS , %	Удельная протонная проводимость, σ , См/см (при 25°C)	ПОЁ, Е, мэкв/г	
ГА	К 10% раствору ПВС в дистиллированной воде, после перемешивания при 80 °С в течение 60 мин, добавляли ГА (0.2 мл) при 40 °С и продолжали перемешивать в течение 30 мин. Затем раствор охладили до 0°C и добавили по каплям хлорсульфоновую кислоту (0,2 мл).	68	0.008	0.95 (мэкв/г)	[90]

ГА	К 15 % водному раствору ПВС добавили раствор 1,2,4-триазола в метаноле, затем стехиометрическое соотношение поли(2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты 1:0.5, 1:1 и 1:2, на последнем этапе химический сшиватель 0,1 мл ГА (25 масс. % водный раствор). Готовый мембранный материал сшивали в сушильном шкафу при 85–100 °С 2 часа	1:0.5 – 195 %, 1:1 – 190%, 1:2 – 157%	1:0.5 – 0.057 1:1 – 0.078 1:2 – 0.091	0.5 до 1.4	[91]
----	---	--	--	------------	------

Таким образом, для достижения баланса между проводимостью, набуханием и механической прочностью требуется оптимизация состава и поиск дополнительных способов контроля структуры, например, введение неорганических наполнителей или использование органических растворителей.

Разработка таких многокомпонентных мембран невозможна без детального исследования с помощью ЯМР-спектроскопии. Так, в [92] было показано возрастание молекулярной подвижности цепей ПВС при увеличении концентрации кислотного компонента, однако введение сшивающего агента – ГА свыше 3% приводит к уменьшению её подвижности.

В работе [93], были разработаны полимерные мембраны на основе модифицированного ПВС, сшитого ГА, и содержащего 2 – 4 мол. % 2-метил-1-пропансульфоновой кислоты в качестве ионного допанта. Путем варьирования содержания сульфогрупп и концентрации ГА авторы смогли регулировать такие свойства как протонная проводимость и проницаемость растворителя через поры мембран. При оптимальных параметрах (2.7 мол. % ионного допанта и 0.35 мол. % ГА) мембрана продемонстрировала снижение проницаемости метанола в 30 раз по сравнению с исходным ПВС, а также увеличение протонной проводимости в 3 раза относительно коммерческой мембраны Nafion-117. Полученные результаты показывают, что мембраны на основе ПВС могут превосходить традиционные материалы (например, Nafion-117) по ключевым эксплуатационным характеристикам, открывая новые возможности для создания эффективных энергетических систем.

Хотя модификация ПВС сшивающими агентами улучшает его механические и транспортные свойства, наибольшую устойчивость к набуханию и высоким температурам демонстрируют гибридные или композиционные мембраны, полученные путем смешения ПВС с другими полимерами или неорганическими компонентами.

Так, авторы работы [89] получили инновационную мембрану на основе поливинилового спирта с сульфированным полиэфирэфиркетон (ПВС/СПЭЭК), сочетающую преимущества обоих компонентов, и имеющую следующие физико-химические показатели: $POE = 1.2-1.8$ ммоль/г, набухание в 30–50 %, температурный диапазон проводимости от 25 до 130 °C и проводимость 0.02–0.05 См/см (при 80 °C).

Хотя гибридные мембраны на основе смесей полимеров демонстрируют улучшенные свойства, их синтез сталкивается с фундаментальной проблемой – трудностью подбора общего растворителя. Этот аспект критически влияет на технологичность и воспроизводимость процесса. Дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку экологичных и технологичных методов смешения полимеров без потери их функциональных свойств.

При введении неорганических модификаторов (или их прекурсоров) в состав реакционной смеси для получения гибридных мембран не требуется подбор общего растворителя, т.к. модификатор вводится в виде коллоидного раствора или напрямую в реакционную смесь.

Добавление неорганического материала в полимерную мембрану часто повышает химическую и механическую стабильность, улучшает связывание и удержание части воды при высоких температурах, повышает рабочую температуру мембран [94]. Популярными неорганическими добавками являются SiO_2 [95], TiO_2 [96], фосфат циркония (ZrP) [97], CeO_2 [98] и др. В таблице 1.5 приведены условия синтеза гибридных мембран с неорганическими добавками и некоторые физико-химические показатели полученных мембран.

Неорганические частицы также влияют и на проводимость гибридных мембран. Схематическое изображение гибридной мембраны с наночастицами SiO_2 представлено на рисунке 1.11, слева [99].

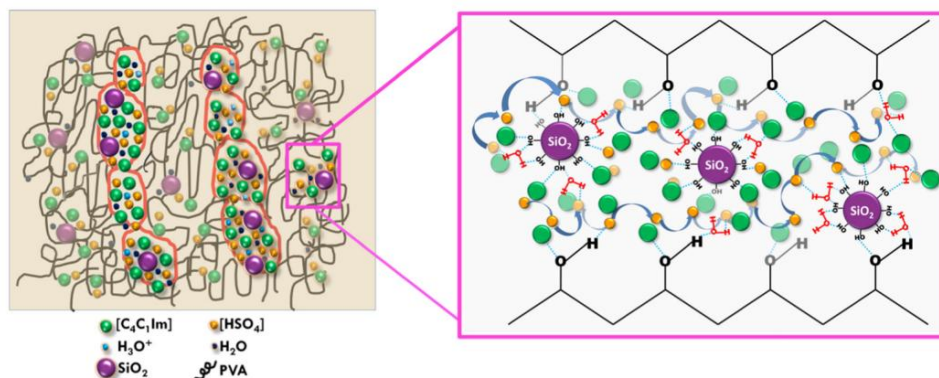


Рисунок 1.11 – Схематическая модель матрицы ПВС (PVA) с 1-бутил-3-метилимидазолия гидросульфатом $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{HSO}_4]$ и наночастицами диоксида кремния в полимерной мембране – слева, увеличенное изображение механизма проводимости – справа [99].

Авторы этой работы утверждают, что в полимерной мембране, полученной из водного раствора, имеются две области проводимости (рисунок 1.11, справа). Первая область состоит из ионопроводящих каналов ионной жидкости (ИЖ) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{HSO}_4]$, осуществляющаяся с помощью свободных ионов (выделена оранжевыми овалами). Вторая область состоит из цепей ПВС с ИЖ, нанонаполнителями, способствующими прыжковому механизму переноса ионов с одного полярного участка на другой.

Другие примеры получения гибридных ПВС-мембран приведены в таблице 1.5

Таблица 1.5 – Условия синтеза и физико-химические показатели гибридных ПВС-мембран.

Ионный допант/сшиватель	Модификатор	Свойства полученных мембран				Ссылки
		Степень набухания после 24 часов в дистиллированной воде, ΔS , %	Удельная протонная проводимость, σ , См/см (при 25 °C)	ПОЁ, Е, мэкв/г	Термическая стабильность: температура полного разложения цепей ПВС, °C	
Гидросульфат 1-бутил-3-метилимидазолия [C ₄ C1Im][HSO ₄]	SiO ₂	–	$9.9 \cdot 10^{-3}$ (при 33°C, содержание SiO ₂ 6 мас. %)	–	364–377 (в зависимости от количества SiO ₂)	[99]
	без SiO ₂	–	$2.45 \cdot 10^{-3}$ (при 33°C)	–	360	
Сульфоянтарная кислота	ТЭОС	33–60*	$3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$ (при 25 °C) и $1 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2}$ (при 50 °C)	0.2 – 1.1	Остаточный вес при 700°C гибридных мембран > негибридных	[100]
	Без ТЭОС	44–51	В гибридной мембране относительно больше связанной воды, чем в негибридной. Протонная проводимость с повышением температуры гибридной мембраны > негибридной	–		

2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоновая кислота, сшиватель – ГА (добавлялся в реакционную смесь после кислоты)	Коллоидны й SiO ₂	более 250	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ (при 30°)	0.48 – 1.4 ммоль/г	Более высокая остаточная масса была достигнута у гибридной мембраны по сравнению негибридными мембранами	[101]
	без SiO ₂	75–220	$1.8 \cdot 10^{-1}$ (при 30°)	более 1.8 ммоль/г		

*гибридные и негибридные мембраны выдерживали в воде в течение 24 часов

Анализ данных таблицы 1.5 показал, что введение неорганической добавки (SiO_2 , ТЭОС) приводит к повышению протонной проводимости по сравнению с немодифицированными аналогами. Так, для мембран с сульфоянтарной кислотой и ТЭОС проводимость возрастает с $3 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ См/см (при 25 °C), причём с ростом температуры (до 50 °C) этот эффект усиливается (до $6 \cdot 10^{-2}$ См/см), что объясняется увеличением подвижности ионов и наличием связанной воды в гибридной структуре [100]. Аналогично, введение коллоидного SiO_2 в систему с 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоновой кислотой и ГА позволяет достичь проводимости в диапазоне $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ См/см, что сопоставимо с лучшими образцами без SiO_2 [101].

Несмотря на улучшение проводимости, все гибридные мембраны сохраняют высокую степень набухания. В случае с сульфоянтарной кислотой и ТЭОС набухание составляет 33–60 %, это более расширенный диапазон, чем у негибридных аналогов (44–51 %). Для системы с коллоидным SiO_2 набухание превышает 250 %, что значительно выше, чем у мембран без SiO_2 (75–220 %). Это свидетельствует о том, что введение гидрофильных наполнителей, особенно в высоких концентрациях, может усиливать водопоглощение, что может негативно сказываться на механической стабильности и селективности мембран.

Высокая степень набухания углеводородных мембран по сравнению с Nafion-115, в основном связано с гидрофильной природой групп ПВС и кислотных заместителей.

Во всех исследованных системах гибридизация приводит к улучшению термической стабильности. Для мембран с ионной жидкостью и SiO_2 температура полного разложения цепей ПВС увеличивается с 360 до 364–377 °C (в зависимости от содержания SiO_2) [99]. В случае сульфоянтарной кислоты и ТЭОС остаточный вес при 700 °C у гибридных мембран выше, чем у негибридных [100]. Аналогичная тенденция отмечена и для системы с коллоидным SiO_2 [101]. Это указывает на то, что неорганическая сетка (силоксановая сетка, полученная из ТЭОС, или частицы SiO_2) действует как термостабилизатор, ограничивая подвижность полимерных цепей и замедляя деструкцию.

ПОЁ гибридных мембран варьируется в широких пределах: от 0.2 до 1.4 мэкв/г для разных составов. При этом введение неорганических наполнителей может как увеличивать (за счёт появления дополнительных функциональных групп, например, силанольных), так и снижать (при блокировке сульфогрупп) ионообменную ёмкость. Чёткой корреляции между содержанием неорганики и ПОЁ из представленных данных не прослеживается, что требует дополнительных исследований.

Таким образом, введение неорганических наполнителей (SiO_2 , ТЭОС) в ПВС-матрицу является эффективным способом повышения протонной проводимости и термической стабильности, однако проблема высокого набухания остаётся нерешённой для многих составов.

Кроме того, все представленные мембраны синтезированы в водной среде, что может ограничивать достижение максимальной проводимости и термической стабильности.

Введение неорганических наполнителей в ПВХ-матрицу повышает окислительную стойкость, что подтверждается данными работы [102]. Авторы провели водный синтез композитной мембраны на основе ПВХ, в качестве сшивающего агента (за счет карбоксильных групп) и донора сульфогрупп использовалась сульфосукциновая кислота (ССК), а для увеличения окислительной устойчивости в мембранный материал вводили коллоидный раствор с разным количеством наночастиц диоксида кремния (SiO_2).

Добавление гигроскопичного кремнезема увеличивает количество связанной воды в композитных мембранах. При высоких концентрациях кремнезема подвижность полимерной цепи уменьшается. Потеря массы мембран после испытания в реагенте Фентона в течение 2 часов представлена на рисунке 1.12. Потеря массы увеличивается с увеличением времени выдержки, самая высокая потеря массы у мембраны ПВХ/ССК (более 40 %), и она уменьшается с увеличением количества добавленного кремнезема.

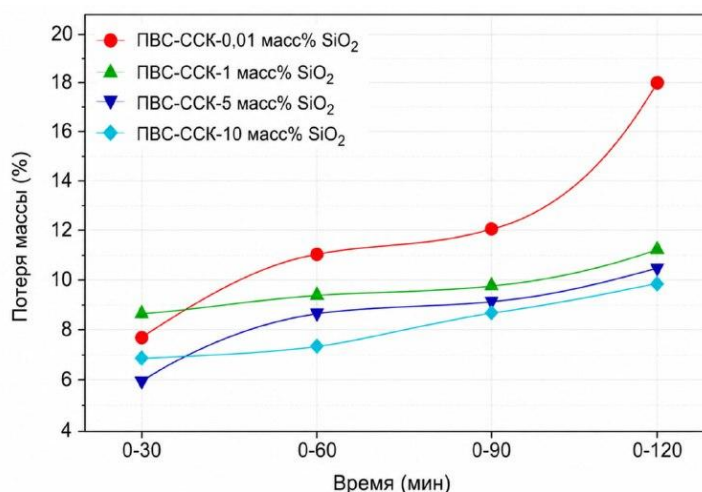


Рисунок 1.12 – Тест Фентона мембран состава ПВХ/ССК/ SiO_2 [102]

Для поглощения радикалов используются оксиды переходных металлов (в основном оксиды, перечисленные выше), способные изменять свою степень окисления. Среди них диоксид церия (CeO_2) является наиболее распространенным поглотителем свободных радикалов, образующихся при работе ВВТПТЭ [98]. На своей поверхности оксид имеет ионы двух типов: Ce^{4+} и Ce^{3+} . Ионы церия могут взаимодействовать с активными формами кислорода за счет обратимых окислительно-восстановительных реакций $\text{Ce}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}^{3+} + \cdot\text{OON} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \cdot\text{OON} + \text{H}^+$, $\text{Ce}^{4+} + \cdot\text{OON} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$ [103].

Например, испытания гибридной мембраны Nafion-117[®], содержащей диоксид церия, на ускоренную окислительную деградацию реагентом Фентона показали снижение скорости эмиссии фтора (отношение массы выделившихся фторид-ионов к исходной массе мембраны) примерно в 4 раза по сравнению с Nafion-117, не содержащей в своем составе оксида переходного металла (0.42 против 1.81 мг/г соответственно) [104]. Выбор способа синтеза диоксида церия будет влиять на свойства композитных/гибридных мембран на его основе. Ионы церия могут быть введены в матрицу мембраны путем ионного обмена или введением коллоидного раствора в мембранный материал (предварительно приготовленные наночастицы CeO₂) [98].

Анализ литературных данных выявил практически отсутствие научных работ, посвященных получению и изучению катионообменных гибридных ПВС-мембран, содержащих CeO₂.

Современные исследования [105] демонстрируют эффективность применения кремнийорганических соединений и их прекурсоров (например, ТЭОС) при создании нового поколения гибридных ионообменных материалов. Получаемые мембраны обладают рядом уникальных характеристик, таких как: химическая устойчивость (сохранение структурной целостности в широком диапазоне рабочих условий), термическая устойчивость (стабильная работа в температурном диапазоне от -50 до +300°C). Данное направление исследований представляет особый интерес для развития альтернативной энергетики и мембранных технологий нового поколения.

Одним из методов формирования таких гибридных катионпроводящих мембран является золь-гель синтез с использованием кремнийорганических производных, приводящий к получению органо-неорганических мембран [94, 105].

Наиболее подробно исследованы закономерности золь-гель-процесса при гидролитической поликонденсации ТЭОС, приводящей к формированию поликремниевых кислот низкой молекулярной массы или гидратированного силикагеля. Этот процесс базируется на реакциях гидролиза и поликонденсации с образованием силоксановых связей. В итоге формируется пространственно-сшитая полисилоксановая сетка силикагеля (полисилсесквиоксаны) большей молекулярной массы [104, 106]. Материал характеризуется пониженной способностью к набуханию в жидких средах.

Формирование композитов по механизму образования взаимопроникающих сеток органического и неорганического полимеров открывает широкие возможности для функционализации гибридных структур разнообразными группировками и заместителями.

С помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) совместно рентгенофазовым анализом (РФА) можно исследовать структурные характеристики на

сверхатомном уровне (от 1 нм до 100 нм) гибридных мембранных материалов и определить влияние сложной надмолекулярной структуры на их физико-химические свойства [107].

Таким образом, для получения катионообменного хорошо сшитого, термостойкого и окислительностойкого мембранного материала наиболее предпочтительно использовать химическую модификацию ПВС с помощью неорганических модификаторов, таких как, ТЭОС и CeO_2 .

1.4.2 Модификация в безводных средах

Катионпроводящие мембраны на основе ПВС получают не только в водных средах, но и в органических растворителях. В качестве органического растворителя могут быть использованы: этиловый спирт, ДМСО, этиленгликоль и др., основные характеристики полученных мембран на основе ПВС приведены в таблице 1.6.

Установлено, что введение допантов и сшивающих агентов позволяет варьировать степень набухания в широком диапазоне (от 35–45 % до >150 %), протонную проводимость (от 10^{-4} до 10^{-2} См/см) и ионообменную ёмкость. При этом немодифицированные (негибридные) системы характеризуются средними показателями и не позволяют достичь оптимального баланса свойств для высокоэффективного топливного элемента.

Введение оксида графена (гибридный материал) выполняет преимущественно армирующую функцию, обеспечивая формирование жёсткой полимер-неорганической сетки [108]. Однако, данный модификатор не приводит к существенному росту протонной проводимости ($\sigma = 4.8 \cdot 10^{-3}$ См/см при 120 °C) и не решает проблему избыточного водопоглощения ($\Delta S = 38–156$ %). Тем не менее, достигнутая плотность мощности 31.4 мВт/см² подтверждает принципиальную работоспособность таких мембран, что открывает возможности для дальнейшей оптимизации содержания графеновых нанопластин.

Использование триазолов (3-амино-1,2,4-триазол и 1Н-1,2,4-триазол) в качестве азотсодержащих гетероциклических добавок обеспечивает создание дополнительных протонпроводящих каналов [109]. Данный подход позволяет достичь высокой проводимости при повышенных температурах (до $7.26 \cdot 10^{-3}$ См/см при 140 °C) и ионообменной ёмкости до 2 мэкв/г. Однако существенным недостатком является чрезмерное набухание (>150 %), что снижает механическую стабильность и селективность мембран, и поэтому требует компенсации за счёт дополнительной сшивки или введения наполнителей.

Таблица 1.6 – Условия синтеза мембранного материала на основе ПВС и его физико-химические свойства

Ионный допант/сшивающий агент	Модификатор	Растворитель	Физико-химические показатели				Ссылка
			Степень набухания после 24 часов в дистиллированной воде, ΔS , %	Удельная протонная проводимость, σ , См/см (температура, °C)	ПОЁ, Е, мЭКВ/г	Тест Фентон, R_w , %/Мо щность ТПТЭ мВт/см 2*	
Сульфаниловая кислота/ГА	Оксид графена	Этиловый спирт	38 – 156	$4,8 \cdot 10^{-3}$ (при 120 °C)	-	-/31,4	[108]
ССК	3-амино-1,2,4- триазол (а-ТР) и 1Н- 1,2,4-триазол (ТР)	ДМСО	>150	$3.32 \cdot 10^{-4} - 7.26 \cdot 10^{-3}$ (при 140 °C)	0.01 - 2	-/-	[109]
Сульфированный 4,4- диаминодифенилэфир- 2,2-дисульфокислоты	-	ДМСО	45 – 98	$8.25 \cdot 10^{-3} - 16.53 \cdot 10^{-3}$ (при 30 °C)	-	-/-	[110]

Сульфированный 3-[[3-(триэтоксисилил)-пропил]амино]пропан-1-	Продукт гидролиза ТЭОС	Тетрагидрофуран	35 – 45 % (после 120 мин. выдержки)	$4.85 \cdot 10^{-2}$ (при 30 °C),	-	7–10.5 (1 час испытаний)/-	[111]
--	---------------------------	-----------------	---	-----------------------------------	---	----------------------------------	-------

*Плотность мощности ТЭ – это отношение его электрической мощности (физическая величина, которая определяется как произведение его напряжения на ток) к массе или объему.

Введение продуктов гидролиза ТЭОС в матрицу ПВС является наиболее эффективным способом модификации. Сформированная органо-неорганическая силоксановая сетка обеспечивает [111]:

- минимальную степень набухания (35–45 %), что свидетельствует о высокой стабильности;
- рекордную протонную проводимость ($4.85 \cdot 10^{-2}$ См/см при 30 °С) – на порядок выше, чем у других исследованных составов;
- устойчивость к окислительной деструкции (потери массы в тесте Фентона – 7–10.5 % за 1 час), что подтверждает высокую химическую стойкость материала.

Сравнение гибридных и негибридных систем показывает (таблица 1.6), что целенаправленная гибридизация позволяет преодолеть фундаментальное противоречие между высокой проводимостью и низким набуханием. Если негибридный образец обладает умеренной проводимостью ($8.25 \cdot 10^{-3}$ – $16.53 \cdot 10^{-3}$ См/см) и средним набуханием (45–98 %), то гибридные мембраны демонстрируют более широкий спектр свойств, который определяется природой модификатора. При этом именно комбинация ПВС с ТЭОС даёт наилучший баланс транспортных, механических и стабильностных характеристик.

Полученные результаты позволяют рассматривать гибридные мембраны на основе ПВС, особенно модифицированные ТЭОС, как перспективных кандидатов для создания высокоэффективных и долговечных катионпроводящих материалов для низко- и среднетемпературных топливных элементов.

Влияние растворителя на ПВС изучали авторы [112], ими была рассмотрена растворяющая способность воды, этиленгликоля и ДМСО по отношению к ПВС, выявлено, что она сильно возрастает в этом порядке. Этот вывод основан на возрастающих значениях характеристической вязкости, уменьшающейся константе Хаггинса (константа, которая характеризует взаимодействие полимера с растворителем; чем хуже растворитель, тем выше значение константы К). Полученные растворы ПВС в ДМСО были стабильны более 24 ч даже при 120 °С. Даже нити ПВС, практически нерастворимые в воде, успешно растворялись в ДМСО при 120 °С. Из экспериментов по светорассеянию растворов ПВС пришли к выводу, что ПВС лучше растворяется в ДМСО и растворы не стареют.

Кроме того, повышение проводимости мембранных материалов, полученных в ДМСО, может быть обусловлено пластифицирующим действием ДМСО, который уменьшает кристалличность ПВС и способствует диссоциации ионов в процессе проводимости. Такой случай был представлен в работе Макфарлейн и др. [113], в которой полимерный электролит ПВС, модифицированный $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$, показал, что остаточный растворитель ДМСО является основным фактором, способствующим повышенной проводимости.

Также в работе [114] было показано, что среди апротонных диполярных растворителей (ацетонитрил, 1,2-пропиленкарбонат, этиленкарбонат, N,N-диметилформамид и ДМСО) именно ДМСО демонстрирует наилучшие пластифицирующие свойства по отношению к солевым формам мембраны Nafion-Li⁺. Это проявляется в высокой степени насыщения (130%), повышенной ионной проводимости ($2.0 \cdot 10^{-3}$ См/см при 25 °С) и широком диапазоне электрохимической стабильности (≥ 4 В относительно Li/Li⁺). Было также показано, что с увеличением содержания ДМСО в мембранах Nafion -M⁺ (M =H⁺, Li⁺, NH₄⁺) ионная проводимость увеличивается до 2–8 мСм/см. Кроме того, для мембран в протонной, литиевой и аммонийной формах обнаружено образование катионных сольватных комплексов H⁺(ДМСО)₂, Li⁺(ДМСО)₄ и NH₄⁺(ДМСО)₆, которые выступают в качестве минимальных транспортных единиц.

Наиболее распространенными сшивателями цепей ПВС в ДМСО, являются альдегиды, так как они способны образовывать с ПВС так называемые ацетали [115]. Конденсация ПВС с формальдегидом или бутиральдегидом дает поливинилформаль (ПВФ) или поливинилбутираль (ПВБ) (рисунок 1.13). Эти поливинилацетали известны и изучались в течение многих лет, а с 1930 г. производились промышленно.

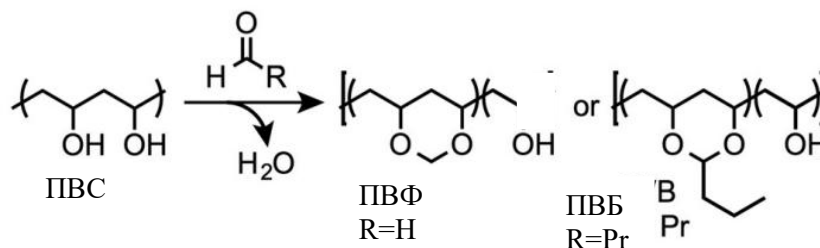
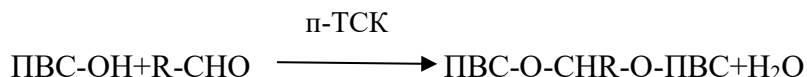


Рисунок 1.13 – Ацетализация ПВС формальдегидом (R = H) или бутиральдегид (R = Pr) [115]

Реакция ацетализации ПВС в ДМСО проходит с катализатором (водоотнимающим агентом), с альдегидами в основном используется пара-толуолсульфоновая кислота (п-ТСК) [116]. Механизм реакции включает в себя два этапа: образование полуацетала (нестабильный промежуточный продукт) и формирование ацетала (стабильная поперечная связь). Уравнение реакции:



п-ТСК — сильная кислота Брёнстеда (рКа ~ -2), активно протонирует карбонильную группу альдегида, ускоряя нуклеофильную атаку OH-групп ПВС. Также она связывает воду, образующуюся в реакции, смещая равновесие в сторону ацетала (по принципу Ле Шателье). Минимизирует побочные реакции (например, окисление альдегида или дегидратацию ПВС) и хорошо растворяется в ДМСО.

На рисунке 1.14 представлена схема синтеза ПВС в ДМСО с ванилином, катализируемая п-ТСК, с образованием поливинилацетата ванилина (ПВС/ванилин), в котором 63.3% –ОН-групп превращены в ацетали.

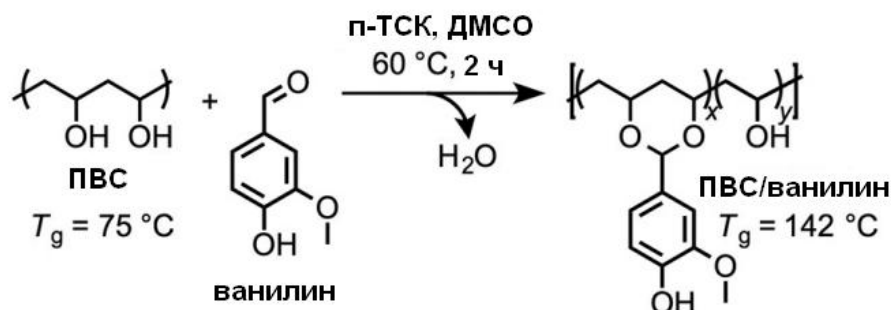


Рисунок 1.14 – Схема синтеза ПВС с ванилином [116]

Авторы работы [117] провели ацетализацию с тринадцатью ароматическими альдегидами, в том числе ванилином и гидроксиметилфурфуролом. Однако ацетализация ПВС была неполной из-за стерических ограничений, а равновесный уровень (54–75% ацетализации) обратно пропорциональным размеру используемого альдегида. Полученные полимеры не токсичны для окружающей среды, так как распадаются до разлагаемого ПВС и безвредного ароматического альдегида.

Реакция конденсации карбонильной группы фурфурола (ФУР) с гидроксильными группами ПВС, была описана в работе [118] (рисунок 1.15), для сравнения в качестве среды использовали дистиллированную воду или ДМСО. Реакцию проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 12 часов. Реагенты смешивали в нужных пропорциях и затем добавляли п-толуолсульфоновую кислоту в качестве катализатора (в водной среде pH довели до 1.7, в ДМСО количество составляло 1% массы/объема реакционной смеси).

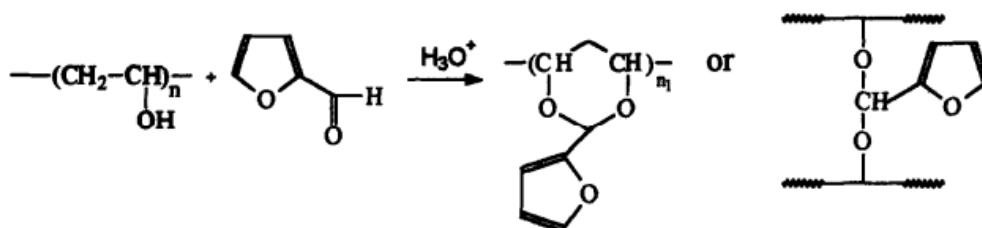


Рисунок 1.15 – Реакция между ПВС с ФУР [118]

Продукты выделяли после нейтрализации триэтиламинном и высушивали в вакууме до постоянной массы. Отличие ДМСО в качестве растворителя заключалось в том, что раствор

оставался гомогенным и выходы продуктов конденсации улучшились по сравнению с водой. Авторы [118] предполагают, что ДМСО является более подходящим растворителем для этой реакции. Это можно объяснить частично тем, что ДМСО способствует ацетализации, а частично тем, что ОН-группы полимера были более доступны для реакции конденсации с ФУР. При большом избытке ФУР в обеих средах была получена предельная степень ацетализации, близкая к 55%, что свидетельствует о наличии внутренних факторов, связанных со стерическими трудностями, поскольку в ацетализации участвуют две соседние ОН-группы из ПВС, а реакция носит случайный характер, в полимере останется значительное количество одиночных ОН-групп (примерно 13% по оценкам, в которых не учитывался стерический эффект). Другими словами, за пределами определенной степени замещения конечный выход определяют не условия эксперимента, а отсутствие вицинальных ОН-групп. Эти результаты указывают на более низкий уровень замещения, чем рассчитанный на основе статистических соображений. Это, скорее всего, вызвано стерическими эффектами, вызванными плоскостным расположением фуранового кольца.

В органическом растворителе (ДМСО) в качестве ионного допанта в работе [119] использовали галогениды аммония NH_4X (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). На рисунке 1.16 представлена предположительная схема взаимодействия ПВС с NH_4X , водородная связь происходит со связью $\text{N}-\text{H}$ внутри тетраэдрического иона NH_4^+ , направленной непосредственно к иону галогена X^- и образующей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}$ водородную связь. Два из четырех атомов водорода ионов NH_4^+ связаны тождественно, третий водород связан более жестко. Сила четвертого водорода различается в зависимости от галогенид-иона. Например, $\text{H}\cdots\text{I}$ -связь является самой слабой связью из-за небольшой разницы в электроотрицательности, и, следовательно, ее можно легко диссоциировать под действием постоянного электрического поля. Ионы H^+ могут «перепрыгивать» через каждый координационный центр (кислород) полимера-хозяина ПВС и таким образом появляется эффект проводимости.

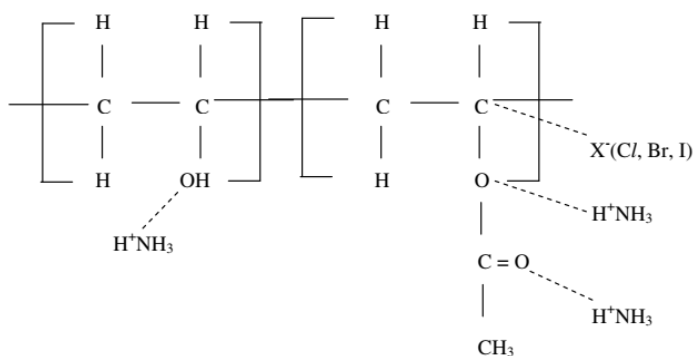


Рисунок 1.16 – Взаимодействие ПВС с NH_4X ($\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [119]

Рентгенограммы всех приготовленных методом литья из раствора полимерных электролитов показывают аморфную природу мембран, однако порядок аморфности возрастает в ряду: ПВС: NH_4I (соотношение 75:25) > ПВС: NH_4Br (соотношение 75:25) > ПВС: NH_4Cl (соотношение 85:15). Остаточный ДМСО также играет важную роль в снижении кристалличности всех пленок полимерного электролита. Так как никаких новых пиков не было обнаружено, это указывало на полную диссоциацию соли в полимерной матрице, а также на отсутствие новой фазы. ИК-спектры также указывают на взаимодействие ПВС с модификаторами. В результате спектроскопических исследований импеданса на переменном токе было обнаружено, что при температуре окружающей среды ПВС, легированный NH_4I , обладает более высокой ионной проводимостью ($2.5 \cdot 10^{-3}$ См/см), чем ПВС, допированный электролитами NH_4Br ($5.7 \cdot 10^{-4}$ См/см) и NH_4Cl ($1.0 \cdot 10^{-5}$ См/см). Это связано с большим размером аниона и низкой энергией кристаллической решетки NH_4I (по сравнению с NH_4Br и NH_4Cl).

Таким образом, наиболее предпочтительным для ПВС в качестве растворителя является ДМСО, в котором лучше всего «работает» в качестве сшивающего агента – фурфурол (ФУР). Публикации, посвященные разработке катионообменных мембран, путем модификации ПВС в ДМСО с использованием ФУР и ионных допантов, практически отсутствуют. Интересно отметить, что публикаций, в которых рассматривалась аминосульфоновая кислота (АСК) – $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в качестве сульфатирующего агента и ФУР в качестве сшивающего агента, для модификации ПВС в ДМСО не обнаружено.

1.5 Микробные топливные элементы с мембранами на основе поливинилового спирта

Микробиологические топливные элементы (МТЭ) являются перспективными альтернативными источниками энергии, применение которых возможно в широком прикладном диапазоне: от очистных сооружений [16] и насосных станциях [120] до робототехнологии [121] и метеорологии [122], а также для мобильных устройств [123] и трансиверов [124].

Тем не менее, низкая производительность экспериментальных МТЭ препятствует их масштабированию и практическому применению. Анализ научной литературы показал, что большинство исследований посвящено разработке непроточных МТЭ, в которых после короткого периода работы катаболическая активность микроорганизмов снижается из-за истощения доноров электронов и других питательных веществ, что существенно сказывается на производительности этих МТЭ [125–127].

Одним из значимых аспектов, влияющих на производительность этих биоэлектрохимических устройств, является их конструкционные особенности. Обычно экспериментальный МТЭ представляет собой трубчатую или плоскую двухкамерную,

разделенную протонпроводящей мембраной, или однокамерную ячейку [128–133]. При этом двухкамерная конфигурация считается более производительной благодаря разделению анодной и катодной камер, что позволяет предотвратить кроссовер кислорода и субстрата. Для увеличения выходного напряжения эти ячейки собирают в батарею или пакеты [134]. Помимо этого, в последнее время наблюдается тенденция к миниатюризации МТЭ за счет капиллярной системы, позволяющей эффективно направлять поток питательной среды в МТЭ [135–137]. Другим важным аспектом, который необходимо учитывать при работе МТЭ, является неизбежные "потери" электронов, переходящих от бактериальной клетки к поверхности анода, что значительно снижает выходную мощность устройства. Для снижения этих потерь необходимо варьировать материалом и геометрией анода, а также объемом анодной камеры. Необходимо отметить, что самым распространенным материалом анода МТЭ является углеродный материал различной аллотропной модификации: графит [128], ячеистый пеноуглерод [130], гранулированный графит [131], графитовый войлок [129], углеродная бумага [138], углеродная ткань [139], углеродное волокно [140].

В основном углеродные материалы традиционно используются в качестве электродов МТЭ непроточного и проточного действия благодаря ряду преимуществ: биологическая инертность и биосовместимость, высокая проводимость, большая площадь поверхности. Учитывая обстоятельство, что самая главная роль в передаче электронов с бактериальной клетки на анод определяется свойствами поверхности, поверхность углеродных материалов дополнительно подвергают различным видам обработки: аммиаком, кислотами, термообработка, электрохимическое окисление, которые позволяют менять зарядовое состояние поверхности материала, тем самым улучшая процесс переноса электрона [125].

Тем не менее при использовании анодных углеродных материалов существует ряд ограничений, связанный в основном с деградацией каталитической активности при засорении пор биофильмом, а в некоторых случаях – с низкой удельной поверхностью, низкой износостойчивостью, хрупкостью и высокой стоимостью, что препятствует широкой коммерциализации МТЭ с углеродными анодами.

Для эффективной работы МТЭ, немаловажное значение имеет вид используемых микроорганизмов в анодном пространстве МТЭ. В работах [138] традиционно использованы анаэробные штаммы бактерий рода *Shewanella*, а в работе [139] – *Geobacter sulfurreducens*. Для реализации практических целей, связанных с проблемой утилизации сточных вод, многие работы направлены на использование заводских и бытовых сточных вод, содержащих бактериальные ассоциаты природного происхождения. В работах [128, 133] использована бытовая сточная вода без последующей дегазации. Авторами [129] описано применение анаэробного гранулярного

концентрата из отходов завода по очистке пивных сточных вод, где для разведения отходов использовалась искусственная питательная среда на водной основе.

Что касается материала катода и состава католита МТЭ, то обычно используемый катод представляет собой или чисто углеродный материал [125], или углеродный материал, на поверхности которого нанесены наночастицы платины [128]. В качестве католита достаточно часто используется раствор, содержащий ферроцианидные комплексы [128–131].

В качестве катионообменной мембраны для непроточного МТЭ используется дорогостоящая мембрана Nafion, которая выполняет функцию не только ионного проводника, но также является сепаратором катодного и анодного пространства МТЭ, препятствующим прохождению электронов [128]. Необходимо отметить, что недостатками мембраны Nafion являются: высокая стоимость, проницаемость по молекулярному кислороду, биообрастание, увеличение сопротивления из-за обрастания при эксплуатации. В результате для поддержания высокой производительности МТЭ необходимо часто заменять загрязненную мембрану, что существенно увеличивает эксплуатационные расходы на МТЭ. В связи с этим разработка новой биологически инертной, дешевой катионообменной мембраны является достаточно актуальной задачей.

Перспективной основой для таких мембран является ПВС, благодаря следующим его свойствам: гидрофильность и низкая газопроницаемость, в т. ч. для кислорода, водорода, азота и других газов [140]. Однако высокий уровень набухания и низкая ионная проводимость ограничивают их применение. Для преодоления этих недостатков, как было описано выше, применяют его модификацию путем введения ионных допантов и сшивающих агентов [141, 142].

Однако аналитический обзор научной литературы выявил ограниченное количество исследований в области разработки функциональных гибридных мембранных материалов на основе ПВС для МТЭ, причем большинство работ посвящены разработке однокамерных МТЭ.

Вместе с тем методика получения мембранного материала для МТЭ осуществляется по сходной технологии изготовления мембран для ВВ и МВ ТПТЭ, включающей следующие ключевые этапы: приготовление полимерного раствора, функциональную модификацию, отливку мембранного материала и удаление растворителя.

В работе [143] на первом этапе готовили 10%-й водный раствор ПВС при 90°C и постоянном перемешивании в течение 6 ч. К полученному раствору добавляли сульфоянтарную кислоту (СЯК) (масс. отношение ПВС:СЯК = 10:1) и перемешивали в течение 1 ч при 40 °C. К полученной смеси добавляли активированный серной кислотой бета-цеолит (ВЕА) в количестве 1, 3, 5 и 25 % масс. и гомогенизировали до образования однородного раствора. Мембраны составов ПВС/СЯК/ВЕА формировали методом литья из раствора на полиэтилентерефталатную

пленку. После выпаривания растворителя мембраны выдерживали в сушильном шкафу при 100 °С в течение 1 ч.

Модификация ПВС СЯК, протекающая по реакции между гидроксильными группами ПВС и карбоксильными группами СЯК, привела к получению нерастворимой в воде и метаноле полимерной матрицы ПВС/СЯК. Увеличение содержания цеолита в составе мембраны от 1 до 25 % сопровождалось снижением степени набухания в воде с 38 до 28 %.

Допирование полимерной матрицы ПВС/СЯК цеолитом ВЕА способствовало значительному повышению ионообменной ёмкости (таблица 1.7). Введение ВЕА также привело к росту протонной проводимости. Наилучший результат показала мембрана с 25 % цеолита ВЕА, для которой при 80 °С проводимость составила 23.2 мСм/см, а при 30°С и относительной влажности 100% это значение равнялось $5 \cdot 10^{-4}$ См/см.

Таблица 1.7 – Физико-химические показатели мембран состава ПВС/СЯК/ВЕА и мощность МТЭ на их основе

Маркировка мембран	ПОЕ, мэкв/г	Протонная проводимость (при 80°С) σ , См/см	Энергия активации E_a , кДж/моль
ПВС/СЯК/ВЕА(1%)	1.5	$18.7 \cdot 10^{-3}$	27
ПВС/СЯК/ВЕА(3%)	2.4	$11.9 \cdot 10^{-3}$	26
ПВС/СЯК/ВЕА(5%)	2.8	$8.6 \cdot 10^{-3}$	16
ПВС/СЯК/ВЕА(25%)	2.9	$23.2 \cdot 10^{-3}$	26

Наилучшая по проводимости мембрана ПВС/СЯК/ВЕА (25%) была выбрана авторами для испытания в двухкамерном МТЭ [144]. В качестве электрогенных микроорганизмов использовали штамм *Micrococcus luteus* 1-и, выделенный Е.Ю. Коноваловой из активного ила очистных сооружений нефтехимического комбината [144]. Штамм депонирован во Всероссийской коллекции микроорганизмов под номером VKM Ac-2637D. *M. luteus* 1-и выращивали на мясопептонном агаре при 30 °С. В экспериментах использовали 1-суточную культуру *M. luteus*. Внесение бактерий в анолит МТЭ осуществляли в виде суспензии, которую готовили путем смыва бактериального налета с поверхности плотной питательной среды физиологическим раствором. Исходный титр клеток в МТЭ составлял $\sim 10^5$ КОЕ/мл.

Культуру микроорганизмов добавляли в анодную камеру, заполненную рабочим раствором модельной сточной воды (МСВ), следующего состава (мг/л): Na_2CO_3 – 50; KH_2PO_4 – 25; CaCl_2 – 7.5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 5 (исходный pH 6.5–7.0). Источниками углерода и энергии в анолите служили сахара (глюкоза, арабиноза, галактоза, ксилоза) в концентрации 0.15 г/л.

Катодный отсек заполняли также МСВ, но без добавления сахаров. Измерения проводили каждые 2–3 сут в течение 14 сут.

В первые сутки эксперимента наибольшими значениями мощности (58 и 51 мВт/см²) достигалась при использовании глюкозы и галактозы. Для пентоз (арабиноза и ксилоза) этот показатель был ниже – 34 и 18 мВт/м² соответственно. К 14-м суткам электрохимические показатели существенно выросли для всех субстратов. Максимальная удельная мощность (130 мВт/м²) по-прежнему наблюдалась для глюкозы. Для галактозы, арабинозы и ксилозы значения мощности составили 92, 47 и 38 мВт/м² соответственно.

Таким образом, полученные результаты продемонстрировали способность штамма *M. luteus* 1-и к окислению в МТЭ ряда сахаров (глюкоза, арабиноза, галактоза, ксилоза) с одновременным генерированием электрического тока, что свидетельствует о перспективности разработанной мембраны для применения в двухкамерных МТЭ, особенно при использовании глюкозо-содержащих субстратов.

Помимо двухкамерных систем, ПВС-мембраны находят применение и в однокамерных конфигурациях МТЭ, что подтверждается данными работ [145–147].

Так в работе [145] на первом этапе готовится 10 % раствор ПВС в воде, который смешивали с различными количествами сульфосукциновой кислоты (ССК) (от 5 до 20 масс. %) при комнатной температуре в течение 12 часов. Полученный однородный раствор отливали в чашку Петри и выпаривалась в вакуумной печи при температуре 60°C. Затем мембраны сшивали при 100°C в течение 1 часа. Физико-химические показатели полученных мембран представлены в таблице 1.8. С увеличением содержания ССК степень набухания мембран уменьшилась (с 164 до 71%), что объясняется формированием более плотной и жесткой полимерной структуры. При этом количество сульфокислотных групп в полимерной матрице увеличивается, что приводит к увеличению значений полной ионообменной ёмкости ПОЁ (с 0.72 до 1.34 ммоль/г). Наилучшую протонную проводимость ($5.16 \cdot 10^{-2}$ См/см) продемонстрировала мембрана с 15 % ССК.

Таблица 1.8 – Физико-химические показатели готовых мембран состава ПВС/ССК и мощность МТЭ на их основе

Маркировка мембран	Степень набухания в дистиллированной воде после 24 часов, ΔS %	Протонная проводимость σ , См/см	ПОЁ, мэкв/г	Плотность мощности МТЭ, мВт/м ²
ПВС/ССК-5%	164.35	$3.73 \cdot 10^{-2}$	0.72	604
ПВС/ ССК -10%	117.26	$4.51 \cdot 10^{-2}$	1.01	715

ПВС/ ССК -15%	95.64	$5.16 \cdot 10^{-2}$	1.21	759
ПВС/ ССК -20%	70.82	$4.02 \cdot 10^{-2}$	1.34	550

Для тестирования мембран в МТЭ были приготовлены однокамерные ячейки кубической формы с воздушным катодом и цилиндрической камерой анода. Анодный электрод был изготовлен из углеродной ткани, а катодный электрод был изготовлен из углеродной ткани с добавлением 0.5 мг/см^2 платины и политетрафторэтилена. Анодные и катодные электроды были соединены с внешним сопротивлением 1000 Ом.

В анодное пространство МТЭ была добавлена смешанная бактериальная культура в растворе ацетата натрия (1000 мг/л), а также буферный раствор с начальным pH 7, содержащий следующие компоненты: 4.0896 г/л Na_2HPO_4 , 2.544 г/л, NaH_2PO_4 , 0.31 г/л NH_4Cl , 0.13 г/л KCl , в том числе минеральный (12.5 мл) и витаминный растворы (12.5 мл). Раствор ацетата натрия в МТЭ обновлялся при падении напряжения ниже 50 мВ.

Наибольшую плотность мощности (759 мВт/м², таблица 1.8) продемонстрировала мембрана ПВС/ССК-15.

В работе [146] в качестве сшивателя ПВС использовали ГА. Мембранный материал готовили из 3 % водного раствора ПВС с добавлением 0.05-0.3 мл 10% раствора H_2SO_4 , 0.15 – 0.9 мл 10% уксусной кислоты и варьируемого количества 25% ГА (0.1, 0.2, 0.4 и 0.6 мл), что позволило получить образцы ПВС-1 – ПВС-4.

Эксперименты по работе МТЭ проводили в стекловолоконистых однокамерных МТЭ с воздушным катодом, используя природный консорциум микроорганизмов, типичных для очистных сооружений. Как видно из таблицы 1.9, увеличение содержания ГА закономерно снижает степень набухания (с 275 до 56%) и протонную проводимость (с $7.53 \cdot 10^{-3}$ до $4.5 \cdot 10^{-3}$) за счет поперечных связей, ограничивающих подвижность полимерных цепей, и уменьшения свободного объёма для миграции ионов. При этом ионообменная ёмкость также незначительно уменьшается, что может быть связано с частичной нейтрализацией сульфогрупп или затруднением их доступности в более плотной матрице.

Таблица 1.9 – Физико-химические показатели ПВС-мембран и мощность МТЭ на их основе.

Маркировка мембрана	Степень набухания в дистиллированной воде	Протонная проводимость σ , См/см	ПОЁ, мэкв/г	Мощность, W (мВт/м ²)/ Плотность тока J (мА/м ²)
---------------------	---	---	-------------	---

	после 24 часов, ΔS %			
ПВС-1	275	$7.53 \cdot 10^{-3}$	0.25	41.88/246.37
ПВС-2	183	$8.4 \cdot 10^{-4}$	0.23	62.15/297.43
ПВС-3	70	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.19	119.13/447.81
ПВС-4	56	$4.5 \cdot 10^{-5}$	0.16	97.65/376.81

Наилучшие выходные характеристики МТЭ продемонстрировала мембрана ПВС-3 (0.4 мл ГА): максимальная мощность составила 119.13 мВт/м² при плотности тока 447.81 мА/м², а потенциал разомкнутой цепи достиг 611 мВ на 15-е сутки работы. Избыточное содержание сшивателя (ПВС-4) приводило к чрезмерному уплотнению структуры и падению проводимости, тогда как недостаточное (ПВС-1, ПВС-2) – к избыточному набуханию и диффузии кислорода, снижающей эффективность. Таким образом, оптимальным для данной системы является состав ПВС-3, обеспечивающий баланс между ионной проводимостью, барьерными свойствами и механической стабильностью мембраны.

Перспективным направлением является создание гибридных органо-неорганических мембран на основе ПВС. В работе [147] исследованы гибридные мембраны на основе ПВС, содержащие кремневольфрамную кислоту и оксид графена, которые выполняют функцию ионных проводников. Такие мембраны продемонстрировали повышенную долговечность и сниженный кроссовер кислорода по сравнению с коммерческой мембраной Nafion117. Установлено, что введение оксида графена в матрицу ПВС способствует уменьшению общего импеданса и снижению биообрастания мембранного материала, что положительно сказывается на стабильности работы МТЭ.

Эксперименты по генерации электроэнергии, снятию поляризационных кривых и оценке мощности проводили в однокамерных микробных топливных элементах с воздушным катодом и мембранно-катодным узлом. Двухкамерная конфигурация использовалась только для вспомогательных измерений – определения коэффициента массопереноса кислорода и оценки биообрастания; в этих тестах катодная камера аэрировалась, а анодная поддерживалась в анаэробных условиях.

В качестве инокулята применяли анаэробный смешанный консорциум микроорганизмов, выделенный из донного осадка септического резервуара (ПТ Kharagpur, Индия). Перед внесением в МТЭ осадок подвергали термической обработке при 100 °С в течение 15 мин для подавления метаногенов, после чего отмывали и обогащали на синтетической ацетатной сточной воде. Концентрация инокулюма составляла 2.8 г/л по летучим взвешенным веществам.

Субстратом служила синтетическая сточная вода на основе ацетата с начальным значением ХПК около 5 г/л.

Таким образом, анализ научной литературы показывает, что ПВС является перспективной основой для создания катионообменных мембран для МТЭ. Установлено, что модификация ПВС сульфосодержащими кислотами (сульфосукциновая, сульфоянтарная) позволяет достичь высоких значений протонной проводимости (до $5.16 \cdot 10^{-2}$ См/см) и плотности мощности (до 759 мВт/м²), однако сопровождается значительным набуханием полимерной матрицы. Сшивка ГА эффективно снижает набухание (с 275 до 56 %), но приводит к падению проводимости (с $7.53 \cdot 10^{-3}$ до $4.5 \cdot 10^{-5}$ См/см). Перспективным направлением является создание гибридных органо-неорганических мембран с добавками (кремневольфрамовая кислота, оксид графена, цеолит ВЕА, ТЭОС), позволяющих одновременно повысить ионную проводимость, окислительную стабильность и снизить биообрастание.

Вместе с тем, аналитический обзор выявил ограниченное количество систематических исследований, направленных на разработку функциональных гибридных мембран на основе ПВС, модифицированных неорганическими наполнителями (в частности, ТЭОС и CeO_2), специально ориентированных на применение в МТЭ. Это определяет актуальность настоящего исследования, направленного на создание новых гибридных катионообменных мембран с улучшенными транспортными и окислительными характеристиками для эффективной работы в МТЭ.

1.6 Применение дисперсионного анализа (ANOVA) для получения новых материалов

Процесс получения новых функциональных материалов, в том числе и гибридных катионпроводящих мембран, характеризуется многообразием и сложностью физико-химических явлений, происходящих во время их синтеза и формования. Аналитического описания таких явлений в настоящее время не существует. Поэтому при определении оптимальных условий синтеза нового материала исследователи как правило используют трудоемкий и не всегда эффективный эмпирический метод исследования: последовательный перебор составов (соотношения компонентов), условий и методов синтеза и формования.

Наряду с этим в настоящее время успешно применяются при решении научно-исследовательских и технологических задач математические методы планирования экспериментов, использование которых уже на первых этапах исследования позволяет [148, 149]:

- четко организовать стратегию исследования;
- уменьшить ошибку эксперимента;
- сократить количество опытов;

- получать математические модели, обладающие некоторыми оптимальными свойствами;

- принимать решения на основе четких формализованных правил.

Среди задач, наиболее часто решаемых в технологических исследованиях, можно назвать следующие [150]:

- задачи сравнительного эксперимента (сравнение исследуемых вариантов с заданной точностью);

- задачи отсеивающего эксперимента (выявление существенных факторов и отсеивание несущественных);

- задачи экстремального эксперимента (поиск оптимальных режимов функционирования многофакторных объектов);

- задачи математического описания многофакторных объектов с количественными и качественными переменными (получение адекватных моделей, описывающих поведение объектов в интересующей области).

Для решения задач методами планирования экспериментов необходимо иметь возможность воздействовать на объект исследования. Все способы такого воздействия называются факторами. Каждый фактор может принимать в опыте только одно из нескольких значений – уровней. При разработке программы эксперимента обычно выбирают несколько фиксированных уровней факторов [148, 151]. Совокупность факторов должна отвечать двум требованиям [148, 152]: 1) отсутствия линейной корреляции между любыми двумя факторами и 2) совместимости факторов, то есть возможности выполнения программы эксперимента при любых комбинациях уровней факторов. При описании объекта необходимо рассматривать, как количественные, так и качественные факторы. Примерами качественных факторов, варьируемых на выбранных уровнях, в химическом эксперименте являются виды кислот, щелочей, органических растворителей и т.п. Выбранное множество факторов должно быть достаточно полным. Выбор факторов – ответственный, неформализованный этап при подготовке к планированию экспериментов.

Планирование эксперимента предполагает количественную формулировку цели исследования. Количественно определенную характеристику цели называют выходным параметром [149, 152]. Выходной параметр — это реакция (отклик) воздействия факторов в некотором пространстве с координатными осями, по которым откладывают значения факторов и выходного параметра [152]. В контексте свойств материалов это может быть любое количественное свойство, которое необходимо изучить. Например, коррозионная стойкость, плотность, электропроводность и т.п.

Выходной параметр должен выражаться одним числом и быть однозначным в статистическом смысле, то есть заданному набору значений факторов должно соответствовать одно (с точностью до ошибки эксперимента) значение выходного параметра. Для успешного достижения цели исследования необходимо, чтобы выходной параметр действительно оценивал эффективность функционирования системы в заранее выбранном смысле. Выходной параметр должен отвечать требованиям универсальности или полноты, то есть всесторонне характеризовать объект исследования.

Задачи с одним выходным параметром имеют очевидные преимущества, однако на практике чаще всего приходится исследовать системы с несколькими выходными параметрами. При этом рекомендуется [152, 153] измерять все параметры, затем оценивать корреляцию между ними. При обнаружении тесной линейной связи между параметрами можно исключать из рассмотрения некоторые из них, как не содержащие дополнительной информации. Исключать предпочтительно такие параметры, измерения которых наиболее трудны, или физический смысл которых менее ясен. Можно использовать и обобщенные параметры.

Важным этапом экспериментально-статистических исследований является выбор плана (программы) постановки и реализации последовательности опытов. Объективный выбор плана зависит от цели исследований, от объема априорной информации, имеющейся об объекте, а также от числа факторов, характеризующих изучаемую систему [149–154].

На первых этапах исследования при разработке методики синтеза, при исследовании свойств многокомпонентных смесей, выборе рецептуры химических веществ возникает необходимость в проведении отсеивающего эксперимента с большим числом факторов на многих уровнях. Цель его заключается в выделении группы существенных факторов. В работах [149, 150] отмечается, что в отсеивающий эксперимент целесообразно включать максимальное (для данного процесса) число факторов.

Распространенным статистическим методом отсеивания факторов в активном эксперименте является дисперсионный анализ (ANOVA – ANalysis Of VAriance). Он основан на представлении о том, что значимость фактора определяется его вкладом в дисперсию выходного параметра. В дисперсионный анализ введена количественная мера различимости двух дисперсий, называемая F-критерием Фишера, которую используют почти во всех схемах планирования эксперимента [149, 153]. Для отсеивающего эксперимента рекомендуют применять более поздние модификации дисперсионного анализа [149–151]. К ним относятся схемы планирования, построенные на базе латинских и греко-латинских конфигураций или планов (/гипер-/греко-латинские квадраты, кубы и параллелепипеды) [155, 156].

По существу, эти планы представляют собой определенным образом составленные дробные реплики полных факторных планов.

Для проведения исследований широко используют модификации латинских планов. Латинским планом или квадратом называют квадратную таблицу, содержащую m различных элементов (букв или чисел) так, что каждый элемент встречается один раз в каждой строке и в каждом столбце. Например, в таблице 1.10 приведен латинский квадрат 3×3 из трех элементов - букв. Буквы – это три фактора А, В и С, каждый из которых варьируется на n уровнях. В данном случае $n = 3$, уровни фактора А: A_1, A_2, A_3 ; фактора В: B_1, B_2, B_3 ; фактора С: C_1, C_2 и C_3 . Каждая из 9 клеток таблицы 1.10 задает условия проведения определенного опыта. Так, клетка в левом верхнем углу таблицы соответствует опыту в условиях: $A = A_1, B = B_1$ и $C = C_3$ клетка правее ее – опыту при $A = A_1, B = B_2$ и $C = C_2$ и т.д.

Таблица 1.10 – Латинский квадрат 3×3

	B₁	B₂	B₃
A₁	(№1) C₁	(№2) C₂	(№3) C₃
A₂	(№4) C₂	(№5) C₃	(№6) C₁
A₃	(№7) C₃	(№8) C₁	(№9) C₂

№ – номер ячейки латинского квадрата.

План в таблице 1.10, очевидно, не предусматривает перебора всех комбинаций значений варьируемых факторов. Такой перебор потребовал бы не 9, а $3^3 = 27$ опыта. Тем не менее по результатам такого эксперимента можно оценить характер и степень влияния каждого фактора¹.

Так, в работе [157] для исследования влияния концентрации полиэтилена высокой плотности, количества жидкого парафина и температуры коагуляционной ванны на морфологию и пористость полученной мембраны на их основе был использован 3×3 латинский квадрат. Три количественных переменных – содержание полиэтилена высокой плотности, количество жидкого парафина и температура ванны, варьировались на трех уровнях. В результате проведения всего 9 опытов вместо 81 (при последовательном переборе вариантов) удалось выявить основные закономерности процесса и найти факторы, которые можно рассматривать в качестве основных. Результаты дисперсионного анализа (ANOVA) с 95 % доверительным интервалом, проведенного для оценки влияния факторов на пористость мембраны, показали, что концентрация полимера оказывает более значимое влияние, чем температура коагуляционной ванны и количество жидкого парафина.

¹ Лабораторный практикум по дисциплинам «Теория планирования эксперимента», «Планирование эксперимента» // Уфимск. гос. авиац. техн. ун-т; [авт.-сост. О.С. Нургаянова]. – Уфа: УГАТУ, 2022. 41 с.

Влияние трех факторов на двух уровнях изучалось в [158]: X_1 – концентрация Na-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ); X_2 – добавка алюминия (порошок Al марки АСД-1); X_3 – добавка глицерина. В работе исследовались полимерные пленочные объекты толщиной порядка 50 мкм с металловключениями алюминиевого порошка, изготовленные по методике [158]. Поскольку прочность остаётся фундаментальной характеристикой полимеров вне зависимости от иных свойств (оптических, электроизоляционных и др.), в эксперименте измеряли ключевые прочностные параметры: относительную деформацию при растяжении (ϵ) и механическую прочность (σ). Из результатов многофакторного дисперсионного анализа следует, что величина относительной деформации (ϵ) с увеличением концентрации Na-КМЦ снижается; увеличение в составе глицерина, выполняющего функцию пластификатора, увеличивает эту величину. Добавка алюминия на изменение величины относительной деформации практически не влияет. Увеличение концентрации алюминия и глицерина приводит к снижению механической прочности, а повышение концентрации раствора Na-КМЦ наоборот значительно увеличивает прочность пленочных объектов от 7.6 до 25.5 МПа. Таким образом, с применением методов математического планирования эксперимента была подобрана композиция, обеспечивающая достаточную прочность металлоорганических пленочных полимерных материалов.

Таким образом, математические методы планирования экспериментов успешно используются при получении новых материалов для отсеивания несущественных факторов на первых этапах исследования, выявления степени влияния факторов и определения оптимальных сочетаний уровней факторов.

Для получения гибридных катионпроводящих мембран с хорошими физико-химическими показателями просматривается объективная необходимость применения метода планирования экспериментов «Латинский квадрат». Причем, постановку и организацию таких экспериментов в первую очередь следует внедрять на наиболее трудоемком этапе – на этапе многостадийного синтеза гибридных мембран для решения задач отсеивания несущественных факторов и поиска приемлемого соотношения функциональных компонентов мембранного материала, определяющих его физико-химические свойства.

Анализ научной литературы показал отсутствие публикаций, посвященных получению катионпроводящих мембран с применением дисперсионного анализа (ANOVA). Необходима разработка методологического подхода, обеспечивающего возможность применения этого метода при создании катионпроводящих гибридных мембран.

Заключение по литературному обзору

Проведенный анализ научно-технической литературы позволил систематизировать современные представления о способах получения и физико-химических свойствах

катионообменных мембран на основе поливинилового спирта (ПВС), а также выявить нерешенные вопросы, определяющие актуальность настоящего исследования.

Выбор ПВС в качестве материала для получения новых мембранных материалов обусловлен его уникальным сочетанием свойств: хорошей температурной стойкостью, высокой пленкообразующей способностью, реакционной способностью, а также экономической доступностью. Однако, немодифицированный ПВС не обладает хорошими катионообменными свойствами и требует химической модификации для введения ионогенных групп, а также сшивания для ограничения чрезмерного набухания в водных средах и неорганические добавки для повышения термической и окислительной стабильности, снижение проницаемости для топлива и устойчивости к биообрастанию.

В литературе широко представлены подходы к модификации ПВС альдегидами (преимущественно глутаровым альдегидом) и карбоновыми кислотами (чаще сульфосукциновой кислотой), позволяющие варьировать степень набухания в диапазоне 50–270 % (при выдержке от 2 до 24 ч), ионообменную ёмкость от 0.5 до 7 мэкв/г и достигать протонной проводимости порядка 10^{-4} – 10^{-1} См/см при варьировании температурных максимумов в основном от комнатной температуры до 80°C. Вместе с тем, такие мембраны демонстрируют ограниченную температурную устойчивость (не выше 80 °C) и крайне низкую окислительную стабильность, что подтверждается тестом Фентона – потеря массы после воздействия жесткого окислителя превышает 60 %. Это существенно сужает возможности их применения в водородно-воздушных (ВВ) и метанолю-воздушных (ВВ) твёрдо-полимерных топливных элементах (ТПТЭ) и микробных топливных элементах (МТЭ).

Выбор растворителя при синтезе мембранного материала сильно влияет на его физико-химические параметры. Известно, что ПВС лучше всего растворяется в ДМСО, чем в воде и спиртах, и немногочисленные публикации о полученных в ДМСО катионообменных мембран на основе ПВС, это подтверждают. Такие мембраны обладают термической устойчивостью до 150°C и достаточной ионной проводимостью, что хорошо для применения в ТПТЭ. Исходя из литературных источников, среди сшивающих агентов, применяемых в ДМСО, наиболее эффективным признан фурфурол (ФУР), который обеспечивает поперечную сшивку полимерных цепей без существенного снижения протонной проводимости. Однако публикаций, посвященных получению катионообменных мембран на основе ПВС, сшитого ФУР в ДМСО, найдено не было. Это указывает на недостаточную изученность таких систем, которые могут открыть путь к созданию мембран с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Для придания катионообменных свойств ПВС обычно используют сильные кислоты (например, серную или сульфоянтарную), что часто сопровождается деструкцией полимера и ухудшением механических свойств. В этом контексте перспективным выглядит применение

аминосульфоновой кислоты (АСК) в качестве «мягкого» сульфатирующего агента, который позволяет вводить сульфогруппы в более щадящих условиях. Однако в доступной литературе представлено недостаточных данных о модификации ПВС АСК в органических растворителях, особенно в ДМСО, а также о влиянии АСК на структуру и свойства конечных мембран. Это свидетельствует о научной новизне и практической значимости такого подхода.

Согласно литературным данным, введение неорганических модификаторов, таких как тетраэтоксисилан (ТЭОС) и оксид церия (CeO_2), в полимерную матрицу позволяет повысить механическую прочность, термостабильность и ионную проводимость мембран, а также снизить проницаемость топлива за счет образования силоксановых сеток (при гидролизе и конденсации ТЭОС образуются $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ связи). Оксид церия, обладающий редокс-активностью и способностью нейтрализовать свободные радикалы, может значительно улучшить окислительную стабильность мембран, что особенно важно для ВВ и МВ ТПТЭ, работающих в присутствии активных форм кислорода. Тем не менее, литературный анализ показывает, что публикации, посвященные получению ПВС-мембран с CeO_2 , практически отсутствуют, а исследования, направленные на изучение физико-химических свойств ТЭОС носят фрагментарный характер. Следовательно, сочетание обоих неорганических компонентов в одной полимерной матрице ПВС ранее не применялось и требует детального изучения.

Специфика применения мембран в МТЭ накладывает дополнительные требования к мембранным материалам. Анализ литературы показывает, что в МТЭ, наряду с высокой протонной проводимостью, критически важны такие параметры, как низкая проницаемость для кислорода и субстрата (для предотвращения кроссовера), устойчивость к биообрастанию (поскольку бактериальная биоплёнка на поверхности мембраны приводит к росту внутреннего сопротивления и снижению эффективности), а также химическая стабильность в условиях нейтральных водных сред. Исследования последних лет демонстрируют успешное применение ПВС-мембран как в двухкамерных, так и в однокамерных МТЭ, однако большинство работ направлены на исследование ПВС-мембран, полученных в водных средах, с использованием традиционных сшивающих агентов (глутаровый альдегид, сульфосукциновая кислота). Вопросы целенаправленной модификации ПВС для одновременного улучшения всех указанных характеристик применительно к МТЭ остаются недостаточно проработанными.

Анализ литературы показал, что большинство исследований выполнено эмпирически, без применения математических методов планирования эксперимента, что затрудняет оптимизацию состава и условий синтеза. Отсутствуют работы, в которых комплексно изучалось бы влияние концентраций модификаторов на физико-химические параметры мембранного материала на основе ПВС, такие как проводимость, степень набухания, окислительная стабильность. Это

делает невозможным прогнозирование свойств и создание материалов с заранее заданными характеристиками.

Таким образом, литературный обзор подтверждает, что получение новых гибридных катионообменных мембран на основе ПВС, сшитого ФУР, сульфатированного с помощью АСК, а также модифицированного ТЭОС и CeO_2 , в органической среде (ДМСО), является актуальной задачей. Отсутствие систематических исследований в этом направлении, а также наличие пробелов в понимании взаимосвязи «состав – структура – свойство» определяют цель настоящей работы: разработка научно обоснованных подходов к созданию мембран с улучшенными физико-химическими характеристиками, пригодных для применения в ВВ, МВ ТПТЭ и МТЭ. Решение этой задачи будет иметь как фундаментальное значение для понимания закономерностей формирования гибридных полимерных электролитов на основе ПВС, так и практическую ценность для химических и биохимических источников электрической энергии.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы и компоненты

В экспериментальной работе были использованы следующие реактивы: поливиниловый спирт марки 16/1 высшего сорта (массовая доля ацетатных групп составляла 0.8–2%, ООО «Нева-Реактив»); аминосульфоновая кислота (99%, х.ч., Sigma Aldrich); фурфурол (99%, х.ч., Acros Organics); *n*-толуолсульфокислота (ч., ООО «РусХим»); тетраэтоксисилан (ос.ч., АО «ЭКОС–1», CAS № 78-10-4); диметилсульфоксид (99%, х.ч., ООО «НеваРеактив»); церий азотнокислый (III) 6-ти водный ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ч., ООО «НеваРеактив»); бензиловый спирт (ч.д.а., АО «ЭКОС–1», CAS №100-51-6). Мембрана на основе перфторированного сульфополимера – Nafion-115 (DuPont).

2.2. Методика синтеза мембранного материала

В ходе экспериментальной работы было получено и исследовано более 50 мембранных материалов на основе ПВС, из которых были представлены в диссертационной работе 24: это электролитические и неэлектролитические мембраны с добавлением ТЭОС (гибридные), в том числе и с наночастицами CeO_2 , так и без ТЭОС (негибридные), рисунок 2.1. Среди которых гибридные катионообменные мембраны – это 18 мембран, полученных по экспериментальному плану дисперсионного анализа (ANOVA) латинский квадрат 3×3 [159], 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 . Толщина полученных мембран варьировалась от 50 до 300 мкм.

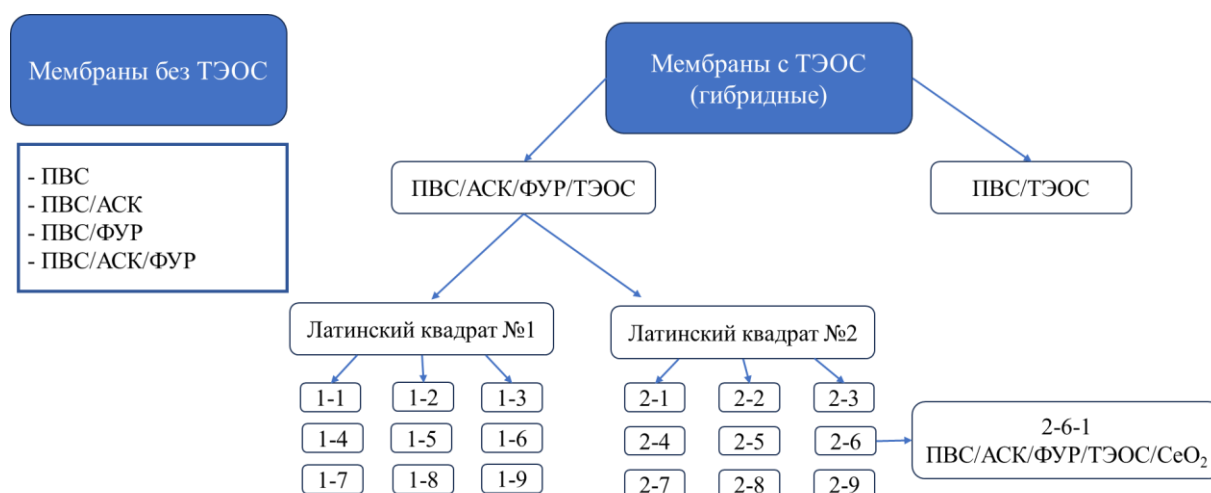


Рисунок 2.1 – Классификация мембран на основе модифицированного ПВС

Общая схема получения мембран представлена на рисунке 2.2.

Мембраны без ТЭОС. Негибридные мембраны ПВС, ПВС/АСК, ПВС/ФУР, ПВС/АСК/ФУР имели следующее массовое процентное соотношение функциональных компонентов: ПВС_{100%}, ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, ПВС_{47%}/ФУР_{53%}, ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%}.

Мембрана ПВС_{100%} на основе немодифицированного ПВС была получена согласно методике [112]: 1 г коммерческого ПВС растворяли в 10 мл ДМСО при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 3-х часов при 80 °С, после этого 10% раствор ПВС отливали в чашку Петри для его дальнейшего отверждения при комнатной температуре и атмосферном давлении до достижения постоянной массы.

Для получения мембраны ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} после приготовления 10% раствора ПВС в ДМСО, при температуре 80 °С и постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки добавили 0.6 г АСК и продолжали перемешивать ещё в течение 8-ми часов при той же температуре. После этого раствор отливали в чашку Петри для его дальнейшего отверждения при комнатной температуре и атмосферном давлении до достижения постоянной массы.

Мембрану ПВС_{47%}/ФУР_{53%} получали добавлением к 10% раствору ПВС 0.9 мл ФУР и 1 масс.% (от массы всего раствора) катализатора – *n*-толуолсульфоновой кислоты. После перемешивания с помощью магнитной мешалки в течение 12 часов при 80°, мембранный материал отливали на чашку Петри для его дальнейшего отверждения при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Мембрану ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} получали путем добавления к реакционной смеси ПВС/АСК (предварительно её перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 8-ми часов при температуре 80°С) 0.9 мл ФУР и 1 масс.% (от массы всего раствора) катализатора – *n*-толуолсульфоновой кислоты. Перемешивали реакционную смесь в течение 12-ти часов при 80 °С. После этого раствор отливали на чашку Петри для его дальнейшего отверждения при комнатной температуре и атмосферном давлении до достижения постоянной массы.

Мембраны с ТЭОС. Для получения гибридной мембраны ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} в 10% раствор ПВС в ДМСО при комнатной температуре и перемешивании с помощью магнитной мешалки добавляли по каплям 0.3 мл ТЭОС, далее раствор выдерживали при этих условиях в течение 4 ч. После раствор отливался на чашку Петри для его дальнейшего отверждения при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Для выбора приемлемого соотношения основных компонентов катионообменных гибридных мембран, положительно влияющего на физико-химические свойства мембранного материала, предусматривалось применение метода многофакторного планирования экспериментов (дисперсионный анализ ANOVA).

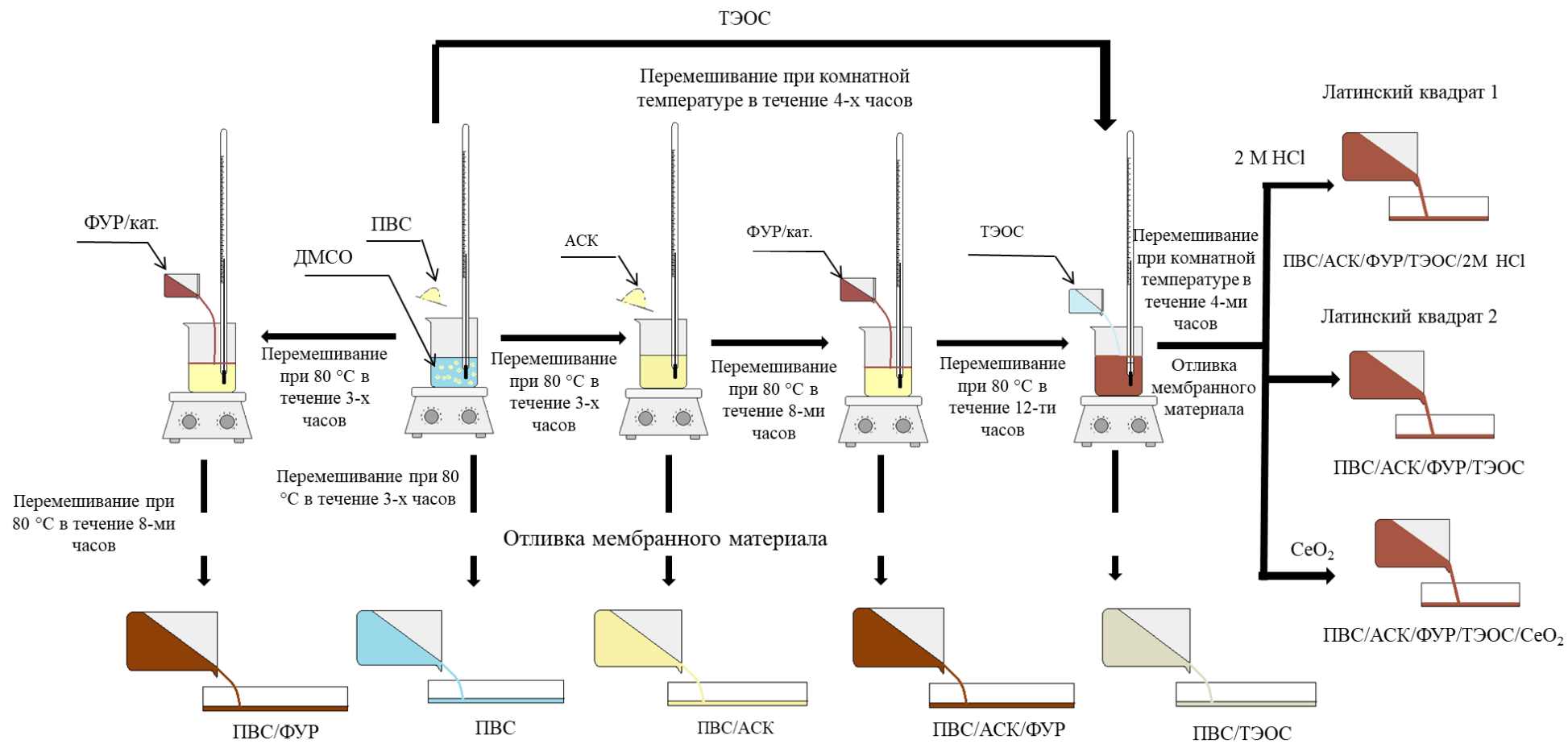


Рисунок 2.2 – Схема синтеза всех полученных мембран на основе модифицированного ПВС, кат – катализатор

Общее количество сочетаний уровней, которое необходимо было бы воспроизвести при полнофакторном эксперименте, составило бы $3^3 = 27$ опытов. Использование латинского квадрата 3×3 позволяет уменьшить без существенной потери информации это количество до дробной реплики из 9 опытов.

Структура латинского квадрата подразумевает, что каждое сочетание уровней для любой пары факторов встречается по ходу проведения эксперимента только один раз. Было использовано 2 латинских квадрата с варьированием трех факторов (таблица 2.1, 2.2).

Таблица 2.1 – План эксперимента Латинский квадрат 1

Фактор A_i : концентрация 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

Таблица 2.2 – План эксперимента Латинский квадрат 2

Фактор A_i : концентрация 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

Применение метода многофакторного планирования экспериментов Латинский квадрат 1 позволило выбрать соотношения таких основных компонентов, как АСК, ТЭОС и 2М водный раствор НСl (2М НСl) (таблица 2.1). Соответственно, было определено три фактора влияния: масса навески АСК, г (далее – фактор А); объем ТЭОС, мл (далее – фактор В); объем 2М НСl, мл (далее – фактор С). Каждый из данных факторов варьировался на трех уровнях: значение массы навески АСК варьировали на уровнях $A_1 = 0.3$, $A_2 = 0.6$ и $A_3 = 0.8$ г, $V_{\text{ТЭОС}}$ задавали одним из значений $B_1 = 0.07$, $B_2 = 0.15$ и $B_3 = 0.23$ мл; объем 2М НСl варьировали на уровнях $C_1 = 0.05$, $C_2 = 0.15$, $C_3 = 0.25$ мл. В ходе эксперимента были получены и исследованы девять катионообменных гибридных мембран при сочетаниях уровней $A_1-B_1-C_1$ (1-1), $A_1-B_2-C_2$ (1-2), $A_1-B_3-C_3$ (1-3), $A_2-B_1-C_2$ (1-4), $A_2-B_2-C_3$ (1-5), $A_2-B_3-C_1$ (1-6), $A_3-B_1-C_3$ (1-7), $A_3-B_2-C_1$ (1-8) и $A_3-B_3-C_2$ (1-9).

Применение статического анализа по плану Латинский квадрат 2 позволит определить приемлемое соотношение таких функциональных компонентов как АСК, ТЭОС и ФУР (таблица

2.2). Соответственно, было определено три фактора влияния: объем ФУР, мл (далее – фактор А); масса навески АСК, г (далее – фактор В); объем ТЭОС, мл (далее – фактор С). Каждый из данных факторов варьировался на трех уровнях: значение $V_{\text{ФУР}}$ количества ФУР варьировали на уровнях $A_1 = 0.9$, $A_2 = 1.5$ и $A_3 = 2.0$ мл, значения $m_{\text{АСК}}$ массы навески АСК равными соответственно $B_1 = 0.3$, $B_2 = 0.6$ и $B_3 = 0.8$ г; значение $V_{\text{ТЭОС}}$ концентрации ТЭОС задавали одним из значений $C_1 = 0.07$, $C_2 = 0.15$ и $C_3 = 0.23$ мл. В ходе эксперимента были получены и исследованы 9 катионпроводящих гибридных мембран при сочетаниях уровней $A_1-B_1-C_1$ (2-1), $A_1-B_2-C_2$ (2-2), $A_1-B_3-C_3$ (2-3), $A_2-B_1-C_2$ (2-4), $A_2-B_2-C_3$ (2-5), $A_2-B_3-C_1$ (2-6), $A_3-B_1-C_3$ (2-7), $A_3-B_2-C_1$ (2-8) и $A_3-B_3-C_2$ (2-9).

Процентное массовое соотношение функциональных компонентов гибридных мембран двух латинских квадратов представлено на рисунке 2.3 и в Приложении 1.

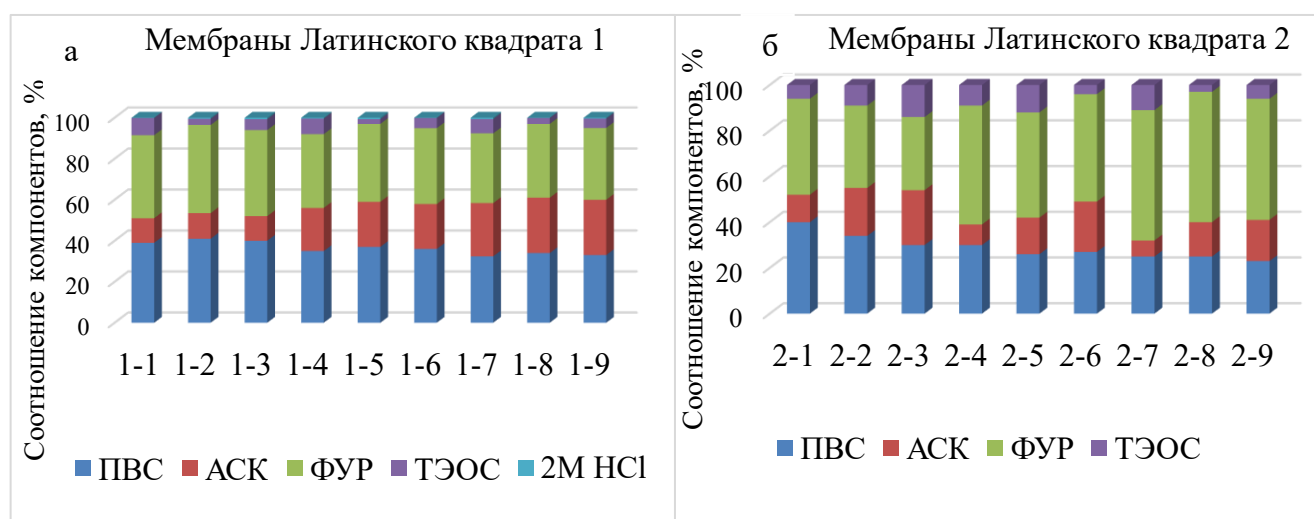


Рисунок 2.3 – Диаграммы процентного массового соотношения функциональных компонентов катионообменных гибридных мембран двух латинских квадратов: а – 1 и б – 2.

Процесс приготовления полимерных гибридных мембран начинали с растворения 1 г ПВС в 10 мл ДМСО с непрерывным перемешиванием с помощью магнитной мешалки в течение 3-х часов при 80 °С. Затем к этому раствору при той же температуре и постоянном перемешивании добавили, в соответствии с планом латинский квадрат, 0.3–0.8 г АСК и продолжали перемешивать ещё в течение 12 часов при 80 °С. Затем к этому раствору добавляли 0.9 мл (для получения мембран по плану Латинского квадрата 1) и 0.9–2.0 мл ФУР (по плану Латинского квадрата 2), а также 1 масс. % (от массы всего раствора) катализатора – *n*-толуолсульфоновую кислоту и перемешивали реакционную смесь в течение 12 часов при 80 °С. Остудив реакционную смесь до комнатной температуры, добавляли 0.07–0.23 мл (для Латинского квадрата 1) и 0.15–0.5 мл (для Латинского квадрата 2) ТЭОС и 0.05–0.25 мл 2М водного раствора НСl (для Латинского квадрата

1). Полученный раствор перемешивали в течение 4-х часов при той же температуре. После этого раствор отливали в чашку Петри для его дальнейшего отверждения при комнатной температуре и атмосферном давлении до достижения постоянной массы. Толщина отвержденных мембран варьировала от 50 до 300 мкм.

Катионообменная мембрана 2-6-1

Для получения такой мембраны сначала синтезировали и диспергировали наночастицы CeO_2 .

Синтез диоксида церия в бензиловом спирте

Согласно [160], безводный золь-гель синтез диоксида церия проводили в круглодонной колбе, оснащенной обратным холодильником и термометром. Безводным его называют, т.к. используется в качестве среды органический растворитель, несмотря на то что прекурсором диоксида церия является его кристаллогидрат. 1.08 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл бензинового спирта. Раствор перемешивали при температуре 120 °С в течение 8 часов. По окончании синтеза наблюдали образование нерастворимого продукта. Полученную суспензию центрифугировали при 8000 об/мин на центрифуге Hermle (Германия) в течение 5 минут. Затем декантировали бензиловый спирт с растворимыми в нем продуктами реакции и промывали 2–3 раза образовавшийся осадок ДМСО. Для этого к твердому продукту приливали 10 мл ДМСО, взбалтывали до образования суспензии и проводили ее центрифугирование при тех же условиях, а после декантировали растворитель. Промытый осадок сушили в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 3 часов. Синтез наночастиц диоксида церия проводился несколько раз.

Количество и концентрацию бензальдегида, образовавшегося в результате химической реакции (рисунок 2.4), определяли согласно модифицированной методике [161]: полученный маточный раствор, содержащий бензальдегид, смешивали с метанольным раствором гидрохлорида гидроксиламина. Затем, образовавшуюся в результате реакции нуклеофильного присоединения гидроксиламина к карбонильной группе альдегида, соляную кислоту титровали спиртовым раствором гидроксида натрия.

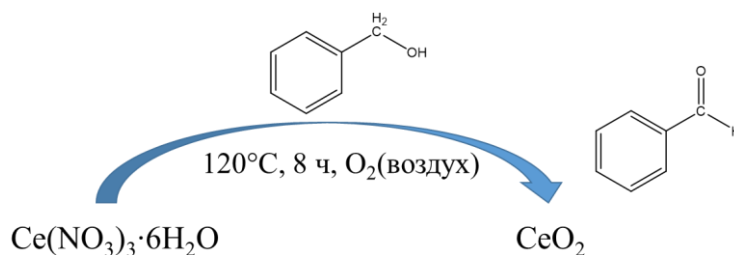


Рисунок 2.4 – Схема, иллюстрирующая химическое взаимодействие реагентов в процессе получения наночастиц CeO_2 .

Выход продукта реакции CeO_2 составил 70–80 масс.%. Не более 2.7 масс.% бензилового спирта вступило в реакцию.

Способы приготовления коллоидных растворов диоксида церия в ДМСО

К навеске CeO_2 приливали ДМСО и полученную суспензию подвергали механическому (М) и/или ультразвуковому (УЗ) диспергированию (таблица 2.3). Для это использовались следующие гомогенизаторы: ультразвуковой (УЗ) – диспергатор УЗДН-2Т (рабочая частота излучения 22 кГц), механический (М) – гомогенизатор фирмы DAIHAN HG-15A-Set-A (скорость вращения от 2000 до 27000 об/мин, обозначенная на ручке управления от 10 до 100, объем пробы от 1 до 2500 мл).

После гомогенизации незначительное количество частиц диоксида церия осаждались на дне и стенках пробирки. Осадок отделяли от маточного раствора декантацией.

Таблица 2.3 – Условия приготовления коллоидных растворов диоксида церия

Маркировка образцов CeO_2	Масса навески CeO_2 в г / объем растворителя (ДМСО) в мл	Время М (скорость вращения в об/мин)/УЗ, мин
1	0.0116/10	30 (13100)/30
2	0.0106/10	15 (13100)/15
3	0.0108/10	30 (13100)/15
4	0.0116/10	-/30
5	0.0108/10	-/15
6	0.0116/10	15 (10350)/15
7	0.0108/15	30 (10350)/30
8	0.0106/10	30 (13100)/30
9	0.0112/5	15 (18600)/15
10	0.0147/10	15(13100)/15

Синтез мембранного материала с наночастицами диоксида церия проходил согласно схеме (рисунок 2.2), с тем же количеством компонентов гибридной мембраны, как и для описанной выше для мембраны 2-6. Для предотвращения гелеобразования коллоидный раствор диоксида церия на основе ДМСО (образец №2, таблица 2.3) вводился в реакционную смесь только после всех основных модификаторов. После перемешивания реакционной смеси в течение часа, полученный мембранный материал отливали на чашку Петри для его отверждения на воздухе в течение 24 часов при температуре 40 °С, а затем в вакууме в течение 24 часов при температуре 30°С. Готовую мембрану маркировали как **2-6-1**

ПВС_{27%}/АСК_{21%}/ФУР_{47%}/ТЭОС_{4%}/СеО₂—1% или ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/СеО₂. Толщина мембран 2-6-1 варьировалась от 100 до 300 мкм.

2.3. Методы и методики исследования

Исследование полученных ПВС-мембран, порошков диоксида церия и его коллоидных растворов проводили с использованием ряда физических и электрохимических методов и методик.

2.3.1 ЯМР спектроскопия

Эксперименты спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C и ²⁹Si проводились на двух спектрометрах: AVANCE III-400 AG фирмы Bruker с рабочей частотой 400 МГц² и спектрометре фирмы JEOL с рабочей частотой 400 МГц³.

Образцы для исследования методом спектроскопии ЯМР готовили следующим способом: исходные компоненты (ПВС, АСК), негибридные мембраны (ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, ПВС/ФУР, ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%}) и гибридные мембраны Латинского квадрата 1 массой приблизительно 0.0020 г каждый растворяли при нагревании на водяной бане при температуре 80 °С в 500 мкл дейтерированного диметилсульфоксида (ДМСО-*d*₆) в пробирке типа «Эппендорф». Затем полученный остывший до комнатной температуры раствор переносили в ампулу для ЯМР-спектроскопии и дополнительно вносили 100 мкл ДМСО-*d*₆ для достижения необходимого объема образца. Ампулу встряхивали для перемешивания раствора.

В работе также были приготовлены и исследованы модельные системы (МС) растворов на основе ДМСО-*d*₆, содержащих до 2 масс. % следующих веществ: ПВС, ТЭОС, ПВС/ТЭОС как с добавкой дистиллированной воды, так и без нее (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Реагенты и их количество в МС

Маркировка МС	Содержание компонентов в г и мкл	Процентное содержание, масс. %
№ 1 ⁴	ТЭОС 5 мкл + ДМСО- <i>d</i> ₆ 595 мкл	ТЭОС _{0,7%} /ДМСО- <i>d</i> ₆ -99,3 %
№ 2	ТЭОС 5 мкл + Н ₂ О 5 мкл + ДМСО- <i>d</i> ₆ 590 мкл	ТЭОС _{0,65%} /Н ₂ О _{0,7%} /ДМСО- <i>d</i> ₆ -98,65 %
№ 3 ⁵	ПВС 0.0030 г+ДМСО- <i>d</i> ₆ 600 мкл	ПВС _{0,4 %} /ДМСО- <i>d</i> ₆ -99,60%
№ 4	ПВС 0.0010 г+ДМСО- <i>d</i> ₆ 600 мкл	ПВС _{0,14 %} /ДМСО- <i>d</i> ₆ -99,86 %
№ 5	ПВС 0.0020 г +ТЭОС 5мкл+Н ₂ О 5мкл +ДМСО- <i>d</i> ₆ 590 мкл	ПВС _{0,28 %} /ТЭОС _{0,65 %} /Н ₂ О _{0,7 %} /ДМСО- <i>d</i> ₆ -98,37 %

² Исследования проводились с использованием оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия

³ Исследования проводились с использованием оборудования РГПУ им. А.И. Герцена, Междисциплинарного ресурсного центра коллективного пользования «Современные физико-химические методы формирования и изучения материалов для нужд промышленности, науки и образования», Санкт-Петербург, Россия

⁴ Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ²⁹Si МС №№1, 2 регистрировались на спектрометре AVANCE III HD 400 MHz фирмы Bruker с рабочей частотой 400 МГц.

⁵ Спектры ЯМР ¹H, ¹³C МС №№ 3–6 регистрировались на спектрометре JEOL с рабочей частотой 400 МГц.

№ 6	ПВС 0.0020 г+ТЭОС 5мкл +ДМСО- <i>d</i> ₆ 595 мкл	ПВС _{0,28 %} /ТЭОС _{0,65 %} /ДМСО- <i>d</i> ₆ - 99,07 %
-----	--	---

Все образцы для анализа с помощью спектроскопии ЯМР были приготовлены на основе ДМСО-*d*₆, регистрировались при комнатной температуре без использования температурной стабилизации и вращения ЯМР-ампулы.

2.3.2. ИК-спектроскопия

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) полученных мембран записывались на ИК-Фурье-спектрометре производства IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹.⁶ Предварительная подготовка мембран к анализу методом ИК-спектроскопии заключалась в высушивании образцов до воздушно-сухого состояния. Исследования проводили при комнатной температуре. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы, а также по базе данных IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH [162]. Сопоставление интенсивности полос поглощения, а также статистическую обработку данных проводили в программе Origin 2019.

ИК-спектры порошкообразного диоксида церия регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре фирмы ФСМ 2202 (ООО «Инфраспектр») в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Проведение анализа осуществляли путём последовательного снятия сначала ИК-спектра таблетки KBr, а потом таблетки исследуемого вещества (300 мг KBr и 2 мг исследуемого вещества). Прессование таблетки осуществлялось на ручном гидравлическом прессе ПГР-10.

2.3.3. Рентгенофазовый анализ

Спектры дифракционного рассеяния мембран в интервале углов $2\theta=5-55$ градусов, а порошка диоксида церия в интервале $2\theta=10-80$ градусов со скоростью 2 градуса в минуту были получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3, работающем в режиме отражения (геометрия Брегга–Брентано), длина волны $\lambda=1.540560$ Å (излучение CuK α).⁷ Визуализация полученных данных осуществлялась при помощи программы WinPlotr, входящей в состав пакета FullProf Suite [163]. Нормализация и первичная обработка выполнялась с помощью программы QualX2 [164].

⁶ Исследования проводились с использованием оборудования НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург, Россия

⁷ Исследования проводились с использованием оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия

2.3.4. Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию поверхности полученных мембран и диоксида церия определяли с помощью двух сканирующих электронных микроскопов (СЭМ).

Морфологию поверхности полученных мембран определяли с помощью СЭМ Tescan Amber GMH (Tescan, Чехия). Изображения получали при ускоряющем напряжении 1 кВ с использованием детектора вторичных электронов (Эверхарда-Торнли) при увеличениях $\times 1000 - 200000$. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с использованием детектора Oxford Instruments X-MAX EDS при ускоряющем напряжении 20 кВ, откалиброванного по кобальтовому стандарту. Результаты РСМА обрабатывались с помощью программного обеспечения AZtec.⁸

Морфологию мембраны с диоксидом церия и без него исследовали с помощью СЭМ SS-66, с ускоряющим напряжением 20 кВ. Микрозондовый рентгеноспектральный анализ мембран проводили с помощью энергодисперсионной спектральной (ЭДС) приставки Oxford. Для каждого образца снимали один площадной спектр и несколько точечных. Для получения СЭМ-изображений боковых сколов мембран, образцы опускали в жидкий азот, а затем раскалывали.

Съемка частиц CeO_2 выполнялась на СЭМ TESCAN VEGA 3. На исследуемые образцы напыляли золото (толщина золотого покрытия составила 100 Å). Ускоряющее напряжение при сканировании 25 кВ, WD = 5–6 мм, интенсивность пучка – 6.00.

2.3.5. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

Эксперимент по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей на мембранах проводили с использованием автоматического малоуглового рентгеновского дифрактометра «АМУР-К»⁹[165] и системы Xeuss 3.0 SAXS/WAXS¹⁰ [166].

Дифрактометр «АМУР-К», работающий при фиксированной длине волны излучения λ , равной 1.542 Å ($\text{CuK}\alpha$ линия острофокусной трубки с медным анодом, монохроматор из пиролитического графита), оснащен однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗМ и коллимационной системой Кратки. Поперечное сечение рентгеновского пучка составляло 0.2×8 мм, диапазон углов рассеяния θ соответствовал добротности от $1 \cdot 10^{-2}$ до

⁸ Исследования проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования физическими методами исследования Института общей и неорганической химии им. Курнакова Российской академии наук (ЦКП ФМИ ИОНХ РАН), Москва, Россия).

⁹ Исследования проводились с использованием оборудования НИЦ «Курчатовский институт» - ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Москва, Россия

¹⁰ Исследования проводились с использованием оборудования Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

$0.6 \text{ \AA}^{-1}$. Образцы помещали в вакуумную камеру; расстояние между образцом и детектором составляло 700 мм. Время измерения на один образец составляло 10 минут. Полученные экспериментальные данные были нормированы на интенсивность падающего луча, после чего на них вводилась поправка на коллимационные искажения в соответствии со стандартной процедурой, описанной в работе [167].

При использовании системы Xeuss 3.0 SAXS/WAXS излучение генерировалось микрофокусным источником рентгеновского излучения GeniX^{3D} ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), работающим в режиме 30W/30 μm . Пучок фокусировался с использованием FOX 2D оптики, а коллимация осуществлялась с помощью двух наборов щелей. Спектрометр был оснащен подвижным детектором Eiger2 R 1M с чувствительной областью $77.1 \times 79.7 \text{ мм}^2$ (размер пикселя 75 микрон). Использование двух расстояний от образца до детектора (400 и 4500 мм) позволило измерить интенсивность $I_s(q)$ рассеяния рентгеновского излучения в диапазоне передачи импульса $5 \cdot 10^{-3} < q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ($q = 4\pi \cdot \sin \theta / \lambda$, где λ – длина волны рентгеновского излучения и θ – угол рассеяния). Измерения мембран проводились в вакууме при комнатной температуре. Обработка исходных экспериментальных данных проводилась программой XSACT [168].

2.3.6. Гельпроникающая хроматография

Молекулярно-массовое распределение исходного полимера (ПВС) определяли методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ) на колонке PolySep-GFC-P 4000 с рефрактометрическим детектором в 0.1M водном растворе NaCl при температуре 40 °C и скорости потока 1 мл/мин.¹¹ Калибровку проводили по стандартам натриевой соли полистиролсульфокислоты с массами 152000, 78400, 33500 и 6520 Да.

Хроматографический профиль образца (рисунок 2.5, таблица 2.5) характеризуется наличием трёх отдельных пиков, что свидетельствует о многокомпонентном составе образца. Первая фракция (пик 1) элюируется в области высоких молекулярных масс (среднечисленная масса – $M_n \approx 9.29 \cdot 10^5 \text{ Да}$) и составляет около 2.3 % от общей площади. Крайне низкое значение полидисперсности $D \approx 1.03$ для этой фракции указывает на наличие узкодисперсных высокомолекулярных агломератов, вероятно, образованных за счёт межмолекулярных взаимодействий (водородные связи, остаточные сшивки) в процессе приготовления раствора.

¹¹ Исследования проводились с использованием оборудования НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург, Россия

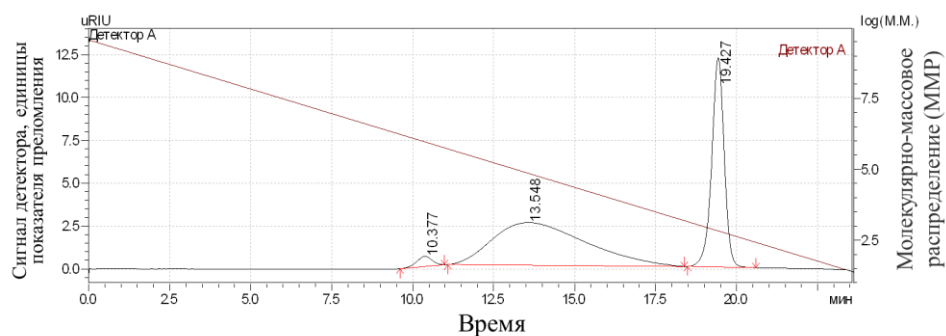


Рисунок 2.5 – Гель-хроматограмма ПВС марки 16/1

Таблица 2.5 – Распределение по трём пикам

Пик	Время удерживания (мин)	Среднечисленная масса, M_n (Да)	Среднемассовая масса, M_w (Да)	Индекс полидисперсности, D (M_w/M_n)	% площади	Интерпретация
Пик 1	~10.4	929 189	958 041	1.03	2.28 %	Высокомолекулярная фракция (агрегаты, сверхсшитые цепи, возможно, гель-фракция). Очень узкое распределение.
Пик 2	~13.5	25 118	74 486	2.97	58.89 %	Основная полимерная фракция (целевой продукт). Умеренно широкая, но самая массовая.
Пик 3	~19.4	669	687	1.03	38.83 %	Низкомолекулярная фракция (олигомеры, непрореагировавший мономер, пластификатор, продукты деструкции или несвязанные низкомолекулярные добавки).

Основной вклад (около 58.9 %) вносит фракция с $M_n \approx 2.5 \cdot 10^4$ Да и $M_w \approx 7.4 \cdot 10^4$ Да (пик 2). Индекс полидисперсности $D \approx 2.97$ для данной фракции лежит в диапазоне, типичном для полимеров, полученных методом поликонденсации или в условиях недостаточно контролируемой полимеризации. Этот пик следует рассматривать как целевой продукт. По величине молекулярной массы M_w ПВС делят на четыре группы: олигомеры (4000–10000), низкомолекулярные (10000–45000), среднемолекулярные (45000–150000) и высокомолекулярные (150000–500000) [169]. Полученные результаты свидетельствуют о преимущественном содержании среднемолекулярной фракции с примесью низкомолекулярных компонентов, что характерно для коммерческого образца.

Третья фракция (пик 3), составляющая около 38.8 %, характеризуется чрезвычайно низкими значениями молекулярной массы ($M_n \approx 669$ Да, $M_w \approx 687$ Да). Её появление с высокой долей вероятности связано с наличием низкомолекулярных примесей, таких как непрореагировавшие мономеры, олигомерные фрагменты или остатки растворителя/добавок, которые не были удалены в ходе пост-синтетической обработки.

Средневзвешенное (среднемассовое) значение M_w ПВС с учетом трех фракций, рассчитанное согласно методике¹² составляет ≈ 220 кДа.

Таким образом, проведенный ГПХ-анализ выявляет гетерогенность (неоднородность) полимера, обусловленную как широким распределением длин целевой полимерной цепи, так и имеющимся количеством низко- и высокомолекулярных примесей. Однако подобное распределение характерно для коммерческого ПВС и признаётся приемлемым для его применения в качестве основы при синтезе гибридных мембран.

2.3.7. Термический анализ

Эксперименты синхронного термического анализа выполнялись на установке STA 429 CD немецкой фирмы NETZSCH с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа «ТГ+ДСК» (термогравиметрический анализ + дифференциальная сканирующая калориметрия). Для анализа продуктов разложения был использован квадрупольный масс-спектрометр (МС) QMS 403C той же фирмы, позволяющий анализировать продукты термического разложения в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц (m/z). В работе учитывали только m/z , интенсивность которых превышала 0.5 масс. %.

При выполнении анализа производилось одновременное определение изменений массы образца в % от величины навески (кривая ТГ) и энтальпии процессов, сопровождающих термические трансформации, в микроваттах на миллиграмм (кривая ДСК), а также кривые изменения величин ионных токов (кривые ИТ), обусловленных различными массами ионов в газообразных продуктах термического разложения.

На основании предварительных данных для анализа были выбраны образцы мембранного материала массой от 3.50 до 4.00 мг и размерами около 4×4 мм. Если образец мембраны оказывался более тонким, то тогда брали два или три образца и складывали вместе, что обеспечивало хорошую воспроизводимость получаемых данных и возможность визуального

¹² Методы исследования современных полимерных материалов: Составитель: Замышляева О.Г. Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 90 с.

сравнения их по поведению при нагревании, а также, достаточную безопасность выполнения экспериментов, в части сохранения оборудования.

После взвешивания на аналитических весах с точностью до ± 0.01 мг, образцы мембран помещались в алуновы тигли без крышек, устанавливались на держатель образцов и подвергались комплексному термическому анализу при нагревании со скоростью 20°C в минуту в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 см^3 в минуту) в интервале от 35 до 800°C .

Перед термическими анализами и после него исследуемые образцы мембран фотографировались с помощью микроскопа типа МПБ-2 при $24\times$ кратном увеличении, для фиксации изменения мембранного материала до и после нагрева.

2.3.8. Метод электрохимического импеданса

Измерение удельной проводимости образцов исследуемых полимерных электролитов проводили с использованием метода импедансной спектроскопии. Образцы в виде дисков диаметром 8 мм помещали в симметричную двухэлектродную ячейку из нержавеющей стали (рисунок 2.6а). Для измерений импеданса использовали импедансметр Elins Electrochemical Instruments Z-1500 J (ООО «Элинс», Россия), диапазон частот от 3 МГц до 100 Гц , с амплитудой переменного сигнала 74 мВ . Скорость измерения – максимальная, количество точек – $10\text{--}20$. Диапазон ток – сопротивление: $<10\text{ Ом}$. Измерения проводили при нагревании образца в интервале температур от 20 до 150°C в трубчатой печи МА-Г/6Р и измеряли сопротивление образца с шагом 5°C . Температуру печи контролировали с помощью термопары типа К, подключенной к мультиметру S-Line «890G». Образцы мембран перед измерением предварительно смачивали с двух сторон по 1 капли дистиллированной водой, такие мембраны назывались увлажненными.

Годографы импеданса, зависимость реактивной части (мнимой) от активной (действительной), всех полученных гибридных катионообменных мембран имели практически идентичный вид. На рисунке 2.6б приведен годограф импеданса мембраны **1-1**, который представляет собой прямую линию. Определение объемного сопротивления проводили экстраполяцией годографа импеданса на ось активных сопротивлений при $\omega \rightarrow \infty$ ($\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота). Эквивалентная схема, соответствующая годографу импеданса, состоит из последовательно соединенных двух элементов: активного сопротивления (R_{el}) твердополимерного электролита и емкости двойного электрического слоя (C_{dl}), возникающего на границе электрод/электролит (рисунок 2.6в).

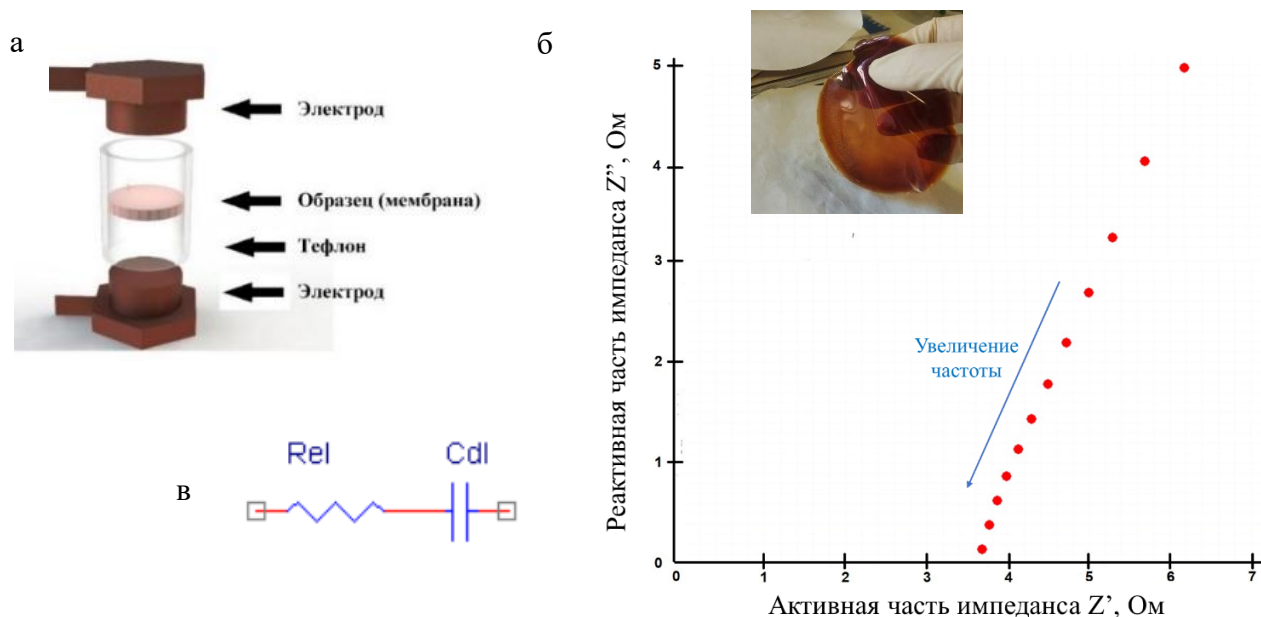


Рисунок 2.6 – а) Экспериментальная ячейка для определения удельной ионной проводимости мембраны; б) годограф импеданса мембраны **1-1**, вставка – фотография мембраны **1-1**; в) эквивалентная схема, соответствующая годографу импеданса.

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \quad (1),$$

где l – толщина образца (см); S – площадь поверхности поперечного сечения (см²); R – объемное сопротивление образца (Ом).

Для определения энергии активации проводимости мембран E_a использовали взаимосвязь между протонной проводимостью и температурой, описываемую уравнением Аррениуса:

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2),$$

где σ – протонная проводимость (См/см); A – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации ионной проводимости (переноса протонов) (кДж/моль); R – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/моль·К); T – абсолютная температура (К).

Уравнение Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3),$$

Используя уравнение Аррениуса, можно определить энергию активации в эВ по тангенсу угла ($\operatorname{tg} \alpha$) наклона прямой, построенной в координатах $\ln \sigma$ и $(1000/T)$, к оси абсцисс:

$$E_a = R \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (4)$$

2.3.9. Низкотемпературная адсорбция азота

Удельную площадь поверхности наночастиц CeO_2 определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Instruments Nova 1000e (США) в диапазоне парциальных давлений $P/P_0 = 0 \div 0.4$. Перед измерениями осуществлялась дегазация образца при 100°C в вакууме в течение 17 ч.

2.3.10. Динамическое и электрофоретическое рассеяние света

Размер коллоидных частиц (гидродинамический диаметр) в ДМСО, их дзета-потенциал и индекс полидисперсности были получены с помощью прибора NanoBrook 90 Plus Zeta (электрод SR-783, кювета стеклянная BI-SCGO) методами динамического и электрофоретического рассеяния света (ДРС и ЭРС, соответственно). Полученные значения представляют собой средние арифметические значения, рассчитанные на основе 5 или 10 повторных измерений.

2.3.11. Методика определения степени набухания

Степень набухания мембран определяли согласно методике [170] при комнатной температуре. Пустой бюкс с крышкой заполняли дистиллированной водой комнатной температуры и закрывали крышкой. От образца отделяли часть мембраны массой около 0.1–0.2 г (m_1) и помещали в бюкс. Через определенные промежутки времени (5, 10, 30 и 60 минут, 24 часа, 10 дней) образец мембраны вынимали, с поверхности мембраны фильтровальной бумагой удаляли избыток влаги и взвешивали на аналитических весах (m_2).

Расчет степени набухания (ΔS) полученных мембран на основе ПВС и эталонной мембраны Nafion-115 проводили по формуле:

$$\Delta S = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100\%}{m_1} \quad (5)$$

где m_1 – масса исходной мембраны (г), m_2 – масса набухшей мембраны (г).

2.3.12. Методика определение полной обменной ёмкости

Определение полной обменной ёмкости (ПОЕ) катионообменных мембран проводили согласно методике [171]. Перед отбором образца, проводили отмывку мембранного материала дистиллированной водой. Затем с поверхности образца фильтровальной бумагой удаляли избыток влаги. От образца отделяли часть мембраны, измельчали и готовили навеску массой

0.2±0.0002 г., которую помещали в сухую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³. Затем в колбу пипеткой вносили 100 см³ 0.1 М раствора гидроксида натрия (для сильно- и слабокислотных катионообменных мембран). Колбу плотно закрывали и оставляли на 24 часа, периодически встряхивая. Через сутки раствор над мембраной сливали в чистую сухую колбу с притертой пробкой, отбирали пипеткой по 25 см³ раствора и переносили в две колбы вместимостью 100 см³. В каждую колбу добавляли по три капли смешанного индикатора и оттитровывали 0.1 М раствором соляной кислоты до перехода окраски от зеленой к малиновой (для сильно- и слабокислотных катионообменных мембран).

Приготовление смешанного индикатора проводили согласно методике [172], для этого смешивали спиртовые растворы метилового красного и метиленового голубого. Навеску метилового красного массой 0.05 г растворяли в этиловом спирте и доводили до 25 см³. Навеску 0.025 г метиленового голубого также растворяли в этиловом спирте и доводили до 25 см³.

ПОЕ сильнокислотных катионообменных мембран (E) в мг·экв/г вычисляли по формуле:

$$E = \frac{100 - 4 \cdot V}{10 \cdot m} \quad (6)$$

где 100 – объем 0.1 М раствора гидроксида натрия, помещенный в колбу, см³; V – объем 0.1 М раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см³; m – масса образца, г.

2.3.13. Методика определения окислительной стабильности

Окислительную стабильность определяли с помощью реагента Фентона. Образцы мембран размером 2×2 см, взвешивали и записывали их массу (W_d). Каждую мембрану помещали в реагент Фентона (раствор содержал 4 ppm FeSO₄ (0.0004 %) в 3 масс. % H₂O₂) [85] при комнатной температуре на 24 часа. После образец извлекали, избыток раствора удаляли фильтровальной бумагой и взвешивали массу мембраны (W_{d2}). Химическую стабильность определяли по величине остаточной массы (R_w), используя следующую формулу (7):

$$R_w = \frac{W_{d2}}{W_d} \cdot 100\% \quad (7)$$

2.3.14. Методика микробиологических испытаний на биоактивность

Некоторые полученные ПВХ-мембраны были проверены на предмет их токсичности по отношению к электрогенным бактериям, используемым в МТЭ. Для этого были проведены эксперименты по определению роста бактерий *Shewanella* (штамма 6CH5) в присутствии образцов мембран. Бактерии выращивали в пробирках, содержащих 6 мл среды Ворошиловой-

Диановой [173] следующего состава (г/л): $\text{NH}_4\text{Cl} - 1$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O} - 1.31$, $\text{KH}_2\text{PO}_4 - 1$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0.2$, $\text{CaCl}_2 - 0.02$, $\text{NaCl} - 1$. Среда также содержала следующие органические ростовые субстраты: сукцинат (20 мМ), ацетат (10 мМ) и дрожжевой экстракт (0.1 г/л).

В одни пробирки с бактериями были внесены образцы мембран, размер образцов: $0.8 - 0.95 \times 0.5$ см. Среда без бактерий и мембран служила негативным контролем (обозначена –К), а среда с бактериями, но без мембран служила положительным контролем (обозначена +К). Все пробирки инкубировали в темноте, в термостате при температуре 28 °С. Рост бактерий в пробирках контролировали по изменению оптической плотности среды с использованием прибора Денситометра DEN-1В (длина волны измерения – 565 нм). Перед измерением пробирки встряхивали на вортексе (Biosan V–1 Plus). Мутность среды в каждой пробирке определяли 2 раза.

2.4 Стендовые испытания мембранно-электродных блоков с мембранами поливинилового спирта и Nafion

2.4.1 Водородно-воздушный твердополимерный топливный элемент

В работе было изготовлено 2 вида мембранно-электродного блока (МЭБ) площадью 7.84 см² и 1 см². Изготовление МЭБ проводили по методике [174].

Изготовление мембранно-электродного блока

1. Приготовление каталитического слоя

а) Каталитический слой (КС), или так называемые «каталитические чернила», готовили в двух пробирках типа «Эппендорф» (для катодной и анодной областей). Для этого в одну и в другую вводили одинаковое количество катализатор – платина на углероде (Pt/C) в количестве, соответствующем 0.5 мг чистой платины на 1 см² поверхности электрода. Для электродов площадью 1 см² это количество эквивалентно 1.25 мг катализатора E-tek (содержанием платины (Pt) 40%, E-ТЕК (remetek.com)), а для электродов площадью 7.84 см² – 9.8 мг. Дополнительно учитывали возможные потери катализатора, связанные с его адсорбцией на стенках пробирки и кисточке, используемой для нанесения. В связи с этим к рассчитанному количеству добавляли дополнительно 0.5–1 мг, в результате чего общее количество катализатора на 1 см² – 2.25 мг, на 7.84 см² – 10.8 мг.

б) К катализатору добавляли водно-спиртовой раствор Nafion® в количестве, соответствующем 30 % массовой доли сухого Nafion® относительно массы катализатора. Общее количество добавленного раствора Nafion® на 1 см² составило 7 мкл, на 7.84 см² – 21 мкл.

в) Затем в пробирку добавляли 0.05 мл дистиллированной воды и 0.01 мл изопропилового спирта (для МЭБ площадью 1 см^2), а для МЭБ площадью 7.84 см^2 – 0.4 мл дистиллированной воды и 0.1 мл изопропилового спирта.

г) Полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке (УЗДН-2Т) в течение двух часов. В ходе проведения УЗ-обработки следили за тем, чтобы температура воды в ванне не превышала 30°C , для предотвращения коагулирования молекул полимера (меняли воду на более холодную или добавляли лед).

2. Нанесение катализаторов на газодиффузионный слой (ГДС).

а) В качестве ГДС использовали углеродную бумагу марки Toray частично гидрофобизированная фторопластом *Teflon* (ЕС-TP1-090Т, ООО «Поликом»). Из неё вырезали два образца размером $1 \times 1 \text{ см}$, а также 2 образца размером $2.8 \times 2.8 \text{ см}$.

б) На разогретую до 70°C поверхность пресса горячего прессования помещали ГДС и на одну из сторон осторожно, кончиком кисточки наносили КС. При этом образец фиксировали на месте пинцетом. За один раз покрывали всю поверхность ГДС, ожидали высыхания и повторяли процедуру.

в) Нанесение КС проводили, пока не израсходовали одну пробирку, то же самое повторили со вторым образцом ГДС и второй пробиркой КС, соответственно.

3. Прессование МЭБ

а) Из мембран вырезали образцы размером $3.5 \times 3.5 \text{ см}$ (МЭБ с площадью 1 см^2) и $5 \times 5 \text{ см}$ (МЭБ с площадью 7.84 см^2), аналогичные размеры для мембраны Nafion-115.

б) Прессование проводили при температуре 130°C (для МЭБ с Nafion-115) либо 110°C (для МЭБ с гибридными мембранами) в течение 2–3 минут под одноосным давлением 400 кг/см^2 .

На рисунке 2.7 представлены МЭБ, изготовленные по данной методике, для топливной ячейки с активной площадью равной 1 см^2 (рисунок 2.7 а, б) и 7.84 см^2 (рисунок 2.7 в, г).

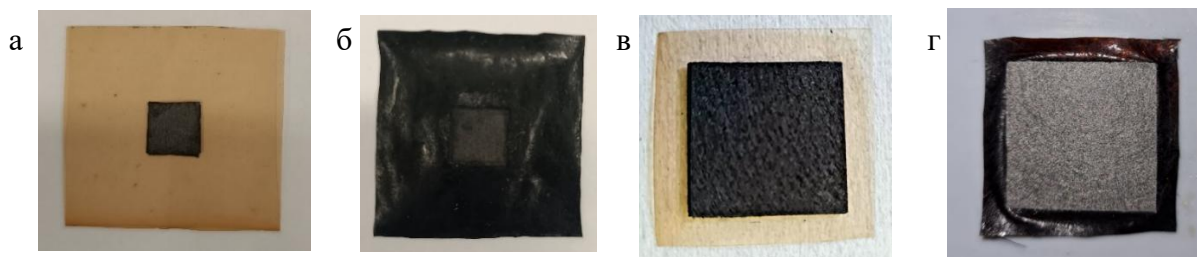


Рисунок 2.7 – Внешний вид МЭБ: 1) площадью 1 см^2 с мембранами: Nafion-115 – а и 2-6 – б; 2) площадью 7.84 см^2 с мембранами: Nafion-115 – в и 2-6 – г

МЭБ площадью 7.84 см²

Установка для проведения испытаний МЭБ ТЭ включает в себя генератор водорода КЛН.4970.001 (ООО «Кутон», г. Дзержинск, Россия), воздушный компрессор BauMaster (АС-93155Х, Россия), блок подготовки газов, систему увлажнения газов, измерительную ячейку FC-05-02 (Jiangsu Yanchang Sunlaite New Energy, Китай) и электрохимическое оборудование (потенциостат-гальваностат типа Р-150J, ООО «Элинс», Черноголовка, Россия). МЭБ закрепляли в измерительной ячейке между двух биполярных пластин так, чтобы активная зона МЭБ располагалась точно над полями течения биполярной пластины топливной измерительной ячейки (рисунок 2.8). Потенциостат фирмы Elins Р-150J подключали к ячейке по двухэлектродной схеме и управляли им через программу Р_Pack_2. Расход газов составлял 0.1 л/мин по водороду и 0.4 л/мин по воздуху, относительная влажность подаваемых газов составляла 100%. Перед началом эксперимента через ячейку в течение 20 мин пропускали влажный водород и воздух для увлажнения полимерной мембраны.



Рисунок 2.8 – Внешний вид измерительной ячейки для МЭБ площадью 7.84 см²

Определение вольтамперной характеристики (ВАХ) начинали с измерения электродвижущей силы (ЭДС) ячейки. После этого проводили измерение силы протекающего тока в потенциостатическом ступенчатом режиме, последовательно уменьшая напряжение на концевых пластинах ячейки. Далее полученные результаты измерений использовали для построения ВАХ и расчета кривой мощности ТЭ

МЭБ площадью 1 см²

Электрохимические характеристики МЭБ исследовали в измерительной ячейке (FC-05-02, ElectroChemInc., Воберн, Массачусетс, США).¹³ Использовали двухэлектродную схему подключения [175].

Перед проведением электрохимических измерений МЭБ выдерживали в деионизованной воде 30 минут для увлажнения, затем помещали в испытательную ячейку и активировали, как описано в [176]. Вольтамперную характеристику (ВАХ), плотность тока кроссовера водорода измеряли согласно протоколу испытаний на работоспособность элементов (DOE) [177] с использованием потенциостата Р-40Х (ООО «Элинс», Черноголовка, Россия). ВАХ регистрировали в потенциостатическом и -динамическом (при скорости развертки напряжения $v = 50$ мВ/с) режимах в среде влажных O_2/H_2 (стехиометрическое отношение). Водород и кислород подавали из электролизера через барботеры с водой заданной температуры. Измерения проводили при атмосферном давлении с открытыми газовыми выходами. При измерениях в потенциостатическом режиме последовательно задавали разность потенциалов от напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) до ~ 0 В с шагом 0.1 В, на каждой ступени измеряли ток в течение 120 с.

Кроссовер водорода через мембрану оценивали по току окисления водорода, проходящего через мембрану в среде N_2/H_2 . Азот подавали из баллона, регулируя подачу 5 мл/мин с помощью расходомера. На одно электродное пространство подавали влажный водород из электролизера, пропущенный через барботер с водой, на другое электродное пространство подавали сухой азот из баллона. Электрод с азотом поляризовали в интервале потенциалов 0–0.8 В со скоростью развертки 4 мВ/с.

2.4.2 Микробный топливный элемент

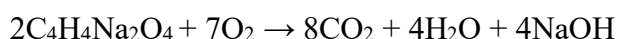
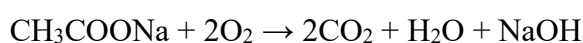
Было собрано и апробировано два типа двухкамерных МТЭ с накопительной культурой электрогенных бактерий рода *Shewanella*, штамма 6CH5, (выполняют функцию анодного катализатора окисления органических соединений), каждый из которых представлял собой две склянки Вульфа, одна с тремя горловинами (анодная камера), а вторая с одной горловиной (катодная камера) соединенными друг с другом через нижние пришлифованные тубусы (отводы) посредством пластмассового разъёмного адаптера, внутрь которого вставлялась разделяющее катодное и анодное пространства катионпроводящая мембрана (Нафион или ПВС-мембраны) и отличающиеся друг от друга составом католита и катодным катализатором: в первом типе – МТЭ-1 в качестве католита использовался водный раствор 0.1М KNO_3 с растворенным в нем

¹³ Испытания проводились на базе Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН.

катализатором восстановления кислорода воздуха – 5 мМ гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ /5 мМ гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$, где катод – стальная сетка без покрытия, погруженная в электролит; во втором типе – МТЭ-2, католит – минеральная основа среды Ворошиловой – Диановой, в котором функцию катализатора выполняли наночастицы Pt, входящие в состав покрытия, нанесенного на стальную сетку. Анодное пространство двух типов МТЭ содержало анод (стальная сетка без покрытия) и модифицированную питательную среду Ворошиловой-Диановой с накопительной культурой электрогенных бактерий. Три горловины анодной камеры были необходимы для подачи и отвода инертного газа и размещения вспомогательного платинового электрода и серебряного электрода сравнения, которые вместе с анодом образуют трехэлектродную систему. Такая трехэлектродная система необходима для контроля электроактивности бактериальной биопленки на поверхности анода. При увеличении количества электроактивных бактериальных клеток как в биопленке на аноде, так и в анодной камере возрастает и количество переносимых электронов. При этом электрохимическая система, подключенная к потенциостату-гальваностату, регистрирует рост тока и появление на циклической вольтамперограмме окислительно-восстановительных пиков, которые сигнализируют об успешном росте микроорганизмов, созревании биопленки и активности их метаболизма (в присутствии субстрата). Воздух от аквариумного компрессора подавался в катодную камеру через её горловину.

Модифицированная среда Ворошиловой-Диановой [173] имела следующий состав (г/л): NH_4Cl – 1, $K_2HPO_4 \times 3H_2O$ – 1.31, KH_2PO_4 – 1, $MgSO_4 \times 7H_2O$ – 0.2, $CaCl_2$ – 0,02, $NaCl$ – 1. Изменение среды заключалось в замене нитрата натрия на хлорид аммония. В качестве основного донора электронов использовали органические ростовые субстраты сукцинат и ацетат натрия (электрогенные бактерии их окисляют), которые добавляли в количестве 20 и 10 мМ, соответственно. В качестве дополнительного источника углерода в среду вносили дрожжевой экстракт (0,1 г/л). Также в среду Ворошиловой-Диановой вносили 1 мМ 9,10 – антрахинон-2,6-дисульфоната натрия (АХДС) для улучшения внеклеточного переноса электронов от бактериальных клеток к поверхности анода в анаэробных условиях. При принятии электронов от бактерий АХДС восстанавливается (до гидрохинона) и изменяет свой цвет со светло-желтого на красно-оранжевый. Восстановленная форма АХДС диффундирует к поверхности анода и окисляется на ней (обратно до хинона), отдавая электроны аноду. Образовавшаяся окисленная форма снова восстанавливается под действием бактериальных клеток. В аэробных условиях восстановление АХДС не происходит, т.к. внеклеточный перенос осуществляется на кислород. Поэтому АХДС также может выполнять функцию индикатора наличия кислорода воздуха в анолите. В анодную часть вносили бактерии в количестве 10^5 КОЕ мл⁻¹.

МТЭ работает следующим образом: в анодном пространстве электрогенные бактерии (например, родов *Geobacter* или *Shewanella*) в анаэробных условиях как катализатор процесса окисления, преобразуют органическое вещество (например, ацетат натрия), входящее в состав питательной среды. При этом образовавшиеся электроны переходят на анод, во внешнюю цепь и двигаются к катоду, тогда как ионы водорода, образовавшиеся в результате окисления органического вещества, проходят через катионпроводящую мембрану и попадают в катодное пространство. В катодной камере с участием пришедших электронов, катализатора и ионов водорода происходит восстановление кислорода воздуха, подающегося с помощью компрессора через горловину, и образование молекул воды. Суммарные реакции с ацетатом и сукцинатом натрия:



Все электрохимические измерения проводились с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х (ООО «Элинс», Черноголовка, Россия) и программного обеспечения ES8 к нему, с использованием методов циклической вольтамперометрии, в ступенчатом и стационарном потенциостатических режимах, а также гальваностатическом режиме.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Контроль жидкофазного синтеза с помощью ЯМР-спектроскопии: мониторинг химических процессов

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является эффективным инструментом для решения структурных и динамических задач химии полимеров природного и искусственного происхождения, поскольку обладает высокой разрешающей способностью и чувствительностью даже к незначительным изменениям состава и динамическим свойствам исследуемых материалов, находящихся в жидком [92], кристаллическом [178] или в промежуточном (неупорядоченном или аморфном) [179] состоянии.

В настоящей работе с помощью методов жидкофазной ЯМР спектроскопии изучен состав исходных компонентов, проведен мониторинг химических процессов, происходящих при синтезе гибридных и негибридных мембранных материалов и в модельных системах с ТЭОС, а также в отвержденных мембранах.

Выбор растворителя для ЯМР-исследований определялся растворимостью образцов. Поскольку синтез проводили в ДМСО, для синтезированных мембран использовали дейтерированный диметилсульфоксид (ДМСО- d_6). Достоинства и недостатки ДМСО и H_2O при их использовании в спектроскопии ЯМР хорошо известны, также, как и способы частичного или полного подавления протонных сигналов второго из них. Использование дейтеро-аналогов (ДМСО- d_6 , D_2O) и различные способы устранения сигналов остаточных протонов [180] приводят к фактическому повышению чувствительности ЯМР-экспериментов, к тому же стабильность спектральных характеристик ДМСО- d_6 оказывается значительно выше по сравнению с сигналом воды, который способен не только менять свое положение в спектре, но и свою ширину в зависимости от самых различных факторов (изменение температуры, состава реакционной смеси или даже примесей в исследуемом растворе). ДМСО обладает высокой способностью растворять большинство органических и неорганических соединений, а также благодаря ему возможно наблюдать в спектре ЯМР ^1H отдельные неперекрывающиеся между собой наборы дублетных сигналов ОН-протонов ПВС, принадлежащих трем типам стереоизомеров.

На первом этапе работы методом жидкофазной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H исследовали состав исходных компонентов, которые в дальнейшем использовали для получения мембранных материалов.

ЯМР ^1H спектр ПВС соответствует литературным данным [181] и содержит три набора сигналов протонов CH_2 -, CH - и OH -групп в областях: 1.2–1.6, 3.7–4.0 и 4.2–4.7 м.д., имеющих интегральную интенсивность 2:1:1 (рисунок 3.1а). Три отдельных сигнала OH -групп отражают стереоизмерию ПВС и относятся к изотактическим «mm» (4.75–4.68 м.д.), гетеротактическим «mr» (4.55–4.48 м.д.) и синдиотактическим «rr» (4.32–4.24 м.д.) триадам, а соотношение их интенсивностей обычно используется для оценки соотношения этих форм в растворе [182]. В данном случае наблюдается преобладание гетеротактической «mr» структуры ПВС, доля которой составляет около 50%. Следовательно, согласно работам [182, 183], исследуемый ПВС является атактическим.

В области 3.94–3.74 м.д. располагаются перекрывающиеся между собой уширенные сигналы соответствующих CH - протонов, а в высокопольной области 1.56–1.24 м.д. находятся соответствующие мультиплетные сигналы CH_2 -протонов этих триад, которые заметно уширены по сравнению с сигналами OH -протонов, и дают в спектре ЯМР ^1H сложную спектральную картину (рисунок 3.1а).

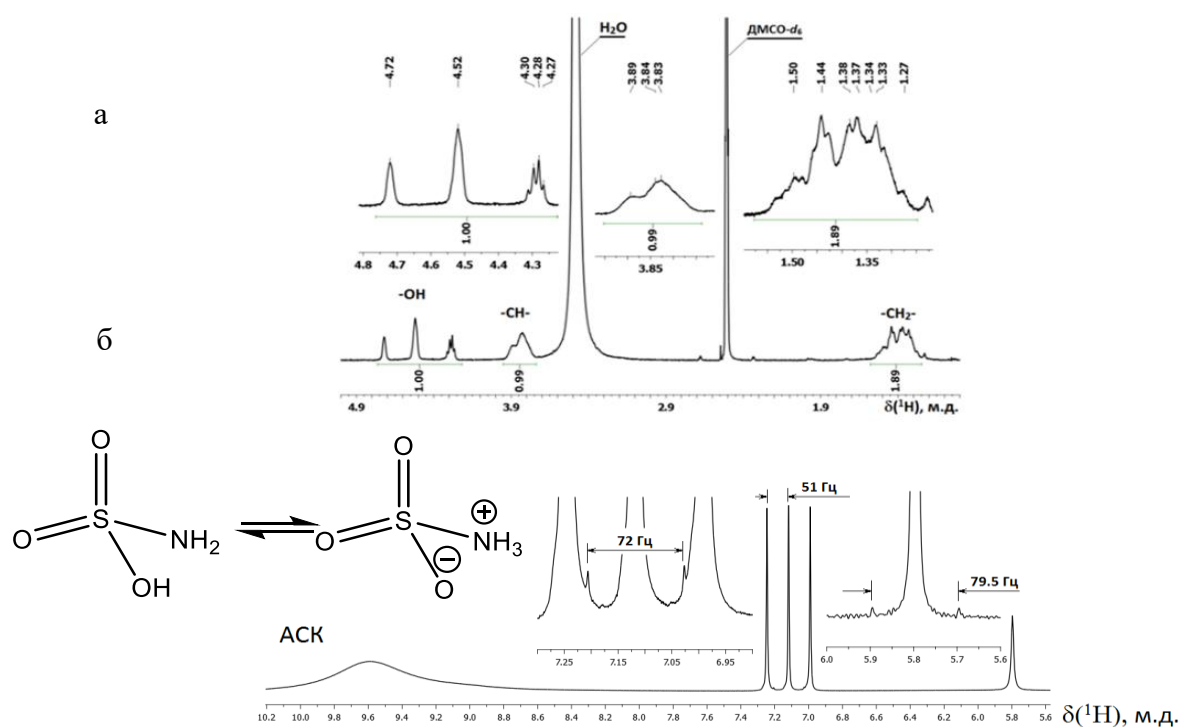


Рисунок 3.1 – Спектры ЯМР ^1H : а) реакционной смеси ПВС в ДМСО. Вставка – увеличенные фрагменты спектра с OH , CH и CH_2 -группами ПВС; б) порошка АСК в ДМСО. Вставка – схематическое изображение структуры АСК и ее цвиттер-иона

В спектре ЯМР ^1H растворенной АСК в ДМСО- d_6 (рисунок 3.1б) наблюдался уширенный сигнал при 9.6 м.д., очевидно вызванный межмолекулярным обменом протонов сульфогруппы АСК ($\text{HO-SO}_2\text{NH}_2$) и водой.

АСК в полярном растворителе (ДМСО- d_6) в присутствии молекул воды, вероятно, частично гидролизуются с образованием сульфата аммония. На это указывает характерный триплет при 7.1 м.д. с одинаковыми по интенсивности компонентами (1:1:1) и имеющий константу ~ 51 Гц, что соответствует протонам $^{14}\text{NH}_4^+$. Слабый по интенсивности дублет с тем же химическим сдвигом 7.1 м.д. и константой 71.8 Гц соответствует протонам этой же группы, но связанным с изотопом ^{15}N [184]. Синглетный сигнал при 5.8 м.д. принадлежит протонам при атоме азота, поскольку при этом же химическом сдвиге был обнаружен сателлитный дублетный сигнал с константой 79.5 Гц ($^1J^{15}\text{N}-^1\text{H} = 79.5$ Гц), характерной для скалярного взаимодействия этого протона с изотопом ^{15}N . Вполне вероятно, что синглет при 5.8 м.д. соответствует быстрому в шкале времени ЯМР обмену протонов аминогруппы АСК с протонами сульфогруппы этой же кислоты с образованием либо NH_3^+ -групп АСК (цвиттер ион – SO_3NH_3^+), либо в обратном направлении NH_2 -групп (HOSO_2NH_2), рисунок 3.1б. Следует отметить, что соотношение интегральных интенсивностей синглетного (5.8 м.д.) и триплетного (7.1 м.д.) сигналов в спектре АСК составляет 1:3.

Далее исследовано изменение состава реакционной смеси во времени, от начала и до окончания многостадийного химического процесса взаимодействия ПВС с его модифицирующими компонентами – АСК, ФУР и ТЭОС, для получения гибридной мембраны.

ЯМР-спектры реакционной смеси при поэтапном синтезе гибридной мембраны 1-1

В основу разработанного подхода к синтезу были положены известные литературные данные [112, 118, 185–188]. Весь многостадийный синтез гибридной мембраны **1-1** можно разделить на 3 стадии: сульфатирование ПВС АСК, сшивание ФУР и модификацию ТЭОС.

Первая стадия. Приготовление 10 масс.% раствора ПВС в ДМСО проводили при температуре 80 °С в течение 3 ч [112]. После отбиралась проба. Спектр ЯМР ^1H (рис. 3.2-I) полученного раствора соответствует спектру ПВС на рисунке 3.1. Затем приступали к сульфатированию ПВС. По литературным данным сульфатирование ПВС проводят в апротонных растворителях (например, диоксане [185]) при температурах 80–90 °С. В нашей работе к 10% раствору ПВС в ДМСО добавляли навеску АСК массой 0.3 г. После 8-ми часов перемешивания на магнитной мешалке раствора реакционной смеси при температуре 80 °С была отобрана проба для анализа ее состава. Как видно из рисунка 3.2-II, в спектре ЯМР ^1H реакционной смеси ПВС/АСК наблюдаются сигналы протонов CH -, CH_2 , OH -групп ПВС при 1.2–1.6, 3.7–4.0 и 4.2–4.7 м.д., соответственно, имеющих соотношение интегральных интенсивностей 2:1:1 и триплетный сигнал протонов $^{14}\text{NH}_4^+$ группы при 7.1 м.д., вероятно, указывающий на взаимодействие сульфогрупп АСК с OH -группами ПВС с образованием $\text{OSO}_2\text{O}^-\text{NH}_4^+$ в цепи полимера [186]. При этом не наблюдаются сигналы от АСК, не вступившей в химическую реакцию с ПВС – уширенный сигнал при 9.6 м.д. и узкий сигнал при 5.8 м.д.

Вторая стадия – взаимодействие ПСК/АСК с ФУР. Сшивку цепей ПВС проводили после завершения стадии сульфатирования. Это обусловлено тем, что образование поперечных связей приводит к резкому увеличению вязкости системы, что препятствует гомогенному распределению сульфатирующих агентов на более ранних стадиях [187]. Согласно работе [118], реакцию ФУР с ПВС в ДМСО проводят в течении 12 часов, в качестве катализа реакции конденсации используют *p*-толуолсульфокислота (*p*-ТСК) в количестве 1 масс. %.

Таким образом, на второй стадии к реакционной смеси ПВС/АСК, при 80°C и постоянном перемешивании, добавляли 0.9 мл ФУР и 1 масс. % катализатора – *p*-ТСК. После 12 часов была отобрана проба для анализа ее состава. В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси ПВС/АСК/ФУР (рисунок 3.2-II) помимо исчезновения трёх сигналов, относящиеся к протонам ОН-групп ПВС, и уширения сигналов протонов СН- и СН₂- групп, связанного с уменьшением сегментальной подвижности цепей ПВС, сохраняется триплетный сигнал протонов $^{14}\text{NH}_4^+$ АСК в области 7.1 м.д. При этом, протонные сигналы ФУР наблюдаются в виде двух различных наборов: в первый из них входят узкие сигналы ФУР не вступившего в реакцию с ПВС, а во второй – смещенные в сильное поле уширенные сигналы при 5.58 (1), 6.43 (2, 3), и 7.62 (4) м.д, соответствующие результату взаимодействия ФУР с ОН-группами ПВС. Эти уширения могут объясняться уменьшением подвижности фуранового цикла, при его взаимодействии с ОН-группами ПВС, в результате которого происходит сшивание ФУР двух цепей полимера между собой через их ОН-группы и/или сшивания ФУР соседних ОН-групп одной цепи полимера. Узкие сигналы протонов ФУР, не вступившего в реакцию с ПВС, наблюдаются при 6.8 (3*), 7.5 (2*), 8.1 (4*), 9.6 (1*) м.д. и имеют меньшую интенсивность (~20 % от общего количества ФУР). В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси ПВС/АСК/ФУР также присутствуют два дублетных ($^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8.0$ Гц) сигнала при 7.55 и 7.56 м.д., принадлежащих катализатору – *p*-ТСК.

Третья стадия – взаимодействие ПСК/АСК/ФУР с ТЭОС. Согласно литературным данным [188], введение ТЭОС в состав гибридной мембраны на основе ПВС рекомендуется проводить при комнатной температуре на заключительной стадии синтеза, после завершения всех предшествующих модификаций. Это позволяет избежать преждевременного гелеобразования реакционной смеси за счёт контролируемого гидролиза и поликонденсации алкоксисилана.

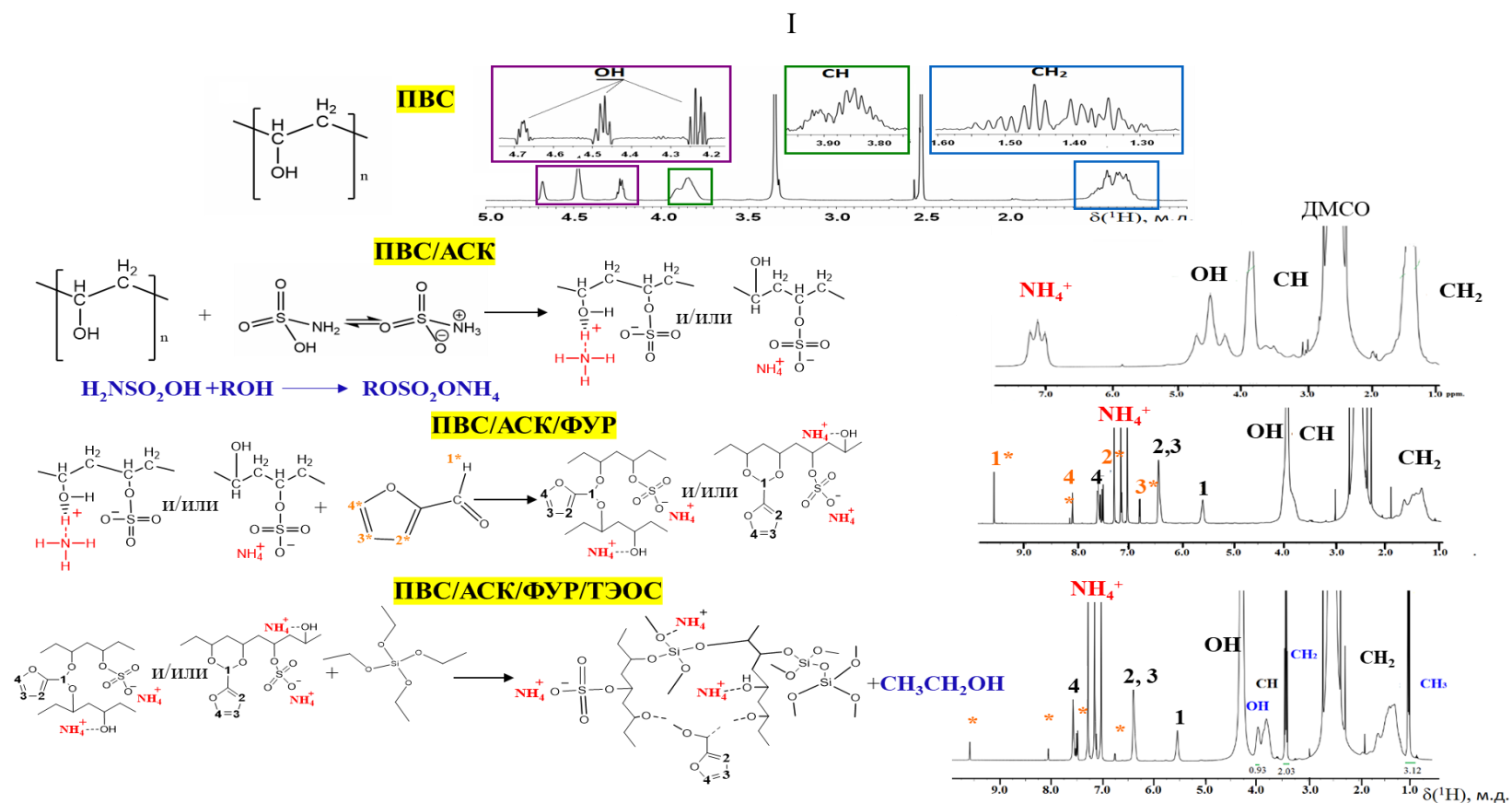


Рисунок 3.2 – Химические структуры и спектры ЯМР, ДМСО- d_6 : I – немодифицированного ПВС, вставка – увеличенные фрагменты спектра с ОН, СН и CH_2 -группами ПВС; II – реакционной смеси и её изменений в процессе синтеза мембранного материала состава 1-1 ПВС_{39%}/АСК_{12%}/ФУР_{40,5%}/ТЭОС_{8,4%}/2М НСl_{0,1%}: компоненты вводятся поэтапно, сначала АСК (ПВС/АСК), затем ФУР (ПВС/АСК/ФУР) и в конце подкисленный ТЭОС (ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС). В химической структуре показаны связанные с ПВС и «свободные» формы NH_4^+

Для инициирования золь-гель процесса в качестве катализатора используют соляную кислоту (HCl), а перемешивание реакционной массы, как правило, осуществляют в течение разного времени (например, в течение ночи или 2-х часов).

К раствору реакционной смеси, содержащей ПВС/АСК/ФУР, добавляли 0.23 мл ТЭОС и 0.05 мл 2М водного раствора HCl. После 4 часов перемешивания на магнитной мешалке раствора реакционной смеси при комнатной температуре, была отобрана проба для ее анализа. Анализ спектра ЯМР ^1H реакционной смеси (рисунок 3.2-II), показывает наличие уширенных сигналов протонов OH-, CH- и CH₂- групп, триплетного сигнала протонов $^{14}\text{NH}_4^+$ -группы при 7.1 м.д. с характерной константой 51 Гц, а также сигналы протонов ФУР, вступившего и не вступившего в реакцию с ПВС, причем интенсивность сигналов свободного, несвязанного с полимером ФУР еще сильнее уменьшилась. В спектре ЯМР ^1H наблюдается появление узких, интенсивных сигналов протонов этилового спирта: триплетный сигнал протонов при 1.02–1.08 м.д. (CH₃), квартетный сигнал 3.4–3.47 м.д. (CH₂) и уширенный сигнал при 3.97 м.д. от протонов OH-группы. Образование молекул этанола, вероятно, указывает на взаимодействие ТЭОС с OH группами ПВС.

Однако, из-за многокомпонентного характера системы точно определить, как протекал процесс взаимодействия ПВС с ТЭОС в ДМСО не представлялось возможным. Поскольку этот процесс лежит в основе синтеза новых катионообменных гибридных мембран на основе ПВС, получение хотя бы качественной или даже полуколичественной информации о механизме их взаимодействия методами ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si могло бы дать дополнительную полезную информацию о возможных путях повышения эксплуатационных характеристик готового мембранного материала.

3.1.1 Изучение процесса взаимодействия поливинилового спирта с тетраэтоксисиланом

Предварительный анализ литературных данных выявил незначительное количество информации по изучению взаимодействия ПВС с ТЭОС в органической среде апротонного растворителя – ДМСО. Например, в работе [189] с помощью метода спектроскопии ЯМР ^1H , наблюдали образование этилового спирта в результате взаимодействия ПВС с ТЭОС в водной среде.

Однако, механизм аналогичного процесса в ДМСО не вполне ясен и требует дополнительного внимания. Однако, следует учитывать, что хорошо разрешенные сигналы OH-протонов наблюдаются в ДМСО лишь при сравнительно низких концентрациях ПВС (~ 5–10 w/w – «вес на вес»). При более высоких концентрациях ПВС или при добавлении воды (а также в присутствии примесей) из-за ускорения протонного обмена они уширяются или даже дают один

отдельный усредненный обменом сигнал. Это обстоятельство, очевидно, ограничивает чувствительность ЯМР-экспериментов, особенно при использовании «редких» ядер (^{13}C , ^{29}Si).

Наиболее подробно влияние молекул воды на процесс взаимодействия ПВС с ДМСО- d_6 был рассмотрен в работе [190], авторы которой анализировали спектры ЯМР ^1H системы ПВС-ДМСО- H_2O в широком интервале изменения соотношения ДМСО/ H_2O . Авторы этой работы обнаружили, что при температуре 50 °C увеличение доли воды в смешанном растворителе выше 10.8% на сигналах ОН-протонов появляются признаки динамического обмена в виде уширения линий, а при 37.9% и выше сигналы сливаются между собой и с сигналом воды [190]. Одновременно с этим, все ОН-сигналы, включая воду, смещаются в слабое поле примерно на 0.5 м.д., но соотношение интенсивностей ОН-протонов ПВС в диапазоне до 20% H_2O остается неизменным и составляет для «mm»: «mr»: «rr» триад 0.21 : 0.5 : 0.29. Наконец, авторы зарегистрировали в системе ПВС-ДМСО- H_2O (24.5% H_2O ; 27 °C) процесс помутнения образца (через ~24 часа) и признаки гелеобразования (через ~45 часов) в виде уменьшения интенсивности сигналов СН- и CH_2 -протонов, вплоть до полного их исчезновения (примерно через 40 дней) и их одновременного уширения со временем. Это было объяснено процессом гелеобразования и соответствующим уменьшением подвижности молекул ПВС, приводящим к увеличению эффективного времени корреляции диффузионного и внутримолекулярного движения, вызванного образованием агрегатов.

Исходя из вышесказанного, для более детального изучения процессов, происходящих при синтезе мембранного материала, целесообразно приготовить разбавленные растворы ПВС/ТЭОС в ДМСО с минимальным содержанием воды – модельные системы (МС), табл. 2.4, т.к. при её низком содержании все ОН-группы ПВС и сами молекулы H_2O будут сольватироваться молекулами ДМСО, что приведет к образованию стабильного и пригодного для ЯМР-исследований раствора.

Прежде чем приступить к исследованию МС был проведен ЯМР-анализ чистоты растворителя ДМСО- d_6 (рисунок 3.3). Спектр ^1H ЯМР ДМСО- d_6 помимо основного сигнала при 2.5 м.д., содержит небольшой синглетный сигнал примеси при 1.9 м.д. (на рисунке 3.3, отмечен как «imp.»), сигнал воды при 3.33 м.д. и небольшой (около 2% относительно сигнала воды) сигнал при 3.30 м.д., принадлежащий, возможно, также воде, но в другом состоянии – вероятно, в результате межмолекулярного взаимодействия с ДМСО.

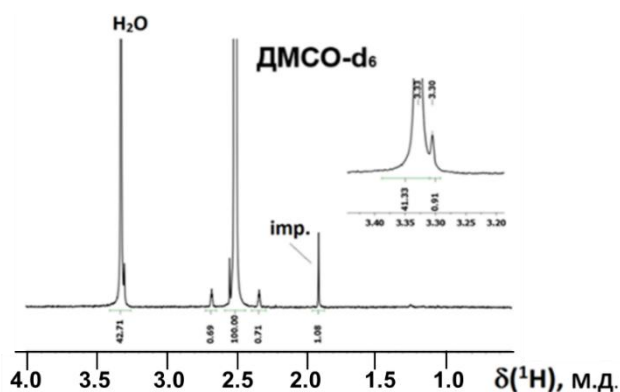


Рисунок 3.3 – Общий вид и фрагменты спектра ЯМР ^1H растворителя ДМСО- d_6 , imp. – примесь

В протонном спектре МС № 1 ТЭОС_{0.7%}/ДМСО- d_6 -99.3 %, фрагменты которого представлены на рисунке 3.4, наблюдаются сигналы небольшого количества этанола и промежуточного продукта R_1 , соизмеримых по интенсивности с сателлитными сигналами ТЭОС (отмечены синими звездочками – *), образовавшихся в результате взаимодействия ТЭОС с водой, содержащейся в ДМСО- d_6 . Отметим, что триплетный и квартетный сигналы промежуточного продукта R_1 (отмечены красными линиями) оказываются немного более экранированными по сравнению с соответствующими сигналами ТЭОС и почти полностью перекрываются ими.

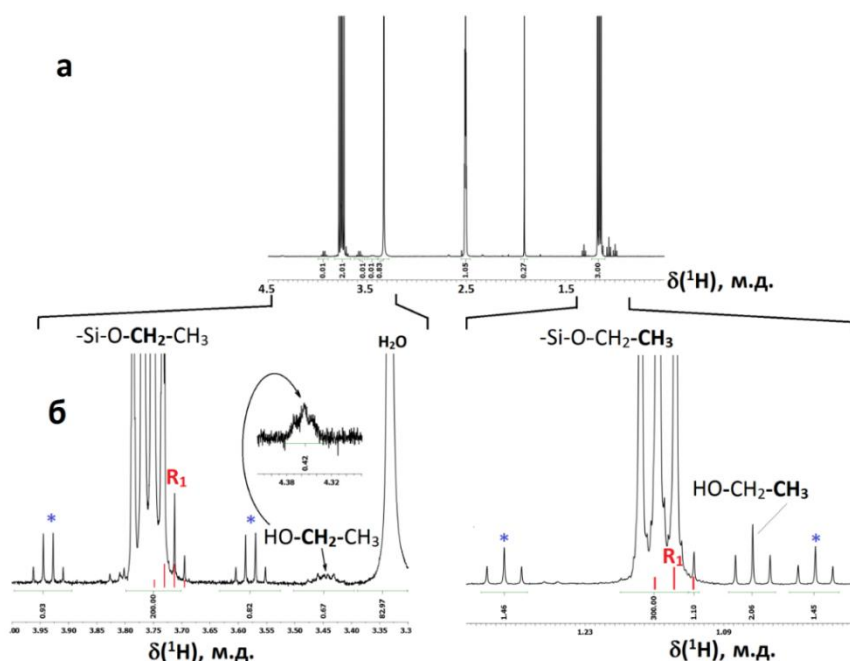


Рисунок 3.4 – Общий вид (а) и фрагменты (б) спектра ЯМР ^1H МС № 1 ТЭОС_{0.7%}, полученного через сутки после приготовления образца.

Низкое содержание в образце этанола и продукта R_1 объясняет отсутствие в его спектрах на ядрах ^{13}C и ^{29}Si , зарегистрированных через 1-2 суток после приготовления образца, каких-либо

иных сигналов, кроме соответствующих ТЭОС (рисунок 3.5 а, б). Лишь примерно через неделю в спектре ЯМР ^{29}Si появляется сигнал при -78.74 м.д., соответствующий промежуточному продукту R_1 , образовавшемуся после первой стадии гидролиза ТЭОС: $\text{OH-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ (рисунок 3.5в).

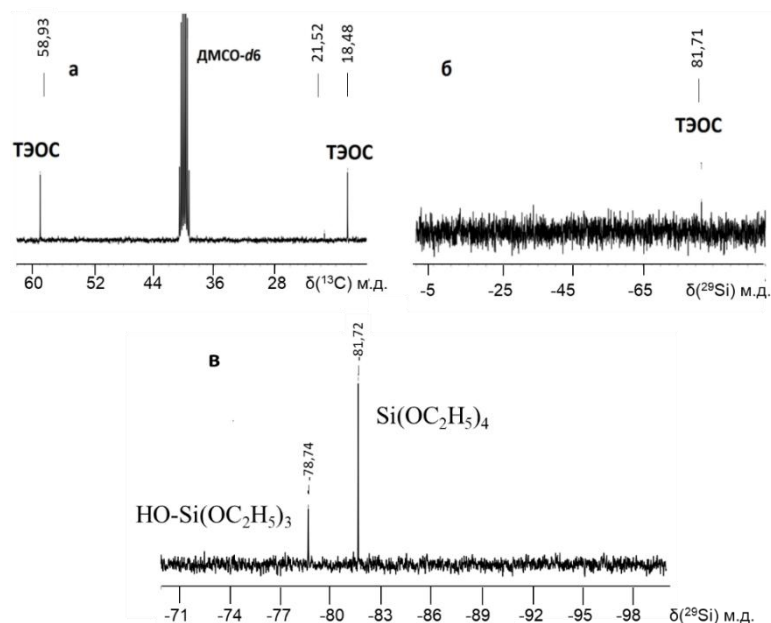


Рисунок 3.5 – Фрагменты ЯМР спектров МС № 1 ТЭОС_{0.7%}/ДМСО- d_6 -99.3 % на ядрах, а) ^{13}C и б) ^{29}Si – полученные через двое суток после приготовления образца. в) ^{29}Si – зарегистрированный через неделю после приготовления образца

Общие принципы использования ЯМР ^{29}Si , хорошо известны и описаны в целом ряде обзоров и монографий [191–194]. Основным достоинством этого магнитного ядра можно считать диапазон химических сдвигов, который почти в 5 раз превышает эту характеристику для ядер углерода ^{13}C . Не менее важно для практических целей, что распространенность изотопа ^{29}Si (4.7%) более чем в 4 раза выше таковой для ^{13}C (1.1%). Основным недостатком этого ядра считается отрицательное значение гироманнитного отношения (γ), которое приводит к изменению знака ядерного эффекта Оверхаузера при переносе намагниченности по диполь-дипольному механизму и к осложнениям при накоплении ЯМР-спектра с широкополосной развязкой от протонов ($^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$), а также к возможности изменения знака скалярных констант по сравнению с соответствующими константами $^{1-4}\text{J}_{\text{H-H}}$ или с константами между другими парами ядер с положительными значениями γ [191, 194].

При исследовании систем с ТЭОС совершенно очевидно, что в качестве примера эффективного использования ЯМР спектров на ядрах ^{29}Si следует рассмотреть работы, в которых исследованы процессы гидролиза и последующей конденсации ТЭОС в водной среде [195–197].

Если в первой из них [195], (рисунок 3.6) изучалась начальная стадия процесса последовательного гидролиза двухкомпонентной смешанной системы ТЭОС-МТЭС (МТЭС – метилтриэтоксисилан) и последующая (в течение ~40 мин.) димеризация и сополимеризация образовавшихся продуктов гидролиза, то в работах [196, 197] проведен более длительный мониторинг (около 6 часов), включавший регистрацию образования почти всех возможных продуктов гидролиза и конденсации структурно близких ТМОС (тетраметоксисилан) и ТЭОС соответственно. Этот методологический подход позволил авторам на основании полученных спектров и кинетических изменений в них провести полную идентификацию всех сигналов ^{29}Si в соответствующих многокомпонентных смесях.

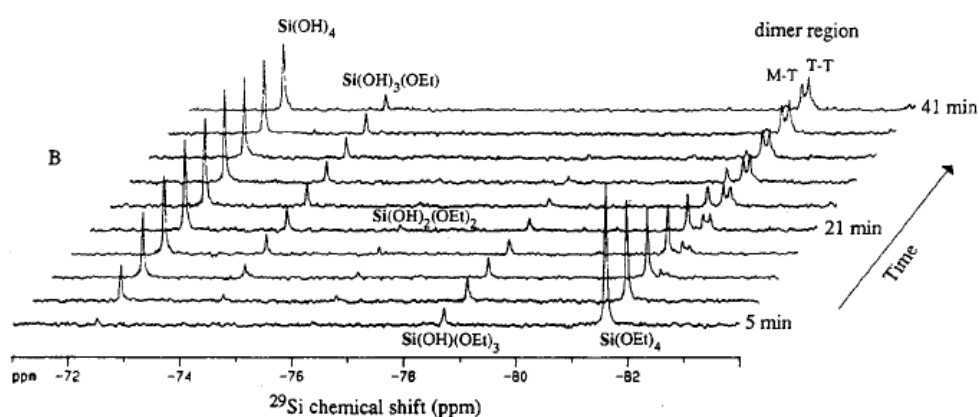


Рисунок 3.6 – Типичный пример временной зависимости спектров ЯМР 1D раствора ^{29}Si для сополимеризации МТЭС и ТЭОС при pH = 2.55; Область сдвигов МТЭС (не показана). В) – Область сдвига ТЭОС. (из работы [195])

Таким образом, полученные в работах [195–197] значения химических сдвигов ядер ^{29}Si для промежуточных продуктов гидролиза (в диапазоне -72 – -78 м.д.) и конденсации (в диапазоне -82 – -98 м.д.) могут быть использованы для анализа аналогичных процессов в растворе ДМСО- d_6 в модельных системах с участием ТЭОС, исследуемых в настоящей работе.

Здесь следует заметить, что приведенные выше примеры использования ядер ^{29}Si относятся к изучению процесса полимеризации в водной среде и, следовательно, вполне возможны некоторые отклонения химических сдвигов сигналов промежуточных продуктов в апротонном растворителе ДМСО- d_6 [198], что, собственно, мы и наблюдаем при сравнении наших результатов с литературными данными.

Протонные сигналы в спектре ЯМР ^1H МС № 2 ТЭОС_{0.65%}/H₂O_{0.7%}/ДМСО- d_6 -98.65 % свидетельствуют о присутствии трех гидролизованных форм ТЭОС (R_1 , R_2 , R_3) в соотношении между собой 16:3:1 (%), а ТЭОС составляет около 80%. При этом соотношение суммы всех форм, включая ТЭОС, к этанолу составляет примерно 61:39 (рисунок 3.7, интегрирование триплетных

сигналов CH_3 -групп в высокопольной области 1.0 – 1.2 м.д.). Следует отметить, что сигналы – $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ протонов указанных форм (R_1 , R_2 , R_3) последовательно смещаются в сильное поле по отношению к ТЭОС, что свидетельствует о последовательном увеличении их экранирования. Кроме того, также как для ТЭОС, на сигналах протонов CH_2 -группы первой промежуточной формы R_1 наблюдаются сателлитные дублетные сигналы за счет скалярного взаимодействия этих протонов с ядрами ^{29}Si , находящимися через 3 связи ($^{29}\text{Si-O-CH}_2\text{-}$) между собой с константой $^3J(^{29}\text{Si-}^1\text{H}) = 2.8$ Гц и имеющими интенсивность около 4% по отношению к центральному сигналу R_1 . Следовательно, также, как и ТЭОС, соединение R_1 содержит в своем составе ^{29}Si . В других обнаруженных промежуточных соединениях R_2 и R_3 присутствие (или отсутствие)–ядер Si невозможно установить из-за относительно низкой их концентрации в растворе: около 3-х и 1-го %, соответственно.

Таким образом, увеличение доли воды в растворе ТЭОС в $\text{DMCO-}d_6$ приводит к ускорению гидролиза ТЭОС и, как следствие, к увеличению доли HO-Si(OEt)_3 и появлению в спектре ЯМР ^1H сигналов следующих продуктов $(\text{HO})_2\text{Si(OEt)}_2$ и $(\text{HO})_3\text{Si(OEt)}$, которые обозначены на рисунке 3.7 как R_2 и R_3 , соответственно.

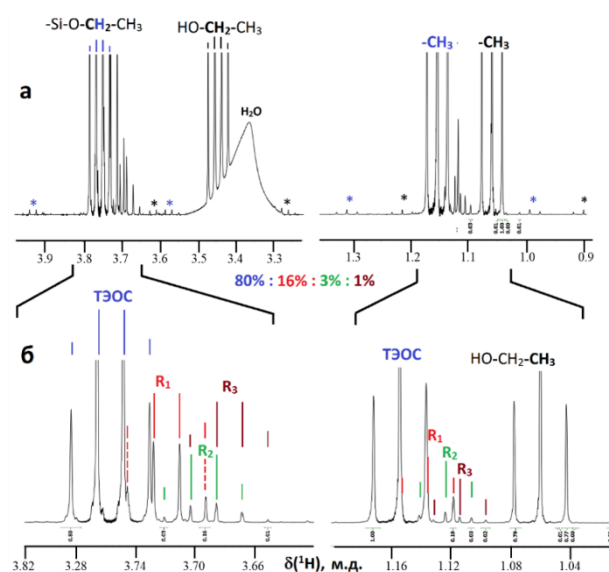


Рисунок 3.7 – Фрагменты ЯМР спектра ^1H МС № 2 ТЭОС_{0.65%}/H₂O_{0.7%}, полученного через сутки после приготовления образца. Синими и черными звездочками (*) отмечены сателлитные сигналы протонов ($^{13}\text{C-}^1\text{H}$) в ТЭОС и этаноле, соответственно. Мультиплетные структуры сигналов гидролизованных форм ТЭОС R_1 , R_2 и R_3 показаны красным, зеленым и бордовым цветом, соответственно, а изменения протонных химических сдвигов ($\Delta\delta$, м.д.) в процессе последовательного гидролиза ТЭОС представлены с помощью соответствующих цветных двойных стрелок.

Теперь проведем краткое сравнение протонных спектров ПВС, полученных при различных концентрациях ПВС в ДМСО- d_6 (МС № 3 и № 4), системы ПВС/ТЭОС с добавкой воды (МС № 5) и без ее добавки (МС № 6).

Из сравнения фрагментов ЯМР-спектров ^1H для МС № 3 ПВС $_{0,4\%}$ /ДМСО- d_6 -99,60% и № 4 ПВС $_{0,14\%}$ /ДМСО- d_6 -99,86% (рисунки 3.8-1 и 3.8-2), где показаны сигналы ОН-протонов только от одной синдиотактической «tt» триады ПВС, хорошо видно, что повышение концентрации ПВС в ДМСО- d_6 от 0.0010 г до 0.0030 г приводит к заметному уширению линий дублетов этой триады в области 4.4–4.2 м.д. за счет снижения ее диффузионной подвижности. Здесь следует отметить, что при обработке сигналов всех представленных на рисунке 3.8 спектров для повышения разрешения спектральных линий использовались одинаковые параметры Лоренц-Гауссова преобразования сигнала свободной индукции ($\text{LB} = -4$ Гц, $\text{GB} = 2$ Гц), поэтому такая дополнительная обработка не влияет на соотношение интегральных интенсивностей дублетных сигналов ОН протонов.

Одновременно с уширением линий в образце МС № 3 с более высокой концентрацией ПВС происходит смещение всех дублетных сигналов в область высокого поля (т.е. экранирование этих ОН-протонов заметно повышается). Добавление же к раствору с промежуточной (0.0020 г) концентрацией ПВС 5-ти мкл ТЭОС (МС № 6 ПВС $_{0,28\%}$ /ТЭОС $_{0,65\%}$ /ДМСО- d_6 -99,07 %) дает обратный эффект деэкранирования – смещение в слабое поле по сравнению с ожидаемым для указанной концентрации ПВС значением. Наконец, добавление к такой системе 5-ти мкл дистиллированной воды (МС № 5 ПВС $_{0,28\%}$ /ТЭОС $_{0,65\%}$ /H $_2$ O $_{0,7\%}$ /ДМСО- d_6 -98,37 %) еще больше смещает эти дублетные сигналы в слабое поле. Эти наблюдения за поведением химических сдвигов в зависимости от состава и состояния реакционной смеси позволяют предполагать, что причиной является образование внутримолекулярных водородных связей, которые приводят к слабопольному сдвигу, пропорциональному ее энергии. Возможно, это указывает на начало процесса взаимодействия продукта гидролиза ТЭОС (силанолов) с ОН-группами ПВС.

Образцы МС № 5 и № 6 системы ПВС/ТЭОС позволяют дать количественную оценку их взаимодействия, поскольку они готовились и регистрировались на ЯМР-спектрометре в одно и то же время. Поэтому в данном случае кинетическим перераспределением интенсивностей сигналов метильных протонов в области 1.20–0.95 м.д. можно пренебречь. Тогда интегрирование триплетных сигналов этанола и промежуточного продукта R_1 по отношению к сильнопольному триплету сателлитного сигнала $^{13}\text{CH}_3$ принадлежащего ТЭОС дает возможность получения количественной оценки соотношения долей этанола и продукта первой стадии гидролиза R_1 в этих двух образцах. Наличие в образце МС № 5 дополнительной (5 мкл) воды приводит к

увеличению доли конечного продукта (этилового спирта) по сравнению с образцом МС №6: с 5.62 до 6.25 (т.е. на 11 %), а доли продукта R₁ с 7.42 до 7.75 (т.е. на 4.4 %).

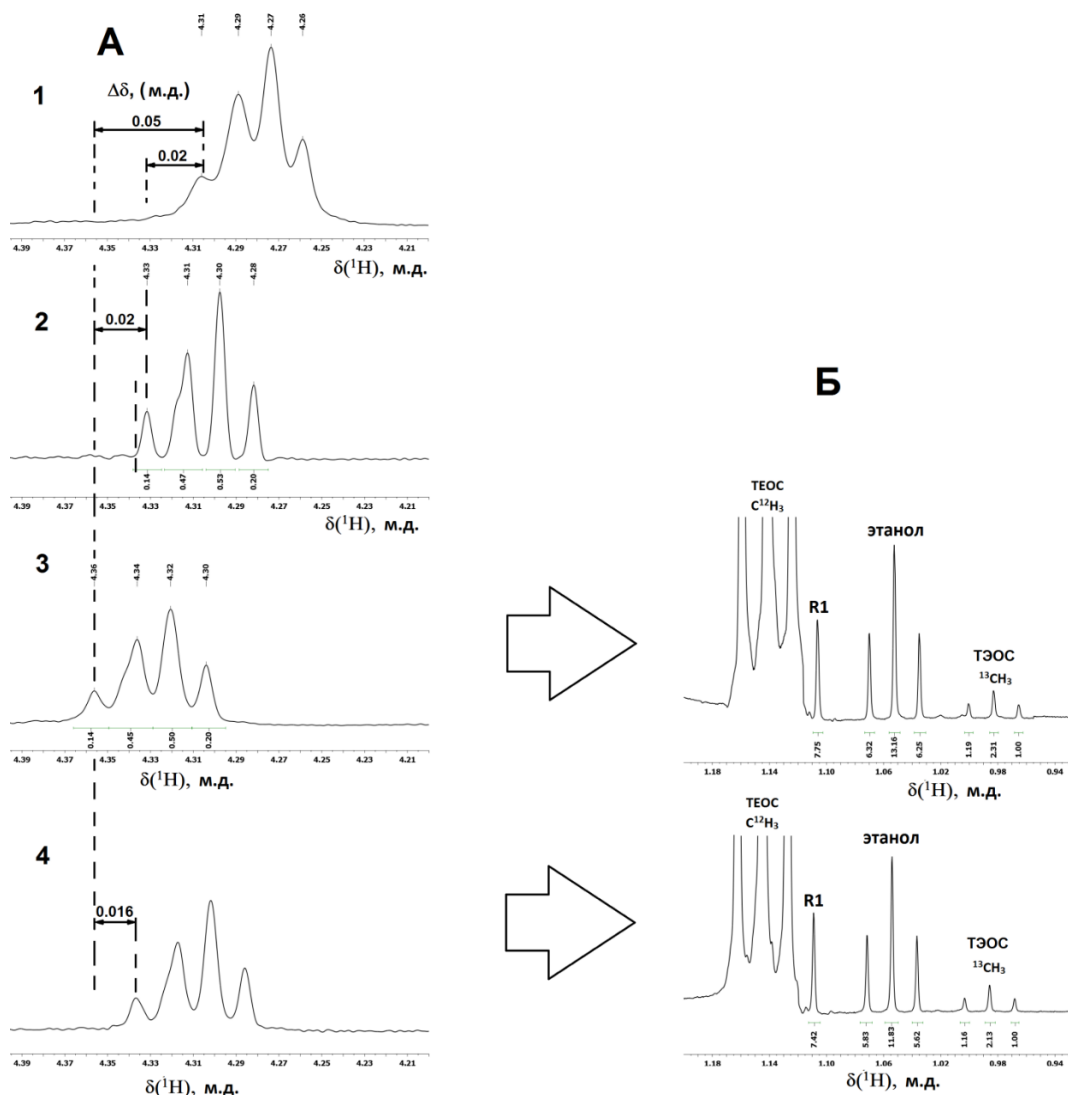


Рисунок 3.8 – Фрагменты спектров ЯМР ^1H МС №№: 3 (ПВС_{0,4} %) – 1, 4 (ПВС_{0,14} %) – 2, 5 (ПВС_{0,28} %/ТЭОС_{0,65} %/Н₂О_{0,7} %) – 3, и 6 (ПВС_{0,28} %/ТЭОС_{0,65} %) – 4. А) – область -ОН протонов синдиотактической триады ПВС; Б) – область протонов метильных групп.

Скорее всего силанолы взаимодействуют друг с другом и с ОН-группами ПВС с образованием взаимопроникающей «ПВС-силоксан» полимерной сетки, приводящий к увеличению молекулярной массы ПВС и к соответствующему уменьшению эффективной подвижности полимерной цепи. В протонном спектре МС ПВС/ТЭОС этот процесс 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 3.9 показано как изменяется во времени

спектральная структура и интенсивность ЯМР сигналов в области протонов метильных групп ПВС МС № 5.

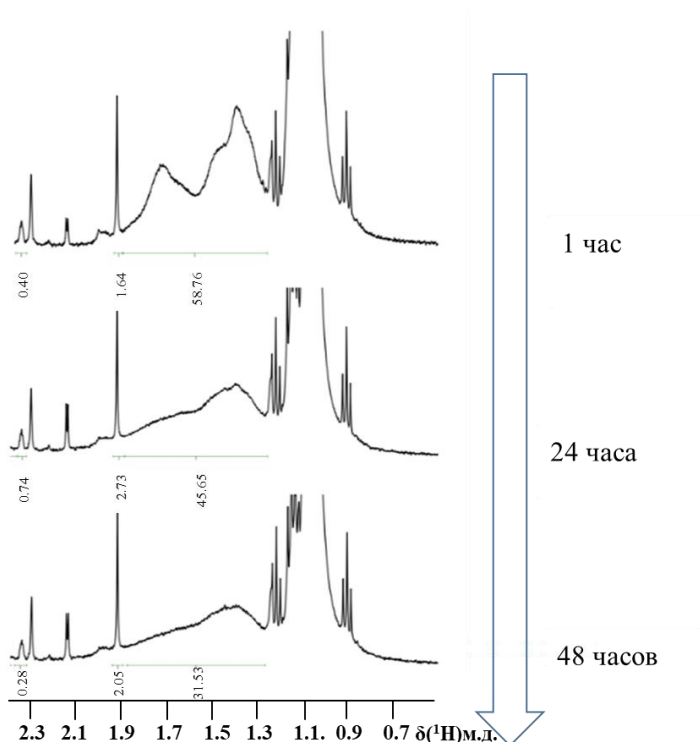


Рисунок 3.9 – Спектры ЯМР ^1H в области протонов метильных групп МС № 5 ПВС_{0,28%}/ТЭОС_{0,65 %}/H₂O_{0,7 %}, полученные через 1 час, 24 часа и 48 часов после приготовления образца. Стрелкой показано уменьшение интенсивности ЯМР-сигнала метильных групп

Таким образом, с помощью метода жидкофазной спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H показано, что при проведении от начала до конца многостадийного химического процесса получения гибридной мембраны **1-1** происходит постепенное снижение интенсивности сигналов протонов ОН-групп ПВС от одной стадии химического синтеза к другой – при добавлении в ПВС на первой стадии – АСК, на второй стадии – ФУР и на третьей стадии – ТЭОС, указывают на взаимодействие ОН-групп ПВС с его модификаторами – АСК, ФУР и ТЭОС. Вероятно, на 1 стадии синтеза большая часть АСК в виде сульфата аммония вступает в реакцию с ПВС. На 2 стадии синтеза появление двух разных наборов протонных сигналов фуранового кольца указывает на то, что не весь объем ФУР успевает прореагировать с ОН-группами ПВС, вероятно, этот процесс заканчивается на 3 стадии синтеза, т.к. в отвержденных мембранах сигналы от «свободного» ФУР не наблюдаются (подробно это будет описано ниже). Появление протонных сигналов этилового спирта при добавлении ТЭОС к реакционной смеси ПВС/АСК/ФУР, вероятно, указывают на взаимодействие ОН-групп ПВС с ТЭОС.

В модельной системе ТЭОС/ДМСО- d_6 ТЭОС взаимодействует с молекулами воды, содержащимися в незначительном количестве в коммерческом растворителе ДМСО- d_6 , с образованием этанола и промежуточного продукта гидролиза ТЭОС (силанолов). При добавлении определенного количества воды к ТЭОС, растворенному в 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 компонентов 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 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. Вероятно, в реальной системе все эти процессы идут значительно быстрее из-за присутствия кислотного катализатора – АСК.

Дальнейшее исследование гибридных мембран в отвержденном виде с различным соотношением функциональных компонентов АСК, ФУР и ТЭОС позволит определить их состав и точную структуру.

3.2. Состав, микро и мезоструктура полученных мембран

3.2.1. ЯМР-спектроскопия на ядрах ¹H отвержденных мембранных материалов

С целью изучения состава и структуры методом ЯМР-спектроскопии ¹H подготовленные образцы отвержденных мембранных материалов состава ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} и гибридных мембран Латинского квадрата 1 растворяли в ДМСО- d_6 .

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.

Анализ ЯМР-спектров показал, что спектральные характеристики мембран и их растворов (реакционная смесь при синтезе) практически не различаются, что свидетельствует о сохранении химической структуры полимерной матрицы после отверждения (рисунок 3.10).

Однако в отвержденных мембранах исчезают сигналы от «свободного» непрореагировавшего ФУР и в отвержденной мембране ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} (рисунок 3.10-1) наблюдается появление при 7.12 м.д. второго триплета (b) с константой 51 Гц, сдвинутого в слабое поле по отношению к основному триплету, который составляет около 4% от основной NH_4^+ -группы (a), присутствовавшей в спектре при 7.1 м.д. исходного АСК (рисунок 3.2-1). Кроме того, каждая компонента триплета (b) имеет сложную структуру, напоминающую триплет с константой около 1.5 Гц, что может указывать на «связанное» состояние NH_4^+ -группы с ПВС. Аналогичное спектральное представление могут также иметь три перекрывающиеся между собой триплетных сигнала с одинаковой константой 51 Гц и близкими (в пределах 0.01 м.д.) химическими сдвигами, (рисунок 3.2-2). При этом в спектре ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} второй триплет (b) сохраняется без изменений (рисунок 3.10-2).

При анализе спектра ЯМР ^1H гибридной мембраны **1-1** состава ПВС_{39%}/АСК_{12%}/ФУР_{40,5%}/ТЭОС_{8,4%}/2М НСl_{0,1%}. (рисунок 3.10-3) помимо уширения сигналов ОН-, СН- и СН₂-протонов, связанного с уменьшением сегментальной подвижности при сшивании мембраны [199], наблюдается появление еще одного триплетного сигнала (c) при 7.04 м.д. с характерной для протонов $^{14}\text{NH}_4^+$ -группы константой 51 Гц, имеющего значительно бóльшую (более чем в 2 раза) интенсивность, чем триплетный сигнал (b) при 7.12 м.д. Таким образом, в этом спектре наблюдается следующее соотношение между триплетами (a), (b) и (c): $P(a):P(b):P(c) = 81:6:13$, где $P(i)$ – приведенные населенности в %: $\sum P_i = 100\%$. Такое соотношение интенсивностей триплетов трех разных NH_4^+ -групп дает основание предположить, что появление триплета при 7.04 м.д. в условиях образования гибридной мембраны **1-1** связано с переходом (a) $\rightarrow$ (c), а связанное состояние (b) остается при этом практически неизменным (т.е. в пределах 4–6 % при точности интегрирования $\pm 2\%$). Следовательно, процесс образования связанных состояний (c) группы NH_4^+ , имеющих более сильнополюсный сдвиг по сравнению с исходной группой при 7.1 м.д., происходит при введении ТЭОС и, скорее всего, зависит от доли этого компонента и других условий получения такой мембраны (например, кислотность среды, температура). Это предположение нашло подтверждение при исследовании методом ЯМР ^1H гибридных мембран Латинского квадрата 1 с различным соотношением функциональных компонентов (АСК, ТЭОС и 2М водного раствора НСl, рисунок 3.11).

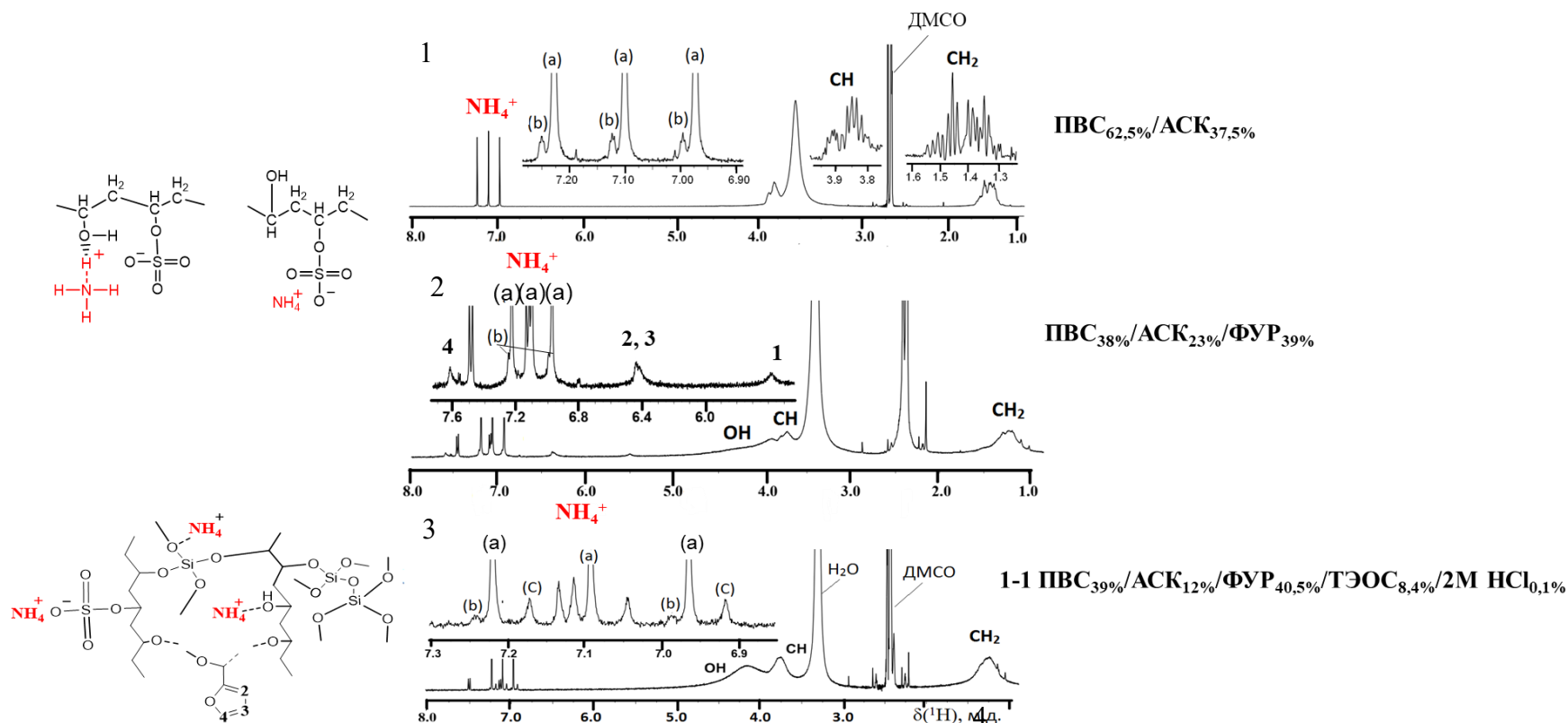


Рисунок 3.10 – Химическая структура и спектры ЯМР ^1H мембран на основе ПВХ: 1) ПВХ_{62,5%}/АСК_{37,5%}, 2) ПВХ_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%}, 3) 1-1 ПВХ_{39%}/АСК_{12%}/ФУР_{40,5%}/ТЭОС_{8,4%}/2М НСl_{0,1%}. Отдельные фрагменты спектров, представленные в виде вставок, получены с помощью различных процедур обработки исходных ЯМР-сигналов. В случае 1) указаны центральные компоненты двух триплетов (а) и (б), в случае 3) указаны пары неперекрывающихся внешних компонентов всех обнаруженных триплетов (а), (б) и (с), по которым проводилась количественная оценка их соотношения. В химической структуре показаны связанные с ПВХ и «свободные» формы NH_4^+

Стоит отметить, что на спектрах ЯМР ^1H гибридных мембран Латинский квадрат 1 наблюдается исчезновение сигналов протонов, относящихся к связанному ФУР, вероятно, из-за плохой растворимости гибридных мембран после их отверждения в ДМСО (рисунок 3.11). На спектрах мембран **1-4**, **1-8** и **1-9** видны сигналы от образовавшегося этилового спирта.

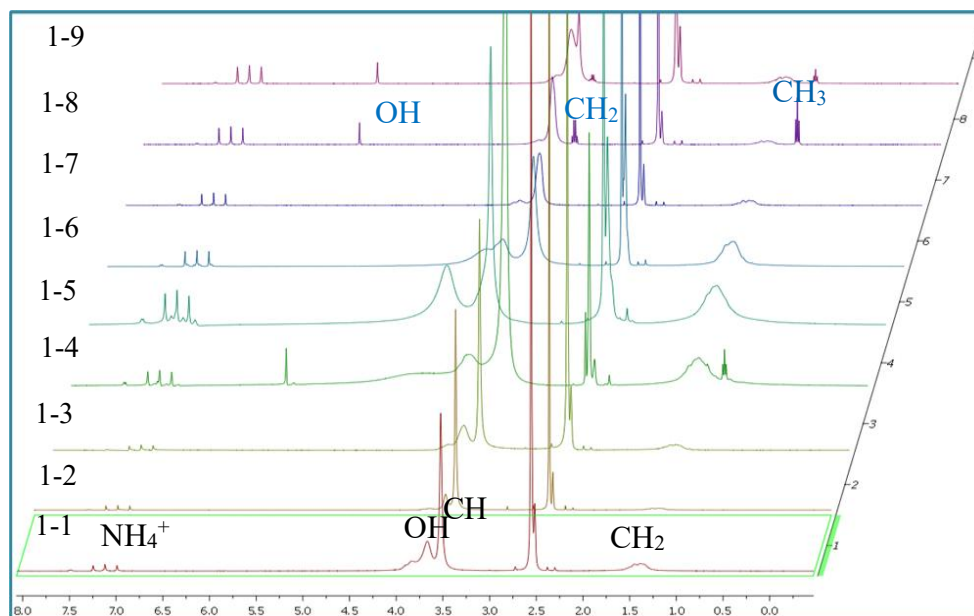


Рисунок 3.11 Спектры ЯМР ^1H отвержденных гибридных мембран:
а) группы Латинский квадрат 1 с **1-1** по **1-9**

Наличие остаточных среднеинтенсивных сигналов от ОН-групп ПВС мембран **1-1–1-6**, в отличие от мембран **1-7–1-9** с низкой интенсивностью этих сигналов, вероятно, связано с количеством вводимой АСК: чем больше кислоты введено в мембранный материал, тем ниже интенсивность

сигналов от ОН-групп.

У мембран **1-4**, **1-5** и **1-6**, также как и у мембраны **1-1**, в области от 6.90 до 7.30 м.д. было обнаружено появление дополнительных (т.е. кроме исходного (а)) триплетов NH_4^+ групп, которые смещены в сильное поле по отношению к основному триплету (а) и имеют по отношению к нему более низкую (примерно в 2 – 3 раза) интенсивность и бóльшую (примерно в 2 – 3 раза) ширину линий, величины которых зависят от условий образования мембран. Все это может соответствовать двум или нескольким связанным формам ионов аммония и давать дополнительную информацию о происхождении этих триплетов.

Полученные данные методом ЯМР-спектроскопии о составе и структуре мембранных материалов были дополнены и подтверждены с помощью ИК-спектроскопии, позволяющей идентифицировать функциональные группы и отслеживать их превращения в ходе модификации ПВС.

3.2.2 ИК-спектры полученных мембран

Взаимодействие ОН-групп ПВС с модификаторами подтверждается и ИК-спектроскопией. На рисунке 3.12 представлены для сравнительного анализа ИК-спектры мембран ПВС_{100%}, ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%}, ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} и гибридных мембран **1-6**, **1-9**, а также **2-6** и **2-9**. На ИК-спектре ПВС присутствуют характеристические полосы поглощения колебания связей функциональных групп и углеродной цепи ПВС: широкая полоса в области от 3500–3200 см⁻¹ (валентные колебания ν(ОН)-групп); в области 2930–2800 см⁻¹ (валентные колебания связи С–Н в –СН₂ – асимметричные ~2940 см⁻¹ и симметричные ~2910 см⁻¹ и –СН – при 2840 см⁻¹); 1660 см⁻¹ (растяжение связи О–С–О, образовавшейся в результате сшивания цепей полимера друг с другом по ОН-группам); деформационные колебания связи –СН₂ наблюдаются при 1420 см⁻¹, а также при 916 и 850 см⁻¹, по которым согласно [55] можно судить о соотношении синдио- и изотактических последовательностей в ПВС; деформационные колебания в –СН ~ 1230 см⁻¹; для вторичных спиртов, к которым относится ПВС, характерно колебания связей С–О–Н в области 1370–1320 см⁻¹; сложная широкая полоса поглощения в области 1180–930 см⁻¹ с максимумом при 1094 см⁻¹ – валентные колебания связи С–О в группе СОН полимера [200]. При кристаллизации ПВС на высокочастотном крыле этой широкой полосы появляется узкая полоса с максимумом при 1144 см⁻¹, интенсивность которой растет с увеличением содержания кристаллической фазы в структуре полимера [201, 202]. Скорее всего, модификация ПВС будет уменьшать его кристалличность, и эта полоса поглощения не будет наблюдаться в ИК-спектрах негибридных и гибридных мембран. Валентные колебания С–С связи наблюдаются в области 1085–916 см⁻¹. Деформационные колебания ОН группы при 630–610 см⁻¹ [203].

В ИК-спектрах мембранного материала, на основе модифицированного ПВС появляются новые полосы поглощения. Так, мембранный материал ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} демонстрирует типичные полосы поглощения, характерные для кремнеземсодержащего продукта: полоса в диапазоне от 1100 до 1000 см⁻¹ соответствует асимметричному растяжению Si–O–Si (что указывает на формирование силоксановой сетки), полоса при 800–780 см⁻¹ ее симметричному аналогу [204]. Кроме того, полоса поглощения при 1010–950 см⁻¹ соответствует растяжению связи Si–ОН (силанольные группы, указывающие на то, что гидролиз ТЭОС был не завершен). Для гибридной мембраны ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} изменение интенсивности полосы поглощения колебания связи С–О (1100–1000 см⁻¹), возможно, связано с взаимодействием Si–ОН с ОН-ПВС с образованием связей Si–O–C [204]. Появление такой полосы поглощения в ИК-спектре гибридной мембраны указывает на новую связь, созданную между ПВС и силанольными группами гидролизованного ТЭОС. В работах [203, 204] было доказано, что ОН-группы ПВС могут реагировать с силанольными группами вовремя золь-гель процесса и приводить к

образованию связи Si–O–C. Эта новообразованная связь сшивает полимерную цепь ПВС и, следовательно, значительно снижает его кристалличность и растворимость в воде.

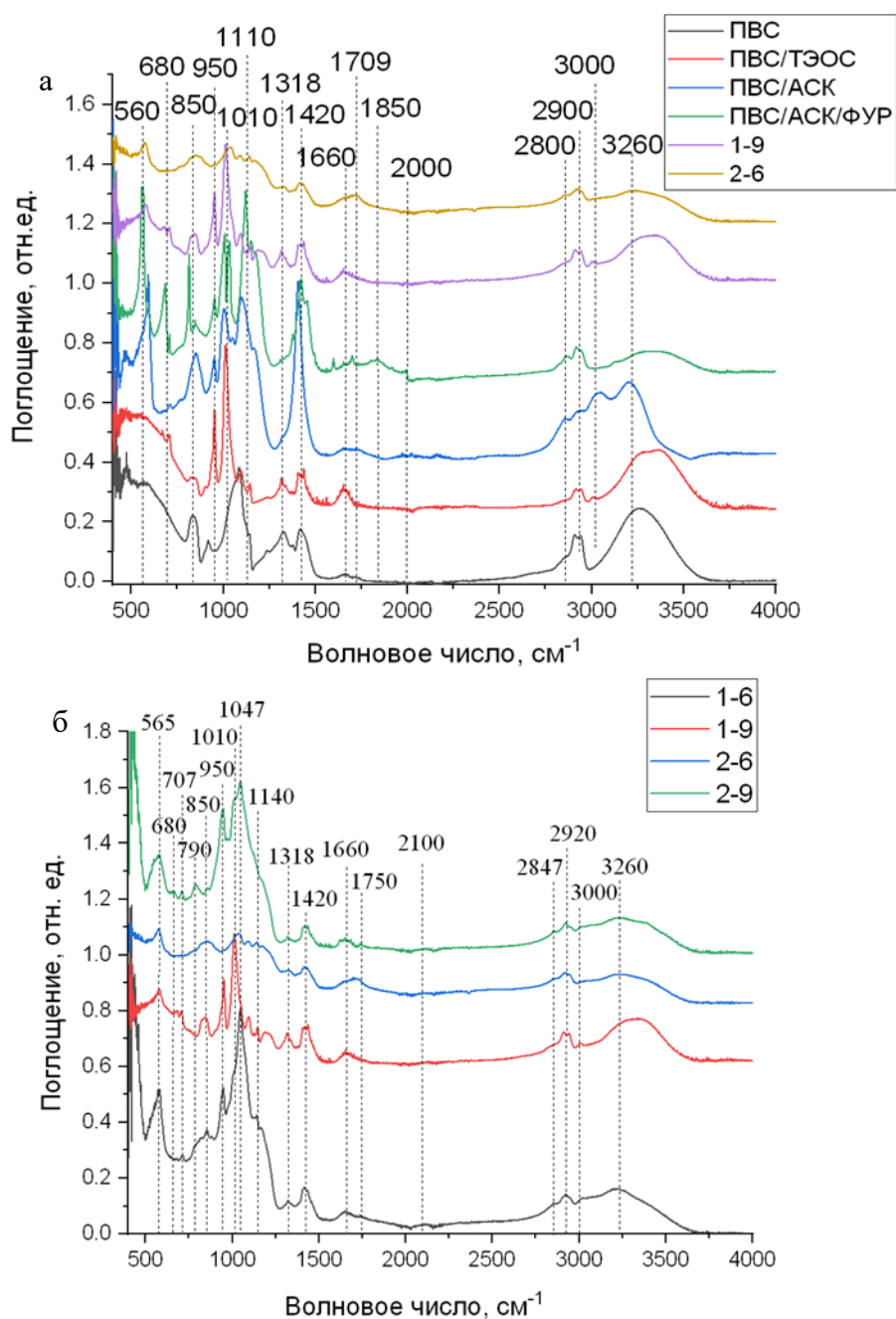


Рисунок 3.12 – ИК-спектры с приставкой НПВО следующих ПВС-мембран: а) ПВС_{100%}, ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%}, ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} и гибридных мембран **1-9** ПВС_{33%}/АСК_{27%}/ФУР_{35%}/ТЭОС_{4,6%}/2М НСl_{0,4%}, **2-6** ПВС_{27%}/АСК_{22%}/ФУР_{47%}/ТЭОС_{4%} б) **1-6** ПВС_{36%}/АСК_{21,9%}/ФУР_{37%}/ТЭОС_{5%}/2М НСl_{0,1%}, **2-9** ПВС_{23%}/АСК_{18%}/ФУР_{53%}/ТЭОС_{6%}

Для мембраны ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} характерно исчезновение полосы поглощения в области 3530 см⁻¹, и появление широкой, структурированной полосы с максимумом 3225 см⁻¹. Это указывает на взаимодействие ОН-групп ПВС с аминосульфоновой кислотой. В результате

появляется характеристическое колебание связи S=O сульфатной группы ($-\text{O}-\text{SO}_3^-$) в области 1200–980 и 1400–1350 см^{-1} и Суглеродный скелет $-\text{O}-\text{SO}_3^-$ в области 1185–1165 см^{-1} . Полосы в области 1430–1390 и 3300–2800 см^{-1} соответствуют деформационным и валентным колебаниям связи N–H иона аммония [205]. Колебания связи S–N в аминосульфоновой кислоте (и ее производных) обычно демонстрирует характеристические полосы поглощения в области 800–680 см^{-1} . Деформационные колебания связи N–H в солях аминов (NH_3^+) проявляются при 2500–2000 см^{-1} . Деформационные колебания связей в SO_3 или NH_2 , вероятно, соответствуют полосе поглощения при 560 см^{-1} . Наблюдение в ИК-спектрах перечисленных выше полос поглощения, скорее всего, указывает на наличие в составе мембранного материала остатка АСК (или ее производной), не вступившей в реакцию с ПВС.

В ИК-спектрах гибридных мембран **1-6** (ПВС_{36%}/АСК_{21,9%}/ФУР_{37%}/ТЭОС_{5%}/2М НСl_{0,1%}), **1-9** (ПВС_{33%}/АСК_{27%}/ФУР_{35%}/ТЭОС_{4,6%}/2М НСl_{0,4%}), **2-6** (ПВС_{27%}/АСК_{22%}/ФУР_{47%}/ТЭОС_{4%}) и **2-9** (ПВС_{23%}/АСК_{18%}/ФУР_{53%}/ТЭОС_{6%}) (рисунок 3.12б) помимо вышеперечисленных полос поглощения колебаний связей ПВС, АСК, гидролизованного ТЭОС и продуктов их взаимодействия наблюдаются характеристические полосы поглощения колебания связей ароматического кольца ФУР, такие же как и в ИК-спектре ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%}, – колебания фуранового кольца: полосы поглощения около 1570 см^{-1} и 1480 см^{-1} (валентные колебания кольца) и при 800–750 см^{-1} (деформационные колебания кольца) [206]. Ацетальный мостик/валентные колебания C–O–C: в диапазоне 1200–1000 см^{-1} (1130–1080 см^{-1}) заметная полоса, указывающая на образование эфирных (ацетальных) связей между ФУР и основной цепью ПВС. Валентные колебания C–H алкильной группы: слабые и умеренные полосы поглощения около 2940–2900 см^{-1} .

Интенсивность широкой полосы поглощения при 3500–3200 см^{-1} (валентные колебания O–H группы) гибридных мембран **2-6** и **2-9** значительно меньше, чем интенсивность аналогичной полосы поглощения гибридных мембран **1-6** и **1-9**, что, вероятно, указывает на большее расходование гидроксильных групп ПВС мембран **2-6** и **2-9** на процесс сшивания, т.к. в их составе количество сшивающего агента ФУР > чем мембранах **1-6** и **1-9**. Следует отметить, что наибольшее количество ФУР и ТЭОС в своем составе имеет мембрана **2-9**, поэтому на её ИК-спектре наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения колебания ФУР-кольца (при 1200–1000 см^{-1}) и Si–O–C/Si–OH при 1010 – 950 см^{-1} , соответственно.

Итогом анализа ЯМР и ИК-спектров является представленная на рисунок 3.13 предположительная схема суммарной химической реакции образования органо-неорганической основы гибридных катионообменных мембран на основе модифицированного ПВС.

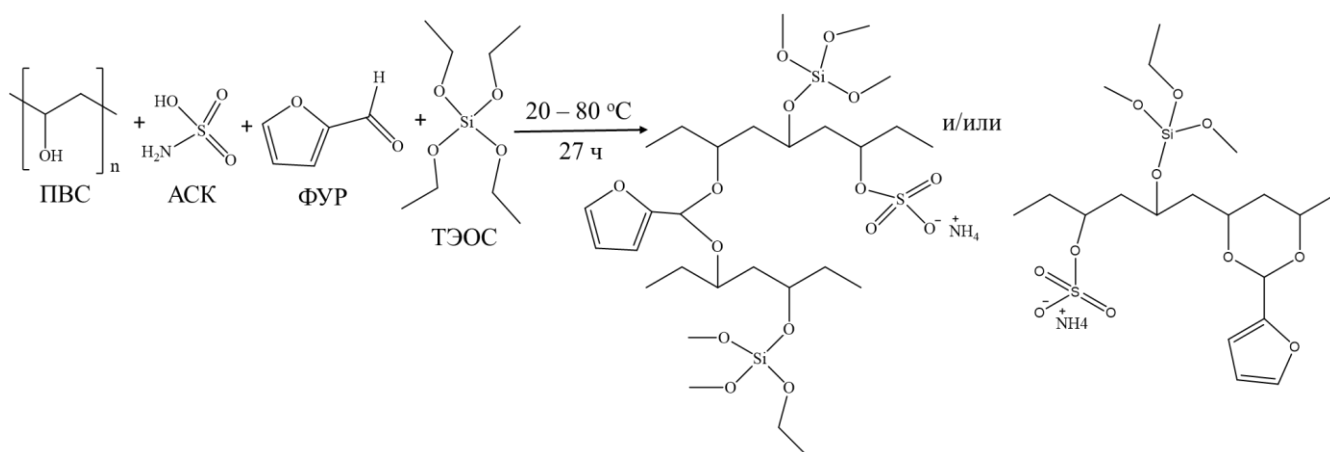


Рисунок 3.13 – Схема суммарной химической реакции образования гибридных катионообменных мембран на основе модифицированного ПВС.

Результаты спектроскопических методов (ЯМР и ИК) позволили охарактеризовать молекулярную структуру и функциональные группы в составе мембран. Для оценки кристалличности и фазового состава был применён рентгенофазовый анализ, чувствительный к дифракции на упорядоченных областях и позволяющий выявить формирование кристаллических фаз при модификации. Поскольку эти структурные параметры существенно влияют на эксплуатационные характеристики мембран, РФА использовали для установления взаимосвязи между структурными особенностями материала и его функциональными свойствами – в частности, протонной проводимостью и степенью набухания.

3.2.3 Рентгенофазовый анализ мембран

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных мембран позволил качественно оценить их состав. На рисунке 3.14 приведены рентгенограммы чистого ПВС_{100%} и модифицированного различными добавками. Из данного рисунка видно, что во всех случаях сохраняются два характерных рефлекса ПВС при $2\theta \approx 20^\circ$ и $2\theta \approx 42^\circ$, указывающие на наличие кристаллической фазы в структуре полимера, обусловленной периодичностью расположения гидроксильных групп в его боковой цепи. Эта фаза имеет пространственную группу $P2_1/m$ (моноклинная сингония) с параметрами решётки $a = 7.81 \text{ \AA}$, $b = 2.52 \text{ \AA}$, $c = 5.51 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ 42''$ [60]. Поскольку второй пик выражен слабо и практически не может быть подвергнут анализу, здесь и далее будет рассматриваться только первый.

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 3.14б). Они не идентифицируются ни как принадлежащие чистой АСК [207], ни как её возможным производным, таким, как сульфат [208], гидросульфат [209] или сульфамат [210] аммония. Вместе с тем, в работе [211] приводятся дифрактограммы ПВС, допированного сульфатом аммония, где наблюдаются сходные рефлексy. Аналогичный спектр продемонстрирован в работе [212], где исследованы образцы, как утверждают авторы, чистого сульфата аммония, синтезированного различными способами. Следует отметить, что структура этого соединения весьма хорошо изучена различными дифракционными методами, начиная с 1920-х годов, эти работы хорошо согласуются друг с другом, но не согласуются с результатами работы [212].

В работе [213] было показано, что кластеры, образующиеся при растворении сульфамата аммония в воде, вносят существенные изменения в распределение интенсивностей рентгеновского дифракционного спектра, что опять же приводит к результатам, весьма сходным с нашими. Можно предположить, что нами наблюдаются брэгговские отражения от кластеров сульфата и сульфамата аммония, полученных в ходе взаимодействия АСК с растворителем (ДМСО) и остаточной АСК с образовавшейся солью аммония, соответственно.

На рисунке 3.14в представлены типичные примеры дифракционных спектров мембран, относящихся к группе Латинский квадрат 1. Видно, что, за исключением мембраны **1-1**, содержащей большее количество ТЭОС и самое минимально количество АСК из всех представленных гибридных мембран, в области малых углов наблюдаются пики, характерные для ПВС, модифицированного АСК. В области больших углов (то есть, малых межплоскостных расстояний) они отсутствуют. Следует отметить, что пик в случае образца **1-1** заметно уширен и асимметричен, что указывает на существенное уменьшение кристалличности модифицированного такими допантами ПВС вследствие их взаимодействия с гидроксильными группами.

Такая же картина наблюдается и для группы Латинский квадрат 2 (рисунок 3.14г): 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.

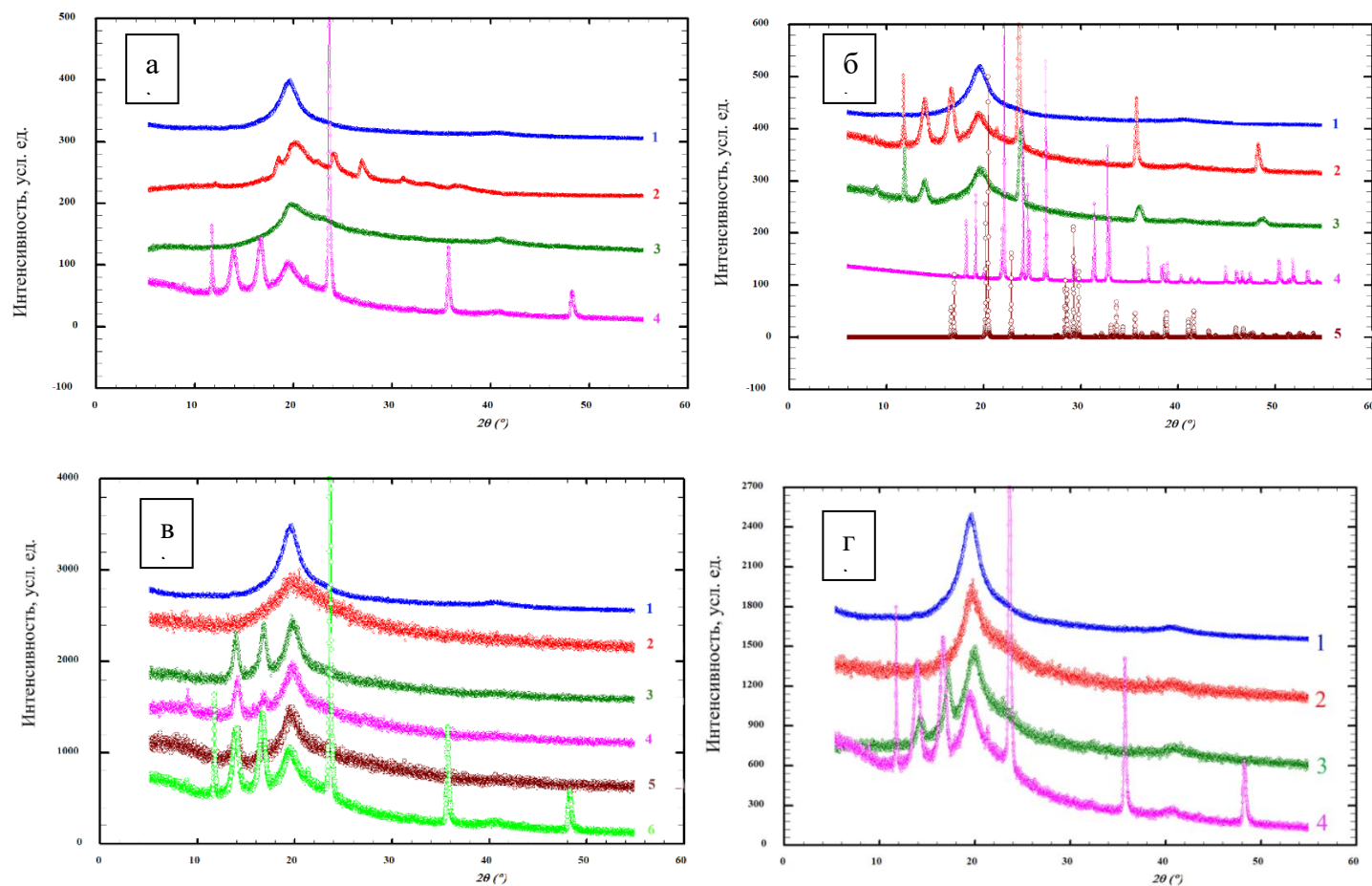


Рисунок 3.14 – Рентгенограммы мембран: **а)** ПВС_{100%} (1), ПВС_{49%}/ФУР_{51%} (2), ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} (3) и ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} (4); **б)** ПВС_{100%} (1), ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} (2), ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} (3), кристаллической АСК (4) и спектра кристаллического сульфата аммония (5), визуализированного программой VESTA [214] по данным работы [208]; **в)** ПВС_{100%} (1), относящихся к группе Латинский квадрат 1: **1-1** ПВС_{39%}/АСК_{12%}/ФУР_{40,5%}/ТЭОС_{8,4%}/2М НСl_{0,1%} (2), **1-3** ПВС_{40%}/АСК_{12%}/ФУР_{42%}/ТЭОС_{5,3%}/2М НСl_{0,7%} (3), **1-6** ПВС_{36%}/АСК_{21,9%}/ФУР_{37%}/ТЭОС_{5%}/2М НСl_{0,1%} (4), **1-8** ПВС_{34%}/АСК_{27%}/ФУР_{36%}/ТЭОС_{2,9%}/2М НСl_{0,1%} (5), ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} (6); **г)** ПВС_{100%} (1), относящихся к группе Латинский квадрат 2: **2-7** ПВС_{25%}/АСК_{7%}/ ФУР_{57%}/ТЭОС_{11%} (2), **2-5** ПВС_{26%}/АСК_{16%}/ ФУР_{46%}/ТЭОС_{12%} (3), и ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} (4)

Таким образом, все модификаторы влияют на степень кристалличности материала 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 происходит образование кластеров сульфата и сульфамата аммония.

Морфологические особенности мембран оказывают существенное влияние на их эксплуатационные характеристики: степень набухания, протонную проводимость и механическую прочность. В связи с этим для установления взаимосвязи между микроструктурой (распределение фаз, однородность) и функциональными параметрами был проведён анализ методом СЭМ.

3.2.4 Морфология поверхности мембран

Визуальный осмотр полученных мембран выявил преимущественно их полупрозрачную природу. Нами было обнаружено, что их прозрачность уменьшается с ростом содержания в них ФУР.

Оценка морфологии поверхности и элементного состава полученных мембран на основе ПВС была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), рисунок 3.15 и таблица 3.1.

Как видно на рисунке 3.15(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.

Немодифицированный ПВС имеет сравнительно однородную структуру, с небольшими включениями, однако наиболее однородную, структурированную и гладкую поверхность среди негибридных мембран имеет мембрана на основе ПВС, цепи которого сшиты ФУР – ПВС_{49%}/ФУР_{51%} (рисунок 3.15А), что указывает на образование гомогенной и упорядоченной структуры мембранного материала.

Катионообменная мембрана ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, а также мембрана ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} имеют неоднородные и бугристые поверхности (рисунок 3.15А).

Необходимо отметить, что микроструктура поверхности мембраны ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} иерархически организована, более плотная и не такая рыхлая, как у мембраны ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, т.к. при синтезе её мембранного материала 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 – малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и более подробно описано ниже в соответствующей части диссертационной работы.

Наличие агломератов, а также рыхлости микроструктуры поверхности мембран, указывает на их невысокие механические свойства в воде: такие мембраны будут сильно набухать в ней.

Катионообменная мембрана ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} имеет более равномерную поверхность, чем мембраны ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} и ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%}, благодаря сшивающему агенту – ФУР. Пластинчатые структуры на её поверхности, вероятно, в том числе образованы остатками АСК (не вступившей в реакцию с ОН-группами ПВС) и/или её производными.

Однородность поверхности гибридных катионообменных мембран Латинского квадрата 1 увеличивается с уменьшением содержания в них АСК и ТЭОС и повышением ФУР, в следующем ряду: **1-9** ПВС_{33%}/АСК_{27%}/ФУР_{35%}/ТЭОС_{4,6%}/2М НСl_{0,4%} < **1-6** ПВС_{36%}/АСК_{21,9%}/ФУР_{37%}/ТЭОС_{5%}/2М НСl_{0,1%} < **1-2** ПВС_{41%}/АСК_{12,5%}/ФУР_{43%}/ТЭОС_{3%}/2М НСl_{0,5%} (рисунок 3.15Б). 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.

Наиболее однородную поверхность среди представленных мембран Латинского квадрата 2 имеют мембраны **2-6** ПВС_{27%}/АСК_{22%}/ФУР_{47%}/ТЭОС_{4%} и **2-7** ПВС_{25%}/АСК_{7%}/ФУР_{57%}/ТЭОС_{11%}, содержащие в своем составе достаточно высокое количество ФУР (рисунок 3.15В). При этом наличие в составе мембраны **2-7** меньшего количества АСК, по сравнению с составом мембраны **2-6**, способствует образованию поверхности гибридного материала без различных объемных включений. Помимо этого, наличие в ее составе большего содержания ТЭОС способствует образованию плотной и даже структурированной поверхности.

Образование заметных агломератов пластинчатого и глобулярного вида на поверхности гибридных мембран **2-2**, **2-6** и **2-9**, со сравнительно большим содержанием АСК в их составе, может быть связана с остатками АСК (или ее производных), не вступивших в реакцию с ОН-группами ПВС.

Более однородная микроструктура поверхности гибридных мембран Латинского квадрата 2 по сравнению с таковыми мембранами Латинского квадрата 1, негибридными мембранами и мембраной ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} будет способствовать повышению их механических свойств в воде, такие мембраны должны меньше набухать в воде и быть более эластичными.

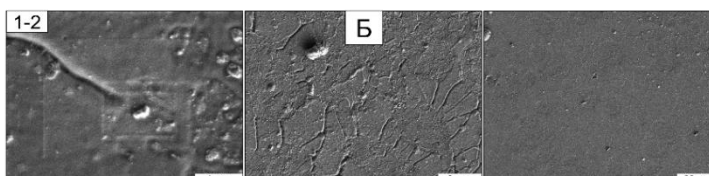


Рисунок 3.15 – СЭМ-изображения ПВС-мембран с бар линией 2 и 20 мкм: А) ПВС_{100%}, ПВС_{49%}/ФУР_{51%}, ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} (бар линии 1 и 9 мкм), ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%}, с бар линией 1, 9 и 30 мкм: Б) мембраны Латинского квадрата 1: **1-2** ПВС_{41%}/АСК_{12,5%}/ФУР_{43%}/ТЭОС_{3%}/2М НСl_{0,5%}, **1-6** ПВС_{36%}/АСК_{21,9%}/ФУР_{37%}/ТЭОС_{5%}/2М НСl_{0,1%}, и **1-9** ПВС_{33%}/АСК_{27%}/ФУР_{35%}/ТЭОС_{4,6%}/2М НСl_{0,4%}, В) мембраны Латинского квадрата 2: **2-2** ПВС_{34%}/АСК_{21%}/ФУР_{36%}/ТЭОС_{9%}, **2-6** ПВС_{27%}/АСК_{22%}/ФУР_{47%}/ТЭОС_{4%}, **2-7** ПВС_{25%}/АСК_{7%}/ФУР_{57%}/ТЭОС_{11%}, **2-9** ПВС_{23%}/АСК_{18%}/ФУР_{53%}/ТЭОС_{6%}

Методом СЭМ–ЭДС получены результаты исследования элементного состава катионообменных гибридных мембран **1-2**, **1-9**, **2-2**, **2-6**, **2-9** в сравнении с рассчитанными значениями (таблица 3.1). В таблице приведены средние арифметические значения содержания элементов (S и Si) по всем 30 точкам с 2-х участков площадных спектров СЭМ-ЭДС для каждой

мембраны. Поскольку азот – легкий элемент, его присутствие детектируется плохо, автоматический элементный анализ его часто «не находит». Содержание углерода может заметно отличаться от теоретического, поскольку для закрепления образцов используется углеродный скотч. Кроме того, образцы сильно заряжались при съемке, что также вносит значительные погрешности в количественный элементный анализ. В целом, легкие элементы (азот (N), углерод (C), кислород (O)) данным методом определяются с большой погрешностью, поэтому корректно оценивать соотношение других, более тяжелых элементов. В нашем случае можно оценить соотношение S и Si.

Таблица 3.1 – Элементный состав катионообменных гибридных мембраны 1-2, 1-9, 2-2, 2-6, 2-9

Статистика	Содержание элементов (атом.%)		Соотношение S : Si
	S	Si	
1-2 ПВС _{41%} /АСК _{12,5%} /ФУР _{43%} /ТЭОС _{3%} /2М НСl _{0,5%} ,			
Полученные значения	5.42	0.6	9 : 1
Стандартное отклонение	0.46	0.02	
Рассчитанные значения	1.0	0.10	10 : 1
1-9 ПВС _{33%} /АСК _{27%} /ФУР _{35%} /ТЭОС _{4,7%} /2М НСl _{0,3%}			
Полученные значения	9.96	0.9	11 : 1
Стандартное отклонение	1.6	0.02	
Рассчитанные значения	2.25	0.18	12.5 : 1
2-2 ПВС _{34%} /АСК _{21%} /ФУР _{36%} /ТЭОС _{9%}			
Полученные значения	3.12	0.84	4 : 1
Стандартное отклонение	0.01	0.01	
Рассчитанные значения	1.66	0.36	5 : 1
2-6 ПВС _{27%} /АСК _{22%} /ФУР _{47%} /ТЭОС _{4%}			
Полученные значения	4.31	0.41	10.5 : 1
Стандартное отклонение	0.05	0.00	
Рассчитанные значения	1.85	0.15	12 : 1
2-9 ПВС _{23%} /АСК _{18%} /ФУР _{53%} /ТЭОС _{6%}			
Полученные значения	3.84	0.70	5.5 : 1
Стандартное отклонение	0.10	0.01	
Рассчитанные значения	1.54	0.25	6 : 1

Сравнение расчетных и экспериментальных данных СЭМ-ЭДС показывает (таблица 3.1), что соотношение S/Si на поверхности мембран несколько выше ожидаемого, что может свидетельствовать о небольшом обогащении поверхности мембран модификаторами (АСК и ТЭОС). Такое явление характерно для гибридных материалов, где гидрофильные добавки могут мигрировать к поверхности при сушке [215]. При этом, рассчитанные и полученные значения по соотношению S/Si коррелируют друг с другом, а наблюдаемое расхождение не превышает погрешности ЭДС-анализа для лёгких элементов (S, Si).

Для детализации наноструктуры на уровне нанометров был применён метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Такой многоуровневый подход (от химического состава к

надмолекулярной организации) обеспечивает полное описание структурных особенностей мембран и их связи с функциональными характеристиками.

3.2.5 Надатомная структура (мезоструктура) мембран

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 3.16 в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости интенсивности $I_s(q)$ МУРР для образцов исходного ПВС, термообработанного ПВС¹⁴, а также ПВС модифицированного АСК и ФУР, соответственно. Вид зависимостей $I_s(q)$ для исходного (рисунок 3.16а, кривая 1) и термообработанного ПВС (рисунок 3.16а, кривая 2) типичен для рассеяния на двухфазных полимерных материалах [216–218], состоящих из кристаллической и аморфной составляющей. Наши оценки плотностей длин рассеяния для кристаллической и аморфной фаз, проведенные с учетом их плотности ($\rho_c=1.35$ и $\rho_a=1.26$ г·см⁻³), привели к значениям $\rho_c^* = 12.53 \cdot 10^{10}$ см⁻² и $\rho_a^* = 11.69 \cdot 10^{10}$ см⁻². С учетом данных об объемных долях кристаллической (φ_c) и аморфной (φ_a) фаз, из этих параметров можно получить оценку величины контраста, которая для исходного полимера ПВС составила $\langle \rho^2 \rangle = (\rho_c^* - \rho_a^*)^2 \cdot \varphi_c \cdot \varphi_a \approx 0.15 \cdot 10^{20}$ см⁻⁴.

Наличие на зависимостях интенсивности рассеяния $I_s(q)$ выраженного широкого пика с максимумом при $q_{\max} \sim 0.063 \div 0.066$ Å⁻¹ свидетельствует о присутствии как в исходном, так и термообработанном ПВС структурных корреляций между рассеивающими неоднородностями по типу ближнего порядка с расстоянием между центрами неоднородностей (длина структурных корреляций) $L = 2\pi/q_{\max} \approx 95 \div 100$ Å. Отметим, что подобный широкий пик ранее регистрировали при анализе структуры ПВС методом малоуглового рассеяния и связывали его с упорядочением ламелярных стопок (кристаллических доменов) полимерных цепей [107, 219, 220]. Такие кристаллические домены образованы гидроксильными группами цепей ПВС, которые связаны друг с другом водородными связями, что приводит к более регулярной упаковке цепей полимера в кристаллитах.

¹³ Специально для МУРР анализа была приготовлена пленка термообработанного ПВС, путем выдержки пленки ПВС в сушильном шкафу при температуре 90°C и атмосферном давлении в течение 2 часов.

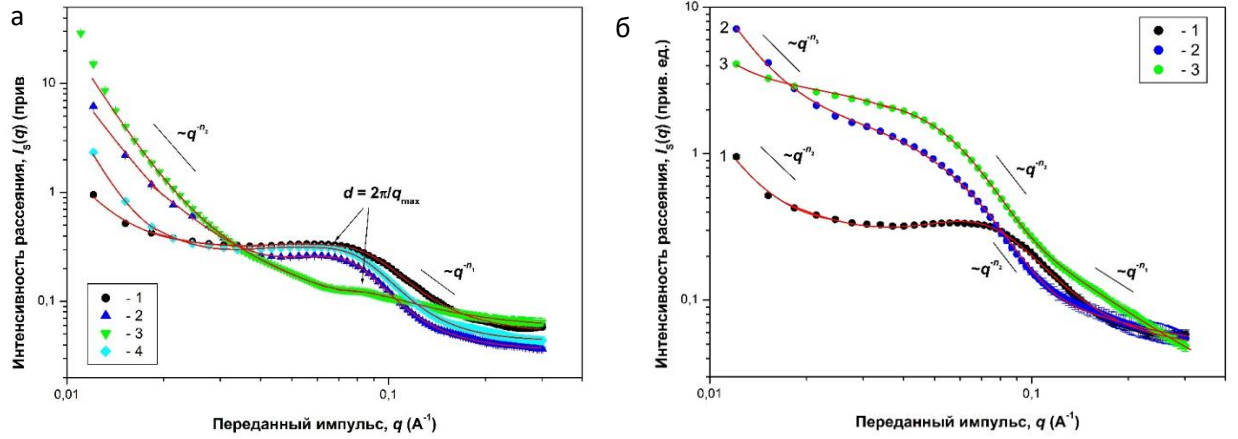


Рисунок 3.16 – Зависимости интенсивности $I_s(q)$ МУРР от переданного импульса q для образцов: а) ПВС_{100%} (1), термообработанного ПВС (2), ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} (3) и ПВС_{49%}/ФУР_{51%} (4); б) исходного ПВС_{100%} (1), ТЭОС (2) и ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} (3). Сплошные линии – результат описания экспериментальных данных с использованием формулам (9) (10).

В области малых переданных импульсов ($q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$) зависимость $I_s(q)$ для исходного и термообработанного ПВС подчиняется степенному закону q^{-n_2} значениями показателя $n_2 > 4$, что соответствует рассеянию на объектах, обладающих так называемой диффузной поверхностью, для которых $n = 4 + 2\beta > 4$, где $0 \leq \beta \leq 1$ – показатель степени, характеризующий закон изменения ядерной плотности ρ в поверхностном слое неоднородностей [221]. Если предположить, что неоднородности обладают гладкой поверхностью, в таком случае ядерная плотность ρ будет зависеть лишь от расстояния x от точки на поверхности. Таким образом, ядерная плотность $\rho(x)$ может быть представлена в виде:

$$\begin{cases} \rho(x) = 0, & x < 0 \\ \rho(x) = \rho_0(x/\alpha)^\beta, & 0 \leq x \leq \alpha \\ \rho(x) = \rho_0, & x \geq \alpha. \end{cases} \quad (8)$$

где α – толщина диффузного слоя, в котором ядерная плотность ρ возрастает от 0 до ρ_0 . Появление такого слоя наблюдается для пористых систем (ксерогели, нанопорошки, аэрогели) [221, 222], в том числе, после высокотемпературной обработки [223].

Поскольку исходный полимер предположительно не содержит открытых или закрытых пор, то данные неоднородности следует интерпретировать как кристаллическую и аморфную фазы с диффузным слоем между ними. Отсутствие отклонения от степенной зависимости q^{-n_2} в области малых q (отсутствие выхода на режим Гинье) указывает на то, что характерный размер R_{c2} таких рассеивающих неоднородностей превышает величину $R_{\max} \approx 3.5/q_{\min}$ [224], которая может быть определена при данном разрешении прибора. В нашем случае $q_{\min} = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ и, следовательно, $R_{c2} > R_{\max} \approx 350 \text{ \AA}$.

Рассеяние для образцов ПВС, модифицированных ФУР и АСК, качественно соответствует рассеянию для исходного и термообработанного ПВС (рисунок 3.16а). На соответствующих зависимостях $I_s(q)$ также наблюдается широкий пик. Однако, его положение для ПВС, модифицированного ФУР (кривая 4 на рисунке 3.16а), слегка смещено 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, при модификации исходного ПВС с использованием АСК данный пик (кривая 3 на рисунке 3.16а) становится слабовыраженным и существенно смещенным в область больших переданных импульсов (до $q_{\max} \sim 0.085 \text{ \AA}^{-1}$), что явно свидетельствует об существенном уменьшении длины структурных корреляций L до $\approx 75 \text{ \AA}$ и, по-видимому, обусловлено частичным разрушением кристаллической фазы в ПВС в процессе сульфатирования. В области малых q , как и для исходного ПВС, зависимости $I_s(q)$ для модифицированных образцов подчиняются степенному закону q^{-n_2} со значениями показателя степени $n_2 > 4$, что также указывает на диффузную границу раздела между аморфной и кристаллической фазами.

Исходя из вышесказанного, для анализа результатов рассеяния исходным полимером использовали т.н. модель «широкого пика», которую широко используют при описании мезоструктуры конденсированного состояния различных полимеров [225–228]:

$$I_s(q) = \frac{B_2}{q^{n_2}} + \frac{B_1}{1 + (|q - q_{\max}| \cdot R_c)^{n_1}} + I_{inc}, \quad (9)$$

где B_1 – префактор функции Лоренца, B_2 – префактор степенной функции, n_1 – показатели степени, R_c – характерный размер рассеивающих неоднородностей. Константа I_{inc} обусловлена некогерентным рассеянием на неоднородностях с размерами порядка длины волны рентгеновского излучения.

На рисунке 3.16б в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости интенсивности $I_s(q)$ МУРР для образцов исходного ПВС_{100%}, ТЭОС и ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%}. Как видно из данного рисунка, картина рассеяния для ПВС, модифицированного ТЭОС (кривая 3), на качественном уровне схожа с картиной рассеяния для чистого ТЭОС (кривая 2) и, в тоже время, кардинально отличается от наблюдаемой для исходного ПВС (кривая 1). Это, по-видимому, обусловлено тем, что основной вклад в МУРР, в силу большей плотности длины рассеяния ($\rho_{\text{ТЭОС}}^* = 18.87 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$), вносит силоксановая компонента.

Так на кривых рассеяния для ТЭОС и ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%}, можно выделить три диапазона по q , на которых интенсивность рассеяния $I_s(q)$ описывается степенными функциями q^{-n_i} с различными показателями степени (n_1 , n_2 и n_3). В переходных между этими диапазонами областях интенсивность рассеяния удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью (режим Гинье). Оценки характерного размера R_c неоднородностей для каждого

структурного уровня, который для фрактальных систем отвечает также верхней границе самоподобия, могут быть получены из анализа рассеяния в режиме Гинье (в случае частиц близких к сферическим $R_c = \sqrt{(5/3)} \cdot R_{g1}$ [229], где R_g – радиус гирации рассеивающей неоднородности). Следует отметить, что оценка R_c , полученная из анализа в режиме Гинье, соответствует максимальному размеру рассеивающих неоднородностей данного типа, то есть всегда является оценкой сверху.

Таким образом, наблюдаемая для данных образцов картина рассеяния типична для рассеяния на трехуровневой иерархической структуре, с разным характерным масштабом и типом агрегации для каждого из уровней [230, 231]. При этом, следует отметить, что характерный размер R_{c1} из представленных данных оценить невозможно из-за наложения в области $q < q_c$ (где q_c точка кроссовера, то есть перехода от одного режима рассеяния к другому) вклада рассеяния на неоднородностях, описываемого степенной зависимостью q^{-n_2} . Однако можно утверждать, что значения верхней границы самоподобия R_{c1} превышают значения, полученные из соотношения $R_{c1} = \pi/q_c$. Кроме того, оценка показателя степени n_3 для ПВС/ТЭОС, также невозможна из-за малости диапазона наблюдения зависимости q^{-n_3} .

Исходя из этого, для анализа наблюдаемого рассеяния для образцов ТЭОС и ПВС/ТЭОС, мы использовали унифицированное экспоненциально-степенное приближение, учитывающее наличие в рассеивающей системе трех структурных уровней [232]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \sum_{i=1}^n (G_i \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + \frac{B_i}{s} \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_{g(i+1)}^2}{3-s}\right) \left[\frac{\left(\operatorname{erf}\left(\frac{q R_{gi}}{\sqrt{6}}\right)\right)^3}{q} \right]^{n_i}) + I_{inc} \quad (10)$$

В наиболее общем случае, выражение (10) обуславливает наличие 4 свободных параметров для каждого структурного уровня, таких как: G_i – Гинье пре-фактор, R_{gi} – радиус гирации, B_i – степенной пре-фактор, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей, и n_i – показатель степени. Параметр I_{inc} – некоторая, не зависящая от q , константа, обусловленная некогерентным рассеянием на неоднородностях, имеющих размер порядка длины волны используемого рентгеновского излучения.

Для получения окончательных результатов выражения (9) и (10) сворачивались с функцией разрешения установки. Экспериментальные кривые интенсивности рассеяния $I_s(q)$ обрабатывались по методу наименьших квадратов (МНК) во всем исследуемом диапазоне. Полученные количественные данные представлены на рисунке 3.18, а также в таблицах 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2 – Параметры мезоструктуры исходного и модифицированного ПВС, полученные из анализа данных МУРР

Образцы	ПВС _{100%}	ПВС (термообработанный)	ПВС _{49%} /ФУР _{51%}	ПВС _{62,5%} /АСК _{37,5%}
$R_{c2}, \text{\AA}$	> 350			
$\beta = (n_2 - 4)/2$	0.18 ± 0.04	2.08 ± 0.04	0.43 ± 0.04	0.40 ± 0.04
n_2	4.36 ± 0.04	4.16 ± 0.04	4.86 ± 0.04	4.80 ± 0.04
$q_{\max}, \text{\AA}^{-1}$	0.0626 ± 0.0002	0.0662 ± 0.0002	0.0583 ± 0.0002	0.0851 ± 0.0002
$L, \text{\AA}$	100.3 ± 0.3	94.9 ± 0.3	107.7 ± 0.3	74.9 ± 0.3
$R_{c1}, \text{\AA}$	24 ± 1	35 ± 1	26 ± 1	16 ± 1
n_1	2.51 ± 0.05	2.37 ± 0.05	2.7 ± 0.05	1.98 ± 0.06

Таблица 3.3. Параметры мезоструктуры образцов ТЭОС и ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%}, полученные из анализа данных МУРР

Образцы	ТЭОС	ПВС _{78%} /ТЭОС _{22%}
3-й структурный уровень		
$R_{c3}, \text{\AA}$	> 350	
$D_{s3} = 6 - n_3$	2.58 ± 0.04	-
n_3	3.42 ± 0.04	-
2-й структурный уровень		
$R_{c2} = \sqrt{(5/3)} \cdot R_{g2}, \text{\AA}$	39 ± 3	40 ± 3
$R_{g2}, \text{\AA}$	30 ± 2	31 ± 2
$D_{s2} = 6 - n_2$	2.46 ± 0.04	2.50 ± 0.04
n_2	3.54 ± 0.04	3.50 ± 0.04
1-й структурный уровень		
$R_{c1} = \pi/q_c, \text{\AA}$	> 35	> 30
n_1	0.89 ± 0.05	1.45 ± 0.05

С учетом высказанных выше предположений о механизме рассеяния на исследуемых системах, а также исходя из результатов анализа экспериментальных данных (таблица 3.2 и 3.3), можно сделать следующие выводы. Исходный ПВС включает в себя кристаллические домены ламеллярной формы с толщиной $R_{c1} \approx 2.5$ нм, структурированные по типу ближнего порядка с характеристическим расстоянием $L \approx 10$ нм, а также аморфную составляющую с диффузной границей раздела фаз. Термообработка ПВС приводит к уменьшению длины структурных корреляций L до ≈ 9.5 нм с увеличением толщины кристаллических доменов R_{c1} до ≈ 3.5 нм (рисунок 3.17).

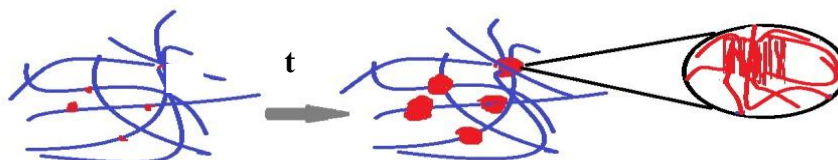


Рисунок 3.17 – Схематическое изображение увеличения кристалличности ПВС после его термообработки. Кристаллические домены (ламели), образованные гидроксильными группами с водородными связями, обозначены красным, полимерная цепь – синим.

В тоже время, влияние модифицирования ПВС ФУР и АСК на надатомную структуру носит явно разнонаправленный характер. Так, добавление ФУР увеличивает L до ≈ 11 нм, сохраняя толщину кристаллических доменов $R_{c1} \approx 2.5$ нм (что указывает на частичное сшивание цепей полимера по ОН-группам), а сульфатирование ПВС приводит к частичному разрушению кристаллической структуры ($R_{c1} \approx 1.5$ нм) с существенным уменьшением длины структурных корреляций $L \approx 7.5$ нм. По всей видимости, сульфогруппы модифицированного ПВС участвуют в образовании дополнительных водородных связей, которые способствуют 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 $R_{c1} > 3$ нм; на 2-м структурном уровне из поверхностно-фрактальных кластеров с верхней границей самоподобия $R_{c2} \approx 4$ нм и фрактальной размерностью $D_{s2} = 2.50$, из которых, на 3 структурном уровне формируются агрегаты с $R_{c2} > 35$ 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.

На рисунке 3.18(а, б и в) в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР от переданного импульса q для мембран, относящихся к группе Латинский квадрат 1, в зависимости от содержания ТЭОС в исходных компонентах: 0.07 мл (рисунок 3.18а), 0.15 мл (рисунок 3.18б) и 0.23 мл (рисунок 3.18в). Как и в случае образца ПВС, модифицированного ТЭОС (кривая 3 на рисунок 3.16б), основной вклад в МУРР, в силу большей плотности длины рассеяния, вносит силоксановая компонента, что выражается в росте $d\Sigma(q)/d\Omega$ с ростом содержания ТЭОС в исходных компонентах.

Общим для всех исследуемых мембран является наличие на соответствующих им кривых рассеяния трех диапазонов по q , на которых сечение $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР описывается степенными функциями q^{-n_i} с различными показателями степени (n_1 , n_2 и n_3). В переходных между этими диапазонами областях интенсивность рассеяния удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью (режим Гинье).

Таким образом, наблюдаемая для данных образцов Латинского квадрата 1 картина рассеяния, как и в случае образцов ТЭОС и ПВС, модифицированного ТЭОС (рисунок 3.16), типична для рассеяния на трехуровневой иерархической структуре, с разным характерным масштабом и типом агрегации для каждого из уровней [233–235].

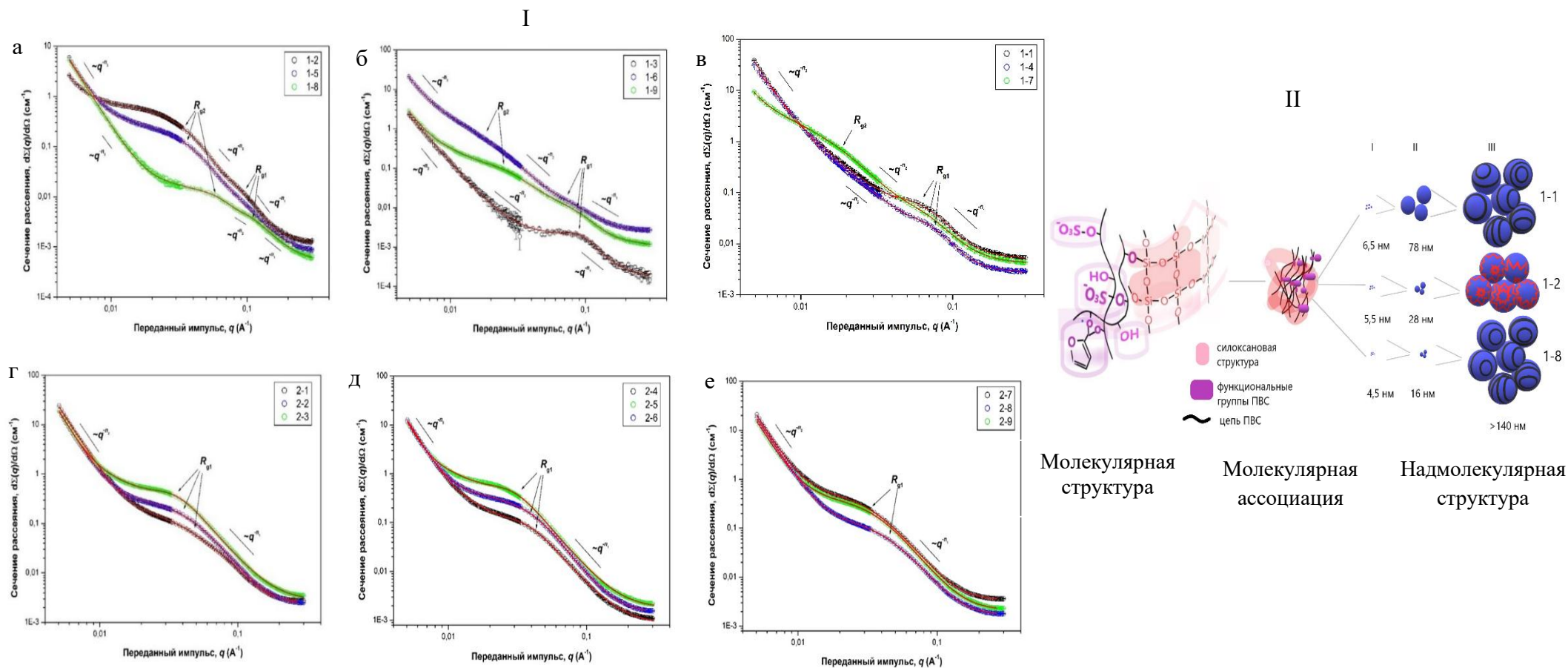


Рисунок 3.18 – I – Зависимости сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР от переданного импульса q для гибридных мембран, относящихся к группе Латинский квадрат 1(а, б, в) и Латинский квадрат 2 (г, д, е). Сплошные линии – результат описания экспериментальных данных с использованием формулы (10).

II – 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.

При этом следует отметить, что для мембран **1-1**, **1-3** и **1-4** оценить характерный размер R_{c2} из представленных данных невозможно из-за наложения в области $q < q_c$ вклада рассеяния на неоднородностях, описываемого степенной зависимостью q^{-n_3} . Однако можно утверждать, что значения характерного размера R_{c2} превышают значения, полученные из соотношения $R_{c2} = \pi/q_c$.

Исходя из изложенного выше, для анализа рассеяния мембранами, относящимся к группе Латинский квадрат 1, мы также, как и в случае образцов ТЭОС и ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%}, использовали обобщенное унифицированное экспоненциально-степенное выражение (10), учитывающее наличие в рассеивающей системе нескольких структурных уровней.

Для получения окончательных результатов выражение (10) сворачивалось с функцией разрешения установки. Экспериментальные сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР обрабатывались по МНК во всем исследуемом диапазоне. Результаты данного анализа представлены на рисунке 3.18 (I) и в таблице 3.4. Анализ экспериментальных данных МУРР (таблица 3.4) показал, что все мембраны, относящиеся к группе Латинского квадрата 1, представляют собой трехуровневые иерархические структуры, подобные структурам ТЭОС и ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%}. 1-й структурный уровень для всех мембран состоит из поверхностно-фрактальных неоднородностей с характерным размером $d_{c1} = 2 \cdot R_{c1}$ от 4.8 (мембрана **1-3**) до 7.2 нм (мембрана **1-7**) и фрактальной размерностью D_{s1} от 2.07 (мембрана **1-3**) до 2.94 (мембрана **1-6**). На 2-м структурном уровне из поверхностно-фрактальных неоднородностей 1-го структурного уровня для мембран **1-2**, **1-3**, **1-5**, **1-6**, **1-7** и **1-9** формируются поверхностно-фрактальные кластеры с верхней границей самоподобия $d_{c2} = 2 \cdot R_{c2}$ от 17 (мембрана **1-9**) до > 84 нм (мембрана **1-3**) и фрактальной размерностью D_{s1} от 2.15 (мембрана **1-3**) до 2.82 (мембрана **1-7**). В случае образцов **1-1**, **1-4** и **1-8** 2-й структурный уровень состоит из массово-фрактальных кластеров с верхней границей самоподобия d_{c2} от 16 (мембрана **1-8**) до > 78 нм (мембрана **1-1**) и фрактальной размерностью D_{m2} от 2.46 (мембрана **1-8**) до 2.89 (мембрана **1-1**). 3-й структурный уровень мембран **1-2**, **1-4** и **1-7** состоит из крупномасштабных ($d_{c2} > 140$ нм) поверхностно-фрактальных агрегатов с фрактальной размерностью D_{s3} от 2.26 (мембрана **1-4**) до 2.36 (мембрана **1-7**), соответственно. В случае мембран **1-1**, **1-3**, **1-5**, **1-6**, **1-8** и **1-9**, 3-й структурный уровень состоит из крупномасштабных ($d_{c2} > 140$ нм) агрегатов, обладающих «диффузной» поверхностью ($n_3 > 4$).

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 3.18(II) 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).

На рисунке 3.18(г, д и е) в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР от переданного импульса q для мембран, относящихся к группе Латинский квадрат 2, в зависимости от содержания ФУР в исходных компонентах: 0.9 мл (рисунок 3.18г), 1.5 мл (рисунок 3.18д) и 2.0 мл (рисунок 3.18е). Необходимо отметить, что эти мембранные материалы содержали в своем составе равное или большее количество ТЭОС, такое же количество АСК и равное или большее количество ФУР, по сравнению с мембранами Латинского квадрата 1. Общим для всех исследуемых мембран является наличие на соответствующих им кривых рассеяния лишь двух диапазонов по переданному импульсу q , на которых сечение $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР описывается степенными функциями q^{-n_i} с показателями степени n_1 и n_2 , соответственно. В промежуточной области поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью (режим Гинье).

Таким образом, наблюдаемая для всех мембран, относящихся к группе Латинского квадрата 2, картина рассеяния также типична для рассеяния на иерархически-организованной структуре, в данном случае двухуровневой, с разным характерным масштабом и типом агрегации для каждого из уровней. Исходя из изложенного выше, для анализа рассеяния данными мембранами мы также использовали обобщенное унифицированное экспоненциально-степенное выражение (10), учитывающее наличие в рассеивающей системе двух структурных уровней.

Для получения окончательных результатов выражение (10) сворачивалось с функцией разрешения установки. Экспериментальные зависимости сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР обрабатывались по МНК во всем исследуемом диапазоне. Результаты данного анализа представлены на рисунке 3.18г-е и в таблице 3.5.

Таблица 3.4 – Параметры мезоструктуры мембран, относящихся к группе Латинский квадрат 1, полученных из анализа данных МУРР

Образцы	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
3-й структурный уровень									
$R_{c3}, \text{Å}$	> 700								
$\beta_3 = (n_3 - 4)/2$	0.19 ± 0.01	-	0.05 ± 0.02	-	0.17 ± 0.02	0.38 ± 0.02	-	0.12 ± 0.02	0.02 ± 0.02
$D_{s3} = 6 - n_3$	-	2.27 ± 0.02	-	2.26 ± 0.02	-	-	2.36 ± 0.02		-
n_3	4.38 ± 0.02	3.73 ± 0.02	4.10 ± 0.02	3.74 ± 0.02	4.34 ± 0.02	4.76 ± 0.02	3.64 ± 0.02	4.24 ± 0.02	4.04 ± 0.02
2-й структурный уровень									
$R_{c2} > \pi/q_c$	> 390	-	> 420	> 250	-	-	-	-	-
$R_{c2} = \sqrt{(5/3)} \cdot R_{g2}, \text{Å}$	-	139 ± 10	-	-	137 ± 10	243 ± 17	159 ± 12	81 ± 6	86 ± 6
$R_{g2}, \text{Å}$	-	108 ± 8	-	-	106 ± 8	188 ± 13	123 ± 9	63 ± 5	67 ± 5
$D_{s2} = 6 - n_2$	-	2.34 ± 0.02	2.33 ± 0.02	-	2.78 ± 0.02	2.62 ± 0.02	2.82 ± 0.02	-	2.74 ± 0.02
$D_{m2} = n_2$	2.89 ± 0.02	-	-	2.71 ± 0.02	-	-	-	2.46 ± 0.02	-
n_2	2.89 ± 0.02	3.66 ± 0.02	3.67 ± 0.02	2.71 ± 0.02	3.22 ± 0.02	3.38 ± 0.02	3.18 ± 0.02	2.46 ± 0.02	3.26 ± 0.02
1-й структурный уровень									
$R_{c1} = \sqrt{(5/3)} \cdot R_{g1}, \text{Å}$	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
$R_{g1}, \text{Å}$	25.3 ± 0.4	22.0 ± 0.4	18.7 ± 0.3	26.6 ± 0.4	23.1 ± 0.4	23.8 ± 0.4	27.8 ± 0.5	18.1 ± 0.3	24.7 ± 0.4
$D_{s1} = 6 - n_1$	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
n_1	3.80 ± 0.03	3.58 ± 0.04	3.93 ± 0.04	3.30 ± 0.03	3.47 ± 0.03	3.06 ± 0.03	3.28 ± 0.03	3.42 ± 0.02	3.20 ± 0.02

Анализ экспериментальных данных МУРР (таблица 3.5) 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 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 количества 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.

Таблица 3.5 – Параметры мезоструктуры мембран, относящихся к группе Латинский квадрат 2, полученных из анализа данных МУРР

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								
$\beta = (n_2 - 4)/2$	0.10 ± 0.02	0.23 ± 0.02	0.37 ± 0.02	0.23 ± 0.02	0.45 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.23 ± 0.02	0.15 ± 0.02	0.22 ± 0.02
n_2	4.20 ± 0.02	4.46 ± 0.02	4.74 ± 0.02	4.46 ± 0.02	4.90 ± 0.02	4.66 ± 0.02	4.46 ± 0.02	4.30 ± 0.02	4.44 ± 0.02
1-й структурный уровень									
$R_{c1} = \sqrt{(5/3) \cdot R_g}, \text{\AA}$	50 ± 2	51 ± 2	125 ± 5	57 ± 2	70 ± 3	59 ± 2	66 ± 3	53 ± 2	63 ± 2
$R_{gl}, \text{\AA}$	38.8 ± 1.5	39.5 ± 1.5	97.0 ± 4.0	44.5 ± 1.5	54.0 ± 2.0	45.9 ± 1.5	51.2 ± 2.0	40.7 ± 1.5	48.5 ± 1.8
$D_{s1} = 6 - n_1$	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
n_1	3.54 ± 0.02	3.84 ± 0.02	3.24 ± 0.02	3.91 ± 0.02	3.67 ± 0.02	3.69 ± 0.02	3.81 ± 0.02	3.95 ± 0.01	3.74 ± 0.02

Таким образом, с помощью МУРР определены особенности строения надмолекулярной структуры полученных мембран: исходный ПВС имеет ламеллярную структуру с

кристаллическими доменами толщиной ~ 2.5 нм. Модификация ФУР увеличивает длину структурных корреляций до ~ 11 нм, а сульфатирование АСК уменьшает толщину кристаллических доменов до ~ 1.5 нм и длину корреляций до ~ 7.5 нм, введение же ТЭОС формирует трёхуровневую иерархическую структуру с фибриллами, фрактальными кластерами и агрегатами. Размер неоднородностей трехуровневых структур 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.

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.

Влияние состава и структуры мембранных материалов на их физико-химические свойства будет рассмотрено с следующим разделе.

3.3. Физико-химические свойства мембранных материалов

3.3.1 Термические свойства

В работе были исследованы термические свойства исходных компонентов (АСК), полученных негибридных ПВС_{100%}, ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}, ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} и гибридных ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} мембранных материалов (Приложение 2), а также гибридных катионообменных мембран **1-1** и **2-5** в интервале температур от 35 до 800°C со скоростью нагрева 20°C/мин. Для идентификации газообразных продуктов, выделяющихся при термическом разложении образцов, был использован метод совмещенного ТГ-МС анализа.

Сравнение максимумов температур разложения полимерных матриц негибридных и гибридных мембран показал, что температурный максимум разложения немодифицированного ПВС – ПВС_{100%} соответствует температуре 502 °C, тогда как таковой максимум для гибридной мембраны ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} соответствует температуре 564°C. Такой результат может быть обусловлен формированием силоксановой сетки и образованием ковалентных связей Si–O–C, усиливающих структурную устойчивость материала при более высоких температурах.

Анализ масс-спектров выделяющихся газов как для мембраны на основе немодифицированного ПВС (ПВС_{100%}), так и для мембраны ПВС/ТЭОС (Приложение 2, таблица 2), позволил идентифицировать основные продукты разложения и выявить общие закономерности их образования. Для этих образцов ионный ток с $m/z = 18$ (H_2O^+) имеет несколько максимумов, что подтверждает поэтапное удаление воды: для ПВС_{100%} – при 100–200, 300–400 и 500–600 °С, для мембраны ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} – при 150, 350 и 550 °С. Образование ионов с массовыми числами $m/z = 44$ (CO_2^+) и $m/z = 28$ (CO^+) происходит в тех же температурных интервалах, что и окислительная деструкция органической составляющей: для ПВС – при 300–400, 400–500 и 500–600 °С, для ПВС/ТЭОС – при 200–400 и 400–600 °С. Появление ионов с $m/z = 32$ (O_2^+) частично обусловлено кислородом воздуха, в атмосфере которого проходит эксперимент. Однако рост их интенсивности при нагревании указывает на протекание термоокислительной деструкции органической матрицы мембран. Указанный процесс протекает в интервале 400–500 °С и сопровождается выраженным экзотермическим эффектом.

Введение АСК в полимерную матрицу ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} инициирует процесс разрыва связи С-О-S- (десульфуризацию) при 213 °С, но при этом по сравнению с немодифицированным ПВС смещает температурный максимум разложения полимерной цепи в сторону больших температур – 533 °С (Приложение 2, таблица 3). Вероятно, это обусловлено тем, что полярные сульфатные группы в цепи полимера формируют дополнительные межмолекулярные связи (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 (Приложение 2, таблица 3). Введение ФУР способствует повышению термической устойчивости мембранного материала. В составе газообразных продуктов двух мембран с АСК зафиксированы молекулярные ионы с $m/z = 18$ и 19 (H_2O^+ и H_3O^+), 28 (CO^+ и/или N_2^+), 30 и 32 (NO^+ и/или CH_2O^+ и O_2^+), 48 (SO^+) и 44 (CO_2^+).

Для мембраны ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} также зафиксированы газообразные продукты термического разложения с $m/z = 64$, что может указывать на образование серосодержащих молекулярных ионов (SO_2^+) и подтверждает процесс десульфуризации мембраны при 290 °С.

Термограммы комплексного термического анализа двух гибридных мембран Латинских квадратов, **1-1** ПВС_{39%}/АСК_{12%}/ФУР_{40,5%}/ТЭОС_{8,4%}/2М HClO_4 , **1%** и **2-5** ПВС_{26%}/АСК_{16%}/ФУР_{46%}/ТЭОС_{12%}, представлены на рисунке 3.19. На кривых ТГ и ДТГ 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.

Первая ступень кривых ДСК до 120 °С характеризуется слабым эндо-эффектом, вероятно, соответствующим удалению абсорбированной воды из воздуха и молекул воды,

образующихся при сшивании цепей ПВС. При этом гибридная мембрана **1-1** теряет немного больше воды, чем мембрана **2-5**: 5,4 % против 3,12 %. На масс-спектрах в указанном температурном диапазоне наблюдались заметные пики с отношением $m/z = 18$ и 19 (H_2O^+ и H_3O^+) (таблица 3.6).

Вторая ступень ДСК кривых до 230°C показывает наличие эндотермического эффекта с максимумом при 186°C для **1-1** и при 192°C для **2-5**. Потеря массы на этом участке составляет 21,3 и 24,46 %, соответственно. Образование этой ступени, вероятно, обусловлено началом разложения остаточного органического растворителя в мембранах – ДМСО. На масс-спектрах были зафиксированы пики с массовыми числами 18 и 19, которые, как и в предыдущем случае, скорее всего принадлежат воде и её иону. Также зафиксирована высокая интенсивность ионных токов с m/z 28 (CO^+ или N_2^+) и 30 (NO^+ или CH_2O^+ (формальдегид)).

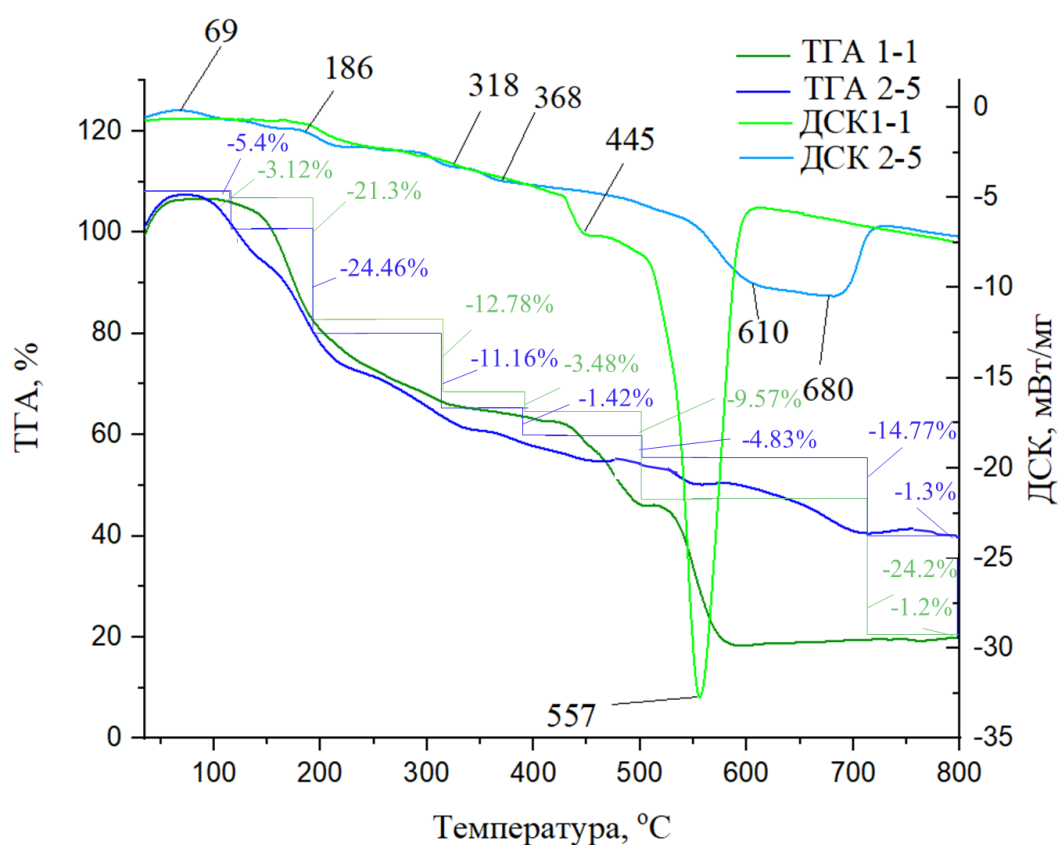


Рисунок 3.19 – Кривые ТГА и ДСК, полученные при нагревании образцов мембран **1-1** ПВС_{39%}/АСК_{12%}/ФУР_{40,5%}/ТЭОС_{8,4%}/2М НСl_{0,1%} и **2-5** ПВС_{26%}/АСК_{16%}/ФУР_{46%}/ТЭОС_{12%} в интервале от 35 до 800°C со скоростью 20°C в минуту в динамической атмосфере воздуха.

Ровный участок до 310°C , соответствующий третьей ступени потери массы мембранных материалов равен $12,78\%$ (**1-1**) и $11,16\%$ (**2-5**). Эти потери объясняются началом процесса десульфуризации мембран [236]. На масс-спектрах обнаружены пики, соответствующие

массовым числами 17, 18, 28 и 30. Одновременное появление ионов с m/z 48 (SO^+) и 64 (SO_2^+) в интервале 250–340 °С для мембраны **2-5** подтверждает начала процесса её десульфуризации. В составе мембраны **1-1** содержится меньшее количество АСК, чем в мембране **2-5**. Вероятно, поэтому интенсивность десульфуризации у последней выше (интенсивность ионов с m/z 48 (SO^+) и 64 (SO_2^+) превышала 0.5 масс. %).

Дальнейшее десульфуризация мембранного материала происходит в диапазоне температур от 310 до 420 °С (четвертая ступень) с максимумами при 318 °С для **1-1** и при 368 °С для **2-5** и потерей масс 3.48% и 1.42 %, соответственно. На масс-спектрах обнаружены пики с массовыми числами 17, 18, 30, а также в случае мембраны **2-5** на этой стадии завершается выделение ионов с m/z 48 и 64, соответствующих оксидам серы.

В интервале температур от 420 до 505 °С на кривой ДСК наблюдается практически ровный участок со слабым отклонением в сторону экзотермии, потеря массы составила 9.57 и 4.83 % для мембран **1-1** и **2-5**, соответственно. При этом на масс-спектрах наблюдалось снижение уровней всех ионных токов.

При температурах от 505 до 705 °С (пятая ступень) наблюдается высокоэнергетический экзотермический эффект с максимумом при 557°С и потерей массы равной 24.2%, для мембраны **1-1** и с максимумом при 610 °С и потерей массы 14.77% для мембраны **2-5**. На масс-спектрах наблюдались образование молекулярных ионов с m/z 44 (CO_2^+) в области 450–550 °С для мембраны **1-1** и 610–690 °С для мембраны **2-5**. Это объясняется полной окислительной деструкцией полимерной цепи ПВС. Интересно то, что процесс разложения ПВС у мембраны **1-1** начинается на ~50 °С раньше и происходит более интенсивно, чем у мембраны **2-5**, это согласуется с большей термической стабильностью мембраны **2-5**.

На последнем отрезке кривой ДСК от 705 до 800 °С наблюдается ровный участок со слабым отклонением в сторону экзотермии, что связано с завершением процессов деструкции органического материала мембран. На кривой ТГ этим процессам соответствует участок монотонных потерь 1.3 % для мембраны **1-1** и 1.2 % для мембраны **2-5**. При этом для всех наблюдаемых ионных токов наблюдались ровные участки.

Таблица 3.6 – Термические характеристики катионообменных мембран **1-1** и **2-5**.

Наименование характеристик			Мембрана		Разница характеристик (2-5 – 1-1)
			1-1	2-5	
Температурный диапазон, °С	Мах на ДСК кривой, для	Мах на ДСК кривой, для	Потеря массы, Δm, %		

	мембраны 1-1, °C	мембраны 2-5, °C			
1 стадия: 35-120	70	69	3.12	5.4	+2.28
2 стадия: 120-230	186	192	21.3	24.46	+3.16
3 стадия: 230-310	250, 298	250, 313	12.78	11.16	-1.62
4 стадия: 310-420	318	368	3.48	1.42	-2.06
5 стадия: 420-505	-	-	9.57	4.83	-4.74
6 стадия: 505-705	557	610–690	24.2	14.77	-9.43
7 стадия: 705-800	-	-	1.3	1.2	-0.1
Общая потеря массы			75.75	63.24	
<i>Мах на масс-спектрометрических кривых, m/z</i>			<i>Температура, °C</i>		
			1-1	2-5	
17			-	150, 175, 200, 225	
18			90, 180, 260, 310, 340, 350, 410, 450, 475, 550, 620, 660, 760	160, 190, 210, 250, 300, 350, 400, 480, 510, 530, 640, 720	
19			80, 150, 200, 230 250, 600, 650	150–200, 230–260, 290, 330, 390–430, 450–500	
28			200, 250, 480, 550	230, 300, 380, 420	
30			160-205, 250, 280, 350, 390	110, 125-175, 190, 210, 250, 325, 360, 410, 560	
32			200, 275, 310, 480, 570	250, 300	
44			450, 490, 550, 630	620, 650, 690	
48			-	250, 300, 340	
64			-	250, 290, 330	

Таким образом, введение в состав мембранного материала большего количества ТЭОС и ФУР приводит к снижению общей потери массы (63.24 % против 75.75 %) и увеличению остаточной массы, что свидетельствует о повышении термической устойчивости мембраны в области высоких температур. Однако на ранних стадиях (до 230 °C) мембрана 2-5 теряет больше массы, что может быть связано с большим содержанием летучих компонентов (воды и ДМСО).

3.3.2 Ионная проводимость и степень набухания

Ионная проводимость и степень набухания являются одними из важнейших параметров, определяющих эксплуатационные характеристики электролитических мембран [64].

Для всех разработанных мембран была измерена ионная проводимость предварительно увлажненных мембран. Среди негибридных мембран (таблица 3.7) максимальное значение ($1.53 \cdot 10^{-2}$ См/см при 80 °С) показала мембрана ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%}. Для сравнения, коммерческая мембрана Nafion-115 при 50 °С имеет проводимость $1.40 \cdot 10^{-2}$ См/см.

Таблица 3.7 – Удельная ионная проводимость негибридных мембран и степень набухания их в дистиллированной воде

Наименование мембран	Максимальное значение ионной проводимости увлажненных мембран, См/см при температуре °С	Степень набухания ΔS мембран, после 10-ти дневной выдержки в дистиллированной воде, %
Nafion - 115	$1.41 \cdot 10^{-2}(50)$	10
ПВС _{100%}	10^{-6} [237]	растворилась
ПВС _{49%} /ФУР _{51%}	$3.46 \cdot 10^{-5}(65)$	52
ПВС _{62,5%} /АСК _{37,5%}	$1.35 \cdot 10^{-2}(40)$	растворилась
ПВС _{38%} /АСК _{23%} /ФУР _{39%}	$1.53 \cdot 10^{-2}(80)$	280

Результаты исследования ионной проводимости гибридных мембран двух Латинских квадратов представлены на рисунке 3.20 (а и б). Сравнительный анализ гибридных мембран и коммерческой мембраны Nafion-115 по значениям их ионной проводимости показал, что все синтезированные катионообменные мембраны имеют значительно более широкий температурный диапазон ионной проводимости, чем эталонная мембрана. Кроме того, мембраны Латинского квадрата 1 демонстрируют более высокие значения проводимости, чем коммерческая мембрана Nafion-115. С увеличением количества АСК (от 1-1 к 1-9) в составе мембранных материалов закономерно увеличивается 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 °С. 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 температурных максимумах 95–120 °С (рисунок 3.20а).

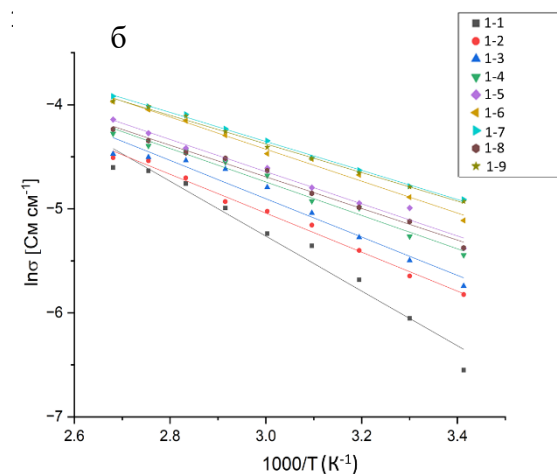
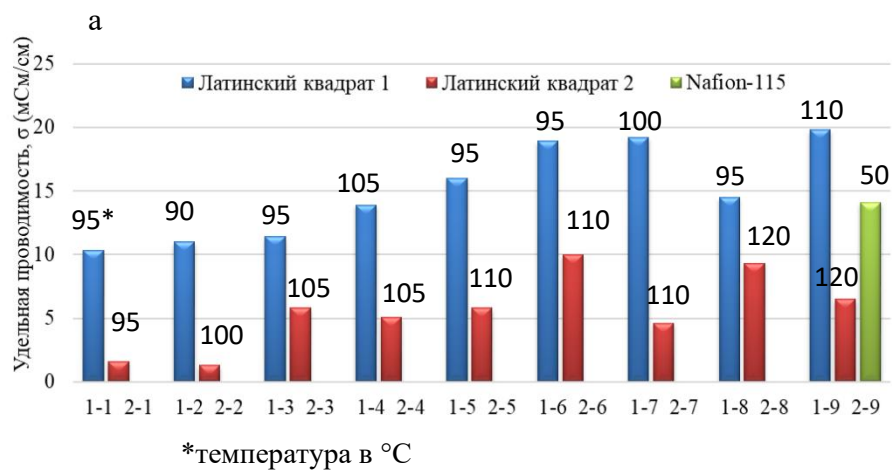
С увеличением количества ФУР и ТЭОС в составе гибридных мембран Латинского квадрата 2 снижаются и значения их ионной проводимости, при этом температурный максимум проводимости смещается в сторону больших температур, вследствие образования более сшитых ФУР и ТЭОС полимерных цепей ПВС. Из рисунка 3.20а видно, что самые высокие значения ионной проводимости ($1.00 \cdot 10^{-2}$ См/см при температурном максимуме 120°С) 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.

В интервале температур 20–120 °С температурная зависимость проводимости всех полученных мембран имеет аррениусовский характер (рисунок 3.206). Энергия активации проводимости (E_a) негибридных мембран ниже E_a гибридных мембран, по-видимому, добавление в состав мембранного материала ТЭОС способствует её повышению. E_a гибридных мембран варьируется от 0.31 до 0.09 эВ, и зависит от концентрации ионного допанта (АСК) в их составе: чем выше его концентрация, тем ниже энергия активации проводимости. Наименьшее значение E_a имеет мембрана **2-6** – 0.09 эВ. При температуре более 120 °С энергия активации проводимости полученных мембран начинает повышаться. E_a гибридных мембран сопоставима с E_a мембраны Nafion (0.209 эВ, которая увеличивается при температуре выше 50 °С), что свидетельствует об идентичности механизма проводимости в этих системах. Считается, что, если энергия активации проводимости ниже или равна 0.4 эВ (10–40 кДж/моль), перенос протонов осуществляется за счет реориентации связей по механизму Гротгуса (прыжковый или эстафетный механизм), который объясняет проводимость протонов внутри водородно-связанной сети молекул воды [238]. Согласно этой модели, транспорт гидратированного протона вдоль канала водной сети включает непрерывное превращение между двумя гидратированными комплексами. Этот механизм характеризуется высокой подвижностью протонов и энергией активации (0.1–0.4 эВ), поскольку разрыв водородной связи требует потери энергии около 0.11 эВ [239].

Стоит отметить, что при втором механизме проводимости (транспортный механизм), происходит движение целой структурной группы, с которой связан протон (например, молекул воды/ионов гидроксония) при приложении электрического поля. Результирующая энергия активации транспортного механизма складывается из энергии движения этой частицы и энергии перестройки окружения — и она уже заметно выше 0.4 эВ [52].

Известно, что в твердых электролитах в той или иной степени реализуются все механизмы протонного транспорта и можно говорить лишь о преобладании какого-либо одного [53]. Смена же одного механизма на другой может осуществляться под воздействием давления или температуры. Скорее всего, при повышении температуры более 120 °С у ПВС-мембран будет преобладать транспортный механизм протонной проводимости.



№	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		

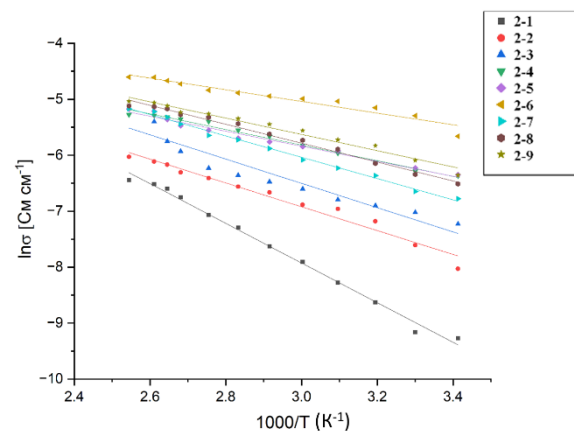
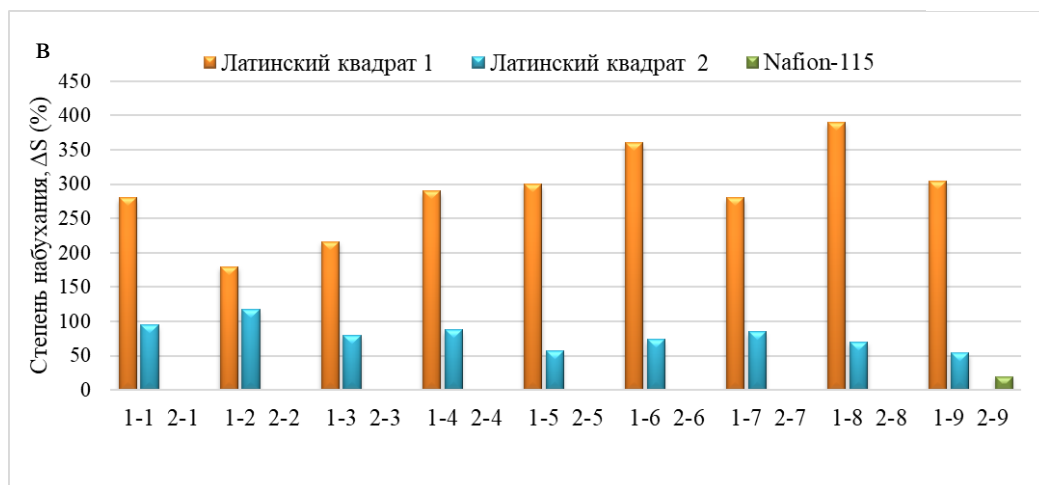


Рисунок 3.20 – Физико-химические свойства полученных мембран двух Латинских квадратов и эталонной мембраны Nafion-115: а) Температурные максимумы ионной проводимости увлажненных мембран; б) зависимость логарифма ионной проводимости увлажненных гибридных мембран от обратной температуры. Таблица – энергия активация полученных мембран; в) степень набухания мембран после их выдержки в дистиллированной воде в течение 10 суток.

Как известно, несшитый ПВС является растворимым в воде полимером, тогда как сшитый ПВС набухает, но не растворяется в ней [237] поскольку в процессе сшивания полимера происходит образование новых поперечных химических связей между макромолекулами, в результате чего формируется трёхмерная сетчатая структура. Степень набухания мембран на основе модифицированного ПВС определяет качество его сшивки – чем выше значение степени набухания, тем ниже механические свойства мембраны в воде. Как упоминалось выше, анализ СЭМ-изображений позволяет косвенно определить способность к набуханию в воде полученных мембран по их неоднородной поверхности и рыхлости структуры. Среди негибридных ПВС-мембран ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} является водорастворимой (таблица 3.7). Сшитая мембрана ПВС_{49%}/ФУР_{51%} имеет степень набухания в воде всего 52 %. Негибридная мембрана ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} имеет степень набухания 280%.

Невысокую степень набухания имеют мембраны ПВС Латинского квадрата 2, имеющие более гладкую и структурированную поверхность на СЭМ изображениях, среди которых самое низкое значение (54%) имеет мембрана **2-9**, содержащая в своем составе наибольшее количество сшивающего агента ФУР, а также достаточное количество ТЭОС (рисунок 3.20в). 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 2–24 часов [240, 241].

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 – ионной проводимости и степени набухания в воде.

Параметры анализа Латинского квадрата 1 и Латинского квадрата 2, основанные на исходных данных из рисунка 3.20(а, в), а также значения критерия Фишера (F) в сравнении с уровнями значимости [242], приведены в таблицах 3.8 и 3.9.

Таблица 3.8 – Параметры и результаты анализа Латинского квадрата 1

Выходной параметр	Переменный коэффициент	Количество степеней свободы	Сумма квадратов SS	Средний квадрат MS	Точный критерий Фишера, $F_{\text{экс}}$	Значимый коэффициент/уровень значимости
Удельная ионная	А	3-1=2	$1.72 \cdot 10^{-4}$	$8.62 \cdot 10^{-5}$	166.06	$166.06 > 9/0.1$
	В	3-1=2	$4.17 \cdot 10^{-5}$	$2.09 \cdot 10^{-5}$	9.73	$9.73 > 9/0.1$

проводимость	С	3-1=2	$2.77 \cdot 10^{-5}$	$1.39 \cdot 10^{-5}$	4.30	–
	Остаток (ошибка)	$(3-1) \cdot (3-2)=2$	$2.67 \cdot 10^{-5}$	$1.34 \cdot 10^{-5}$	–	
	Общий:	$3^2 - 1 = 8$	$2.69 \cdot 10^{-4}$	$1.34 \cdot 10^{-4}$		
Степень набухания	А	3-1=2	22572.67	11286.33	115798.28	$115798.28 > 99/0.01$
	В	3-1=2	1044.67	522.33	248.02	$248.02 > 99/0.01$
	С	3-1=2	1466	733	448.43	$448.43 > 99/0.01$
	Остаток (ошибка)	$(3-1) \cdot (3-2)=2$	132.67	66.33	–	
	Общий:	$3^2 - 1 = 8$	25216	12608		

Из анализа данных Латинского квадрата 1 (таблица 3.8), наиболее значимым фактором с уровнем достоверности 90% ($F_{\text{экс}} > F_{\text{табл}}$) для этих же параметров является количество ионного допанта АСК (фактор А) ($166.06 > 9/0.1$) и ТЭОС (фактор В) ($9.73 > 9/0.1$), т.к. в составе этих мембран имеется меньшее количество ФУР, чем в мембранах Латинского квадрата 2. Однако, на степень набухания мембран Латинского квадрата 1 влияет также концентрация 2М HCl (фактор С), поскольку критерий Фишера $F_{\text{экс}} = 448.43$ для него значительно превышает табличное значение $F_{\text{табл}} [2,2]_{0,01} = 99.0$.

Таблица 3.9 – Параметры и результаты анализа Латинского квадрата 2

Выходной параметр	Переменный коэффициент	Количество степеней свободы	Сумма квадратов SS	Средний квадрат MS	Точный критерий Фишера, $F_{\text{экс}}$	Значимый коэффициент/уровень значимости
Удельная ионная проводимость	А	3-1=2	$3.18 \cdot 10^{-5}$	$1.59 \cdot 10^{-5}$	84.614	$84.61 > 9/0.1$
	В	3-1=2	$2.02 \cdot 10^{-5}$	$1.01 \cdot 10^{-5}$	34.20	$34.20 > 9/0.1$
	С	3-1=2	$1.08 \cdot 10^{-5}$	$5.39 \cdot 10^{-6}$	9.73	$9.73 > 9/0.1$
	Остаток (ошибка)	$(3-1) \cdot (3-2)=2$	$6.91 \cdot 10^{-6}$	$1.34 \cdot 10^{-5}$	–	
	Общий:	$3^2 - 1 = 8$	$6.97 \cdot 10^{-5}$	$3.48 \cdot 10^{-5}$		
Степень набухания	А	3-1=2	1334.22	667.11	10.58	$10.58 > 9/0.1$
	В	3-1=2	629.56	314.78	2.36	–
	С	3-1=2	240.89	120.44	0.35	–
	Остаток (ошибка)	$(3-1) \cdot (3-2)=2$	820.22	410.11	–	

	Общий:	$3^2 - 1 = 8$	3024.8 9	1512.44		
--	--------	---------------	-------------	---------	--	--

Критерий Фишера $F_{\text{табл}}[2,2]_{0,10} = 9.0$.

Как видно из рассчитанных промежуточных и окончательных данных в таблице 3.9, наиболее значимым фактором при уровне достоверности 90% ($F_{\text{экс}} > F_{\text{табл}}$) 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 концентрация ТЭОС (фактор С).

Для оценки влияния влажности на значения ионной проводимости мембран в температурном диапазоне 20–120 °С на рисунке 3.21(а, б, в, г) приведены спектры электрохимического импеданса (графики Найквиста) мембран **2-6** ПВС_{27%}/АСК_{22%}/ФУР_{47%}/ТЭОС_{4%} и **1-8** ПВС_{34%}/АСК_{27%}/ФУР_{36%}/ТЭОС_{2,9%}/2М НСl_{0,1%}. Эти мембраны содержат одинаковое количество АСК (0.8 г), разное ФУР (1.5 и 0.9 мл, соответственно) и ТЭОС (0.15 и 0.07 мл, соответственно).

Согласно представленным данным видно, что величина электрического сопротивления «сухой» и увлажненной мембраны **2-6** ниже, чем у мембраны **1-8**, измеренной в аналогичных условиях. Наблюдаемая разница в электрических характеристиках может быть обусловлена в 2 раза большим содержанием в **2-6** ТЭОС, что оказывает положительное влияние на её электропроводящие свойства и способствует монотонному снижению сопротивления увлажненной мембраны вплоть до 120 °С. Известно, что продукты гидролиза и конденсации ТЭОС, содержащие силансированные группы, способны поглощать воду и при необходимости выделять её — то есть проявлять свойство самоувлажнения.

Это свойство гибридных мембран должно положительно сказываться на производительности ВВ ТПТЭ при использовании газов с увлажнением менее 100 %.

Увлажнение мембран обеспечивает хорошую ионную проводимость (уменьшают сопротивление мембран **2-6** и **1-8** в более чем в 10 раз) за счёт формирования перколяционной сети и участия в переносе заряда, что приводит к росту концентрации подвижных носителей заряда. Рост температуры увеличивает подвижность ионов в мембранном материале, а термическое расширение полимерной матрицы, вероятно, может способствовать незначительному увеличению эффективного сечения транспортных каналов [243].

При повышении температуры диапазон изменения реактивной составляющей Z'' остаётся практически неизменным во всём исследованном температурном интервале, что свидетельствует

о слабой температурной зависимости ёмкостных характеристик мембран и поляризационных эффектов на границах раздела электрод/электролит.

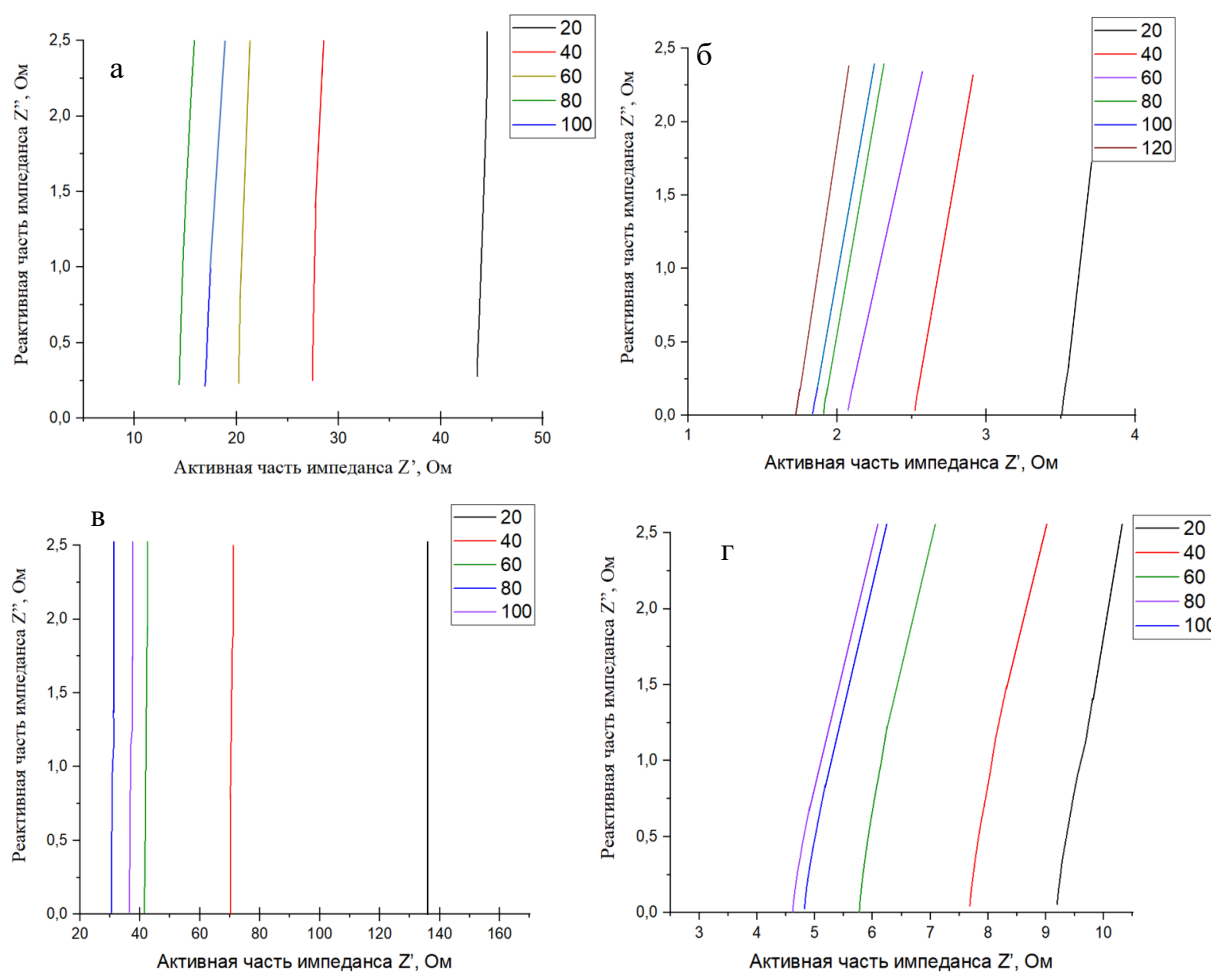


Рисунок 3.21 – Спектры электрохимического импеданса мембран **2-6**: а) «сухая», несмоchenная дистиллированной водой, б) смоченная дистиллированной водой с 2-х сторон по одной капле и **1-8**: в) «сухая», несмоchenная водой, г) смоченная дистиллированной водой с 2-х сторон по одной капле

Таким образом, в исследуемом случае доминирующим фактором повышения проводимости при увеличении температуры и влажности выступают термическая активация ионного транспорта, формирование перколяционной сети, а также особенности состава мембранного материала.

Электропроводящие свойства катионообменных мембран, характеризующиеся величиной ионной проводимости, неразрывно связаны с их ионообменными характеристиками (ионообменной ёмкостью). Известно, что на эффективность ионного обмена влияют степень ионизации функциональных групп, плотность их распределения в полимерной матрице и

подвижность противоионов [1, 4, 31]. Ниже представлены показатели полной ионообменной емкости ряда мембран.

3.3.3 Ионообменная емкость

Одной из ключевых характеристик, определяющих транспортные свойства синтезированных мембран, является полная ионообменная ёмкость (ПОЁ). Этот параметр количественно отражает концентрацию сульфогрупп ($-\text{SO}_3\text{H}$) в полимерной матрице, ответственных за перенос протонов.

По результатам титрования мембранных материалов в таблице 3.10. представлены рассчитанные значения ПОЕ, а также значения их степени набухания и температурного максимума проводимости. Как видно из полученных данных, высокое содержание АСК в составе мембран в сочетании с повышенной степенью набухания и проводимостью (обусловленными низким содержанием ТЭОС и ФУР) способствует увеличению ПОЕ. Наибольшее значение ПОЕ (9.44 мг-экв/г) зафиксировано для мембраны состава **1-7** ПВС_{32,4%}/АСК_{26%}/ФУР_{34%}/ТЭОС_{7%}/2М НСl_{0,6%}, что коррелирует с ее максимальной ионной проводимостью и степенью набухания. Напротив, для образца **2-9** с минимальной ПОЕ (5.12 мг-экв/г) проводимость составляет лишь $0,7 \cdot 10^{-2}$ См/см при степени набухания 54 %. Полученные значения ПОЕ находятся в диапазоне, характерном для сульфатированных мембран на основе ПВС, и сопоставимы с данными, представленными в работах [245, 246]. В тоже время они превышают значения ПОЁ для коммерческой мембраны Nafion-115 (0.996 мг-экв/г) [247], возможно, это связано с большим набуханием полученных гибридных мембран (степень набухания Nafion-115 не превышает 20%), благодаря чему обменные процессы с щелочью (используемой для определения значений ПОЁ) проходили легче.

Таблица 3.10 – Результаты ПОЁ для некоторых гибридных мембран

Образцы мембран	Значение ПОЁ, мг-экв/г	Мах удельной ионной проводимости, σ , См/см (при температуре °C)	Степень набухания, после 24 ч, ΔS , %	Литературные данные
1-1 ПВС _{39%} /АСК _{12%} /ФУР _{40,5%} /ТЭОС _{8,4%} / 2М НСl _{0,1%}	8.88	$1.1 \cdot 10^{-2}$ (95)	260	—
1-3 ПВС _{40%} /АСК _{12%} /ФУР _{42%} /ТЭОС _{5,3%} / 2М НСl _{0,7%}	8.53	$1.3 \cdot 10^{-2}$ (90)	210	—

1-7 ПВС _{32,4%} /АСК _{26%} /ФУР _{34%} /ТЭОС _{7%} / 2М НСl _{0,6%}	9.44	$1.9 \cdot 10^{-2}$ (95)	270	—
2-6 ПВС _{27%} /АСК _{22%} /ФУР _{47%} /ТЭОС _{4%}	5.95	$1.0 \cdot 10^{-2}$ (110)	54	—
2-8 ПВС _{25%} /АСК _{15%} / ФУР _{57%} /ТЭОС _{3%}	5.45	$9.8 \cdot 10^{-3}$ (120)	57	—
2-9 ПВС _{23%} /АСК _{18%} / ФУР _{53%} /ТЭОС _{6%}	5.12	$8.6 \cdot 10^{-3}$ (120)	52	—
Полиакриловая кислота/ПВС (4:6)	5.6	—	78	[244]
ПВС/сульфоянтарная кислота/поливинилпирролидон	2.13	$1.23 \cdot 10^{-3}$ (25)	35	[245]
ПВС/сульфоянтарная кислота/фосфомолибденовой кислота/SiO ₂	3.67	$7.55 \cdot 10^{-3}$ (25)	75	
Nafion-115	0.996	$2,6 \cdot 10^{-2}$ (40)	41	[246]

Оптимальным вариантом для работы в ТПТЭ будут являться мембраны **2-6** и **2-9**, умеренно набухающие и при этом имеющие достаточно высокие значения ПОЁ и проводимости.

3.3.4 Окислительная стойкость

Для ряда полученных мембран была определена их окислительная стойкость в реагенте Фентона, полученные результаты представлены на рисунке 3.22.



Рисунок 3.22 – Остаточная масса ряда полученных мембран двух Латинских квадратов и эталонной мембраны Nafion-115 после их нахождения в реагенте Фентона в течение 24 часов

Мембрана ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%} на основе сульфатированного, но не сшитого ПВС после 24-часового агрессивного воздействия окислителя реагента Фентона почти полностью

деградировала. Однако введение в состав мембранного материала даже небольшого количества сшивающего агента (ФУР) увеличивает устойчивость мембранного материала к окислителю, остаточная масса такой мембраны ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%} составляет 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 процентов. Из рисунка 3.22 видно, что 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. По сравнению с литературными данными полученные результаты по окислительной стойкости ПВС-мембран являются высокими. Так, в [247] сшитые глутаровым альдегидом ПВС-мембраны теряют до 80 % от своей исходной массы после 24 часов выдержки в реагенте Фентона.

Для объективной оценки уровня физико-химических свойств разработанных гибридных мембран на основе модифицированного ПВС представляется интересным на примере мембраны **2-6** провести сопоставление её основных показателей с таковыми показателями перспективных катионпроводящих мембран на основе модифицированных ароматических полимеров – сульфированного полиэфирэфиркетона (СПЭЭК или SPEEK) и полибензимидазола/Н₃РО₄ (ПБИ или РБИ), которые рассматриваются в качестве альтернативы коммерческим перфторированным мембранам Nafion (таблица 3.11).

Проводимость СПЭЭК-мембран сильно зависит от степени сульфирования (СС). В работе [248], сообщается, что при СС=40 % СПЭЭК демонстрирует относительно низкую протонную проводимость из-за недостаточного водопоглощения и образования изолированных водных каналов. В то же время, при более высокой СС проводимость СПЭЭК может достигать больших значений: проводимость мембраны СПЭЭК со СС=63 % при комнатной температуре составляет $2.5 \cdot 10^{-2}$ См/см и увеличивается до $3 \cdot 10^{-2}$ См/см при 80 °С [249]. Протонная проводимость мембран на основе ПБИ, допированного фосфорной кислотой, варьируется от $4.6 \cdot 10^{-3}$ См/см при комнатной температуре до $4.8 \cdot 10^{-2}$ при 170 °С [37]. Разработанная мембрана **2-6** достигла максимума проводимости $\sim 10^{-2}$ См/см при 110 °С, что сопоставимо с уровнем проводимости Nafion, СПЭЭК и ПБИ. Согласно [72] величина протонной проводимости мембраны Nafion варьируется в пределах $0.5\text{--}2 \cdot 10^{-1}$ См/см при 30 °С и её работоспособность сильно зависит от влажности. Наши измерения показали, что проводимость мембраны Nafion-115 достигает своего максимума $1.4 \cdot 10^{-2}$ См/см при 45–50 °С.

Степень набухания в воде СПЭЭК и ПБИ зависит от СС кислотой [37]. Так, при СС > 80 % мембраны СПЭЭК растворимы в воде, что ограничивает их применение. Мембраны ПБИ/Н₃РО₄ склоны к вымыванию кислоты в воде. Гибридная мембрана ПБИ/СПЭЭК набухает в воде (28 %). Степень набухания мембраны **2-6** ~70 % после 10 дней выдержки в воде. Мембраны Nafion характеризуются низким набуханием (~15–20 %).

Окислительная стабильность (тест Фентона) СПЭЭК-мембран обратно пропорциональна СС: чем выше СС, тем ниже устойчивость к окислительной деструкции. В частности, время полного разрушения СПЭЭК-мембраны в реагенте Фентона составляет 56 минут при температуре 68 °С [248]. В наших испытаниях мембрана **2-6** после 24 ч выдержки при комнатной температуре в растворе Фентона сохранила 60 % исходной массы, что свидетельствует о приемлемой окислительной стабильности.

Таблица 3.11 – Сравнительный анализ основных физико-химических показателей катионообменных мембран: СПЭЭК, ПБИ/Н₃РО₄, Nafion и ПВС-мембрана **2-6**

Название мембран	Фирма	Максимальное значение проводимости, См/см (при температуре, °С)	Температурный диапазон проводимости, °С	Степень набухания, %	Тест Фентона	Примечание	Ссылки
СПЭЭК*	–	$2.5 \cdot 10^{-2}$ (комн. температура), $3.0 \cdot 10^{-2}$ (80)	25–240	Растворим в воде (при СС > 80)	56 минут (при температуре 68 °С)	Свойства зависят от СС	[249]
ПБИ/СПЭЭК	–	$4.6 \cdot 10^{-3}$	25–250	28	–	–	[37]
ПБИ/Н ₃ РО ₄ **	Celtec Division	$4.6 \cdot 10^{-3}$ (комн. температура), $4.8 \cdot 10^{-2}$ (170)	25–200	–	–	При контакте с водой разрушается кислотно-основной комплекс, и фосфорная кислота вымывается	[37]
Nafion	DuPont	$0.5\text{--}2 \cdot 10^{-1}$ (30)	25–90	~15	–	Низкая протонная проводимость без увлажнения	[72]
Nafion	DuPont	$1.4 \cdot 10^{-2}$ (45–50)	25–90	~ 20 (10 дней)	89 % (остаточная масса после 24 ч при комн.	Низкая протонная проводимость без увлажнения	Эта работа

					температ уре)		
2-6 ПВС		10^{-2} (110)	25–140	70 (10 дней)	60 % (остаточн ая масса после 24 ч при комн. температ уре)	Набухание и проводимость зависит от количества сульфатирующ ий добавки	Эта работа

*СС=63 %

**5,7 моля фосфорной кислоты

Таким образом, сравнительный анализ мембранных материалов СПЭЭК, ПБИ/Н₃РО₄, Nafion и ПВС-мембраны **2-6** показал, что разработанные нами гибридные ПВС-мембраны сопоставимы по ряду параметров с ароматическими мембранами, за исключением температурного диапазона проводимости. Однако низкая стойкость к окислительной деградации катионообменных мембран на основе алифатических и/или ароматических полимеров, не содержащих в своем составе атомы фтора, является одним из основных факторов, ограничивающих их срок службы.

Известно, что нанодисперсный диоксид церия являются наиболее распространенными поглотителями свободных радикалов, образующихся при работе ВВТПТЭ [98]. Ионы церия могут взаимодействовать с активными формами кислорода за счет обратимых окислительно-восстановительных реакций $\text{Ce}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}^{3+} + \cdot\text{OON} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \cdot\text{OON} + \text{H}^+$, $\text{Ce}^{4+} + \cdot\text{OON} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$ [98, 103].

Так, испытания гибридной мембраны Nafion-117[®], содержащей диоксид церия, на ускоренную окислительную деградацию реагентом Фентона (раствор перекиси водорода и железного катализатора) показали снижение скорости эмиссии фтора (отношение массы выделившихся фторид-ионов к исходной массе мембраны) примерно в 4 раза по сравнению с Nafion-117, не содержащей в своем составе оксида переходного металла (0.42 против 1.81 мг/г соответственно) [250].

Анализ литературных данных выявил практически отсутствие научных работ, посвященных получению и изучению катионообменных гибридных на основе модифицированного ПВС, содержащих CeO₂. В связи с этим, целью дальнейшего этапа работы являлось разработка новых термо- и окислительно стойких, с низкой степенью набухания в воде гибридных катионообменных мембран на основе сшитого ПВС, содержащих предварительно полученные и специальным образом диспергированные наночастицы диоксида церия.

ГЛАВА 4 Модификация гибридной катионообменной мембраны диоксидом церия

Гибридные мембраны, содержащие в полимерной матрице неорганические компоненты (оксиды металлов и неметаллов, соли), привлекают внимание исследователей благодаря способности таких добавок повышать температурную и химическую (окислительную) устойчивость мембранного материала, а также снижать его степень набухания в воде [251]. Среди неорганических модификаторов особое место занимают оксиды переходных элементов, в частности CeO_2 , которые выступают в роли поглотителей свободных радикалов, образующихся в процессе эксплуатации [252]. Механизм защитного действия основан на обратимых окислительно-восстановительных переходах $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ [103, 252], представленных в предыдущей главе. При этом важнейшим фактором, определяющим конечные свойства мембранных материалов, являются способы диспергирования и введения нанодисперсных наполнителей, их форма, размер и концентрация [253–255].

Важно отметить, что успешное введение наночастиц CeO_2 в полимерную матрицу во многом определяется методом их синтеза. В отличие от традиционного водного золь-гель процесса, который часто чувствителен к условиям реакции, неводные методы (например, в бензиловом спирте или других органических растворителях) предлагают надёжную синтетическую методологию, позволяющую получать кристаллические наночастицы диоксида церия без последующей высокотемпературной обработки [256, 257]. В таких системах органический растворитель выполняет двойную функцию: он выступает донором кислорода для иона металла и одновременно контролирует рост кристаллов, влияет на форму частиц и их способность к самоорганизации. Реакции проводятся при низкой температуре и не требуют использования поверхностно-активных веществ [257].

Известно, что при образовании нанокристаллического CeO_2 , его поверхностный атом кислорода покидает кристаллическую решетку и оставляет после себя два электрона, которые и локализуются во внутренней оболочке двух ближайших атомов церия, осуществляя переход из Ce^{4+} в Ce^{3+} [258]. Ионный радиус Ce^{3+} (0.1143 Å) больше ионного радиуса Ce^{4+} (0.097 Å), что объясняет расширение кристаллической решетки с уменьшением размеров частиц оксида.

Образование кислородных вакансий в структуре нанокристаллического CeO_{2-x} ведет к повышению доли атомов Ce^{3+} на поверхности частиц и увеличению кислородной нестехиометрии. Нанокристаллический оксид церия представляют собой структуру «ядро/оболочка», где ядром является близкий к стехиометричному оксид церия CeO_2 , а поверхность становится близка по составу к Ce_2O_3 , т.е. кислородная нестехиометрия увеличивается от центра к периферии [259, 260]. Такая структурная особенность обуславливает активность наночастиц оксида церия в окислительно-восстановительных процессах. Благодаря

такой высокой кислородной нестехиометрии наночастицы способны связывать реакционные кислородсодержащие соединения и радикалы [261].

Выбор прекурсора также влияет на структуру и свойства полученных наночастиц оксида. Например, осаждение из растворов солей Се (IV) приводит к образованию более стехиометрических наночастиц по сравнению с образцами, синтезированными из солей Се (III) [262].

Исходя из вышесказанного, выбранный нами метод жидкофазного синтеза диоксида церия в бензиловом спирте из прекурсора CeNO_3 (III) (рисунок 2.4) позволит получить высокоактивные наночастицы CeO_2 , эффективно улавливающие в мембранном материале кислородсодержащие радикалы, образующиеся при работе ТПТЭ. Помимо этого, бензиловый спирт и образующийся в результате реакции бензойный альдегид, адсорбируясь на поверхности наночастиц оксида, будут способствовать повышению седиментационной устойчивости коллоидного раствора на основе диметилсульфоксида, пригодного для введения в мембранный материал на основе ПВС.

4.1. Наночастицы диоксида церия и его коллоидные растворы

Рентгеновская дифракция использовалась для оценки чистоты и кристалличности свежеприготовленного CeO_2 (рисунок 4.1а). Рентгенофазовый анализ выявил структуру флюорита с параметрами, соответствующими литературным данным [263] по диоксиду церия (пространственная группа Fm-3m , №225 согласно Международным Таблицам). На рисунке 4.1а приведен измеренный профиль и указаны положения характерных пиков, визуализированных по выбранной структурной модели при помощи программы VESTA [264]. Значимых дополнительных пиков не выявлено, что подтверждает монофазность полученного состава.

Увеличение ширины рефлексов по сравнению с инструментальными величинами может быть связано с нанодисперсностью порошка CeO_2 . Размер области когерентного рассеяния наночастиц диоксида в предположении её изотропного характера был определен по формуле Шеррера [265] при помощи онлайн-калькулятора InstaNANO [266] по пику с наибольшей интенсивностью (111) и составил 9–10 нм.

ИК-спектры порошка диоксида церия (рисунок 4.1б) демонстрируют наличие широкой полосы поглощения при $3530\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям связанных водородными связями О–Н групп бензинового спирта и воды, в котором получали диоксид церия.

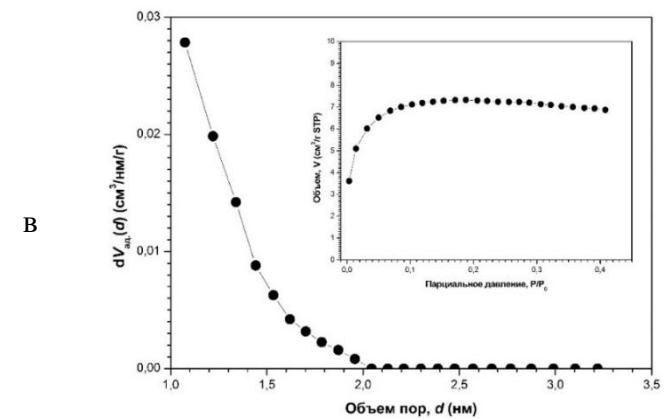
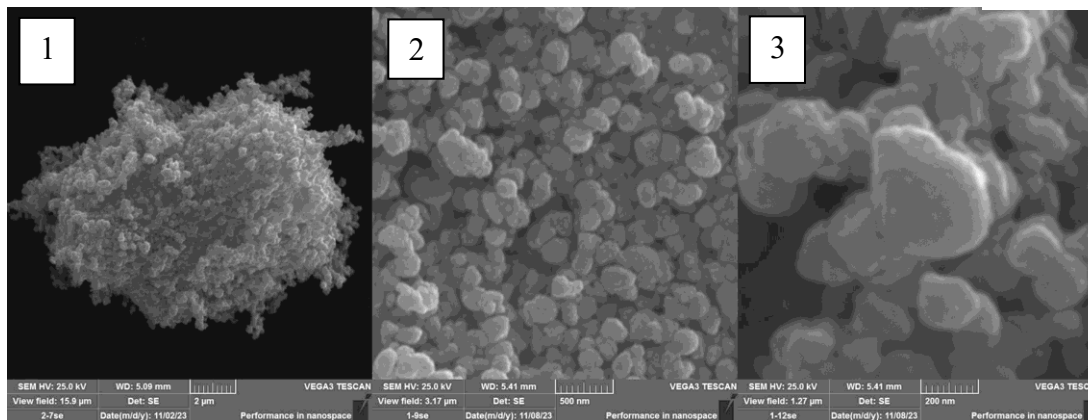
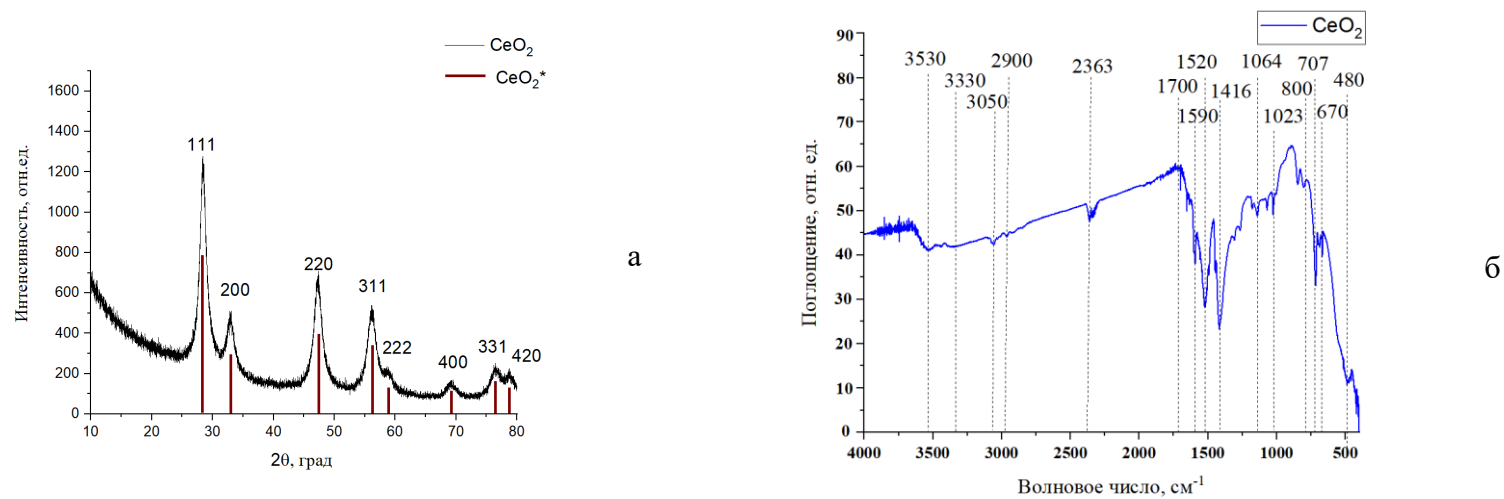


Рисунок 4.1– а – Экспериментальная дифрактограмма диоксида церия и штрих-диаграмма CeO_2 , визуализированная по литературным данным;
 б – ИК-спектр диоксида церия, приготовленного в таблетке KBr; в – СЭМ-изображения полученного порошка диоксида церия, снятые при разном увеличении, бар-линии – 2 мкм – 1, 500 нм – 2, 200 нм – 3; г – распределение пор по размерам $dV(d)$, полученное в рамках модели БДХ.
 На вставке – изотерма адсорбции азота для наночастиц диоксида церия

Наблюдаются деформационные колебания O–H, усиленные плоскостными колебаниями C–H при 1209 см^{-1} . Валентные колебания C–H: ароматические — $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, метиленовые — $2940\text{--}2860\text{ см}^{-1}$. На ИК-спектре также наблюдаются менее интенсивные полосы – валентные колебания C–O группы бензилового спирта при 1023 см^{-1} , валентные колебания C–C ароматического кольца $1520, 1416\text{ см}^{-1}$ [267]. Внеплоскостные колебания ароматических C–H при 745 см^{-1} . Деформационные колебания C–C ароматического кольца — 707 см^{-1} . Низкоинтенсивная полоса поглощения в области 1690 см^{-1} , вероятно, соответствует колебанию карбонильной группы бензальдегида, адсорбированного на поверхности оксида. А полосы при 1590 и 1700 см^{-1} — колебанию связи бензольного кольца альдегида [268]. Полоса поглощения в области $450\text{--}550\text{ см}^{-1}$ соответствует валентному колебанию связи Ce–O [269]. Ряд полос поглощения могут соответствовать колебанию связей ДМСО: при 1064 см^{-1} колебанию связи S=O, а в области $1470\text{--}1420\text{ см}^{-1}$ и $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ колебанию связи C–H [270]. Полоса поглощения при 2363 см^{-1} , вероятно, соответствует сорбированному атмосферному CO₂ [271].

На СЭМ-изображениях (рисунок 4.1в, 1–3), видно, что оксидный порошок достаточно однородный, состоит из шарообразных агрегатов размером $150\text{--}200\text{ нм}$, которые в свою очередь состоят из плотно прилегающих друг к другу частиц меньшего размера.

Распределение пор диоксида церия (рисунок 4.1г), полученное в рамках модели Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ) из изотермы адсорбции в диапазоне парциальных давлений азота $P/P_0 = 0 \div 0.4$, представлено по размерам $dV(d)$ (вставка на рисунке 4.1г). Из рисунка видно, что исследуемый порошок CeO₂ является микропористым ($d < 2\text{ нм}$), что согласуется с видом изотермы адсорбции, которая относится к типу I (изотерма Лэнгмюра) по классификации ИЮПАК и присуща, в основном, микропористым образцам. Исходя из этого, оценка удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$) наночастиц CeO₂ проводилась с использованием модели Лэнгмюра, и составила $S_{\text{Лэнгмюр}} \approx 34\text{ м}^2/\text{г}$.

Полученный микропористый порошок диоксида церия диспергировали в ДМСО при различных условиях (таблица 2.3). Размер коллоидных частиц, их ζ -потенциал и тип дисперсности представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры коллоидных растворов наночастиц CeO₂ в ДМСО

Маркировка	Размер частиц, $D \pm 1$, нм	Дзета потенциал, $\zeta \pm 3$, мВ	Индекс полидисперсности (ИП)* ± 0.05	Время М (скорость вращения в обр/мин)/УЗ диспергирования, мин
1	211	7	0.28	30 (13100)/30
2	84	46	0.08	15 (13100)/15

3	153	30	0.27	30 (13100)/15
4	224	16	0.33	-/30
5	206	29	0.35	-/15
6	165	10	0.20	15 (10350)/15
7	87	17	0.23	30 (10350)/30
8	198	19	0.21	30 (13100)/30
9	280	36	0.18	15 (18600) / 15
10	189	11	0.22	15(13100)/15

* Значения индекса ранжируются от 0 до 1. ИП менее 0.1 — указывает на узкое распределение частиц по размерам (монодисперсность). ИП больше 0.1 — означает широко дисперсное распределение частиц по размерам (полидисперсность).

Как видно из таблицы 4.1 значения ζ -потенциала коллоидных растворов CeO_2 № 2, 3 и 9 составили 46 ± 3 , 30 ± 3 и 36 ± 3 мВ, соответственно, что указывает на их высокую агрегативную устойчивость. Среди них наименьшую величину гидродинамического диаметра коллоидных частиц (84 нм) и высокую монодисперсность (ИП 0.08) (рисунок 4.2) имел раствор № 2, полученный с помощью М (в течение 15 мин, при скорости ~13100 оборотов в 1 мин) и УЗ (в течение 15 мин) диспергирования.

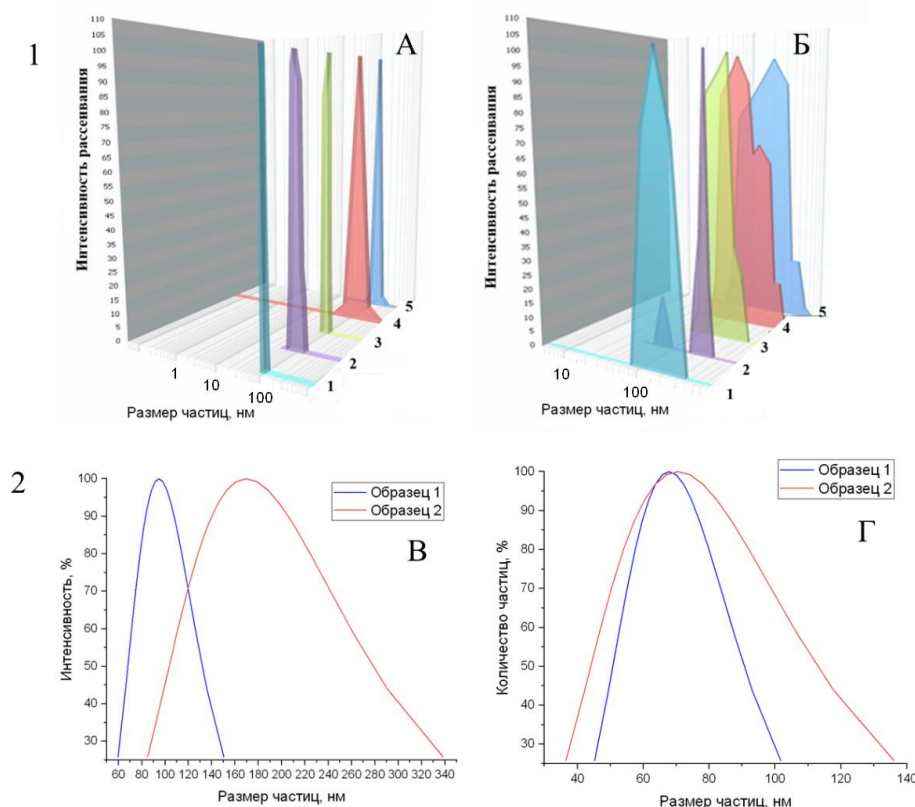


Рисунок 4.2 – Распределение наночастиц CeO_2 в ДМСО по размерам: 1 – зависимость интенсивности рассеяния от размера частиц коллоидных растворов № 2 – А и № 10 – Б (каждый

образец измерялся 5 раз, интервал между измерениями составлял 3 сек). 2 – логнормальное распределение частиц CeO_2 в ДМСО: В – по интенсивности рассеяния в № 2 – 1 и в № 10 – 2, Г – по количеству частиц в № 2 – 1 и в № 10 – 2.

Для получения гибридных мембран на основе ПВС был выбран коллоидный раствор № 2, обладающий наилучшими параметрами устойчивой дисперсионной системы.

4.2. Состав, строение и свойства полученных гибридных мембран

Согласно данным, представленным на рисунке 4.3, ИК-спектры гибридных мембран **2-6** и **2-6-1**, составов ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС и ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/ CeO_2 практически идентичны друг другу, вероятно, потому что введенный в мембранный материал 1 масс. % CeO_2 практически не влияет на положение максимумов характеристических полос поглощения.

В области $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ определяются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связанной гидроксильной группы О–Н. За колебания в области $2500\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ отвечают валентные колебания связей С–Н основной цепи полимера. Деформационные колебания группы $-\text{CH}_2-$ наблюдаются около 1410 см^{-1} – ножничные колебания, и в области $770\text{--}890\text{ см}^{-1}$ – маятниковые. Полоса поглощения при 1725 см^{-1} , вероятно, представляет остаточные повторяющиеся звенья винилацетата ($-\text{CO}-\text{O}-$).

Характеристические полосы поглощения ФУР, присоединенного к полимерной цепи, наблюдается в области $3000\text{--}3200$ и $1510\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ группы фуранового кольца, а также при 720 см^{-1} внеплоскостные деформационные С–Н колебания фуранового кольца; около $1050\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ ацетальной группы, образующейся в результате реакции ацетализации.

Характеристические полосы поглощения колебания связей производных АСК определяются колебанием связи $\text{S}=\text{O}$ сульфатной группы ($-\text{O}-\text{SO}_3-$) в области $900\text{--}1140$ и $1411\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ и $\text{C}_{\text{углеродный скелет}}-\text{O}-\text{SO}_3-$ в области $1100\text{--}1140\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения в области 1390 и $3300\text{--}3030\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии NH_4^+ группы. Полоса при $\sim 580\text{ см}^{-1}$, вероятно, соответствует колебаниям $\text{S}-\text{N}$ связи АСК или ее производному, не вступивших во взаимодействия с ОН группами ПВС.

Полоса поглощения, соответствующая растяжению силоксановой связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, частично накладывается на полосу поглощения колебания сульфатной группы и наблюдаются на ИК-спектре как широкая и интенсивная полоса в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения в

области $\sim 1090 \text{ см}^{-1}$ (колебание связи Si–O–R), вероятно, указывает на образование ковалентной связи между органическими и неорганическими компонентами гибридной мембраны.

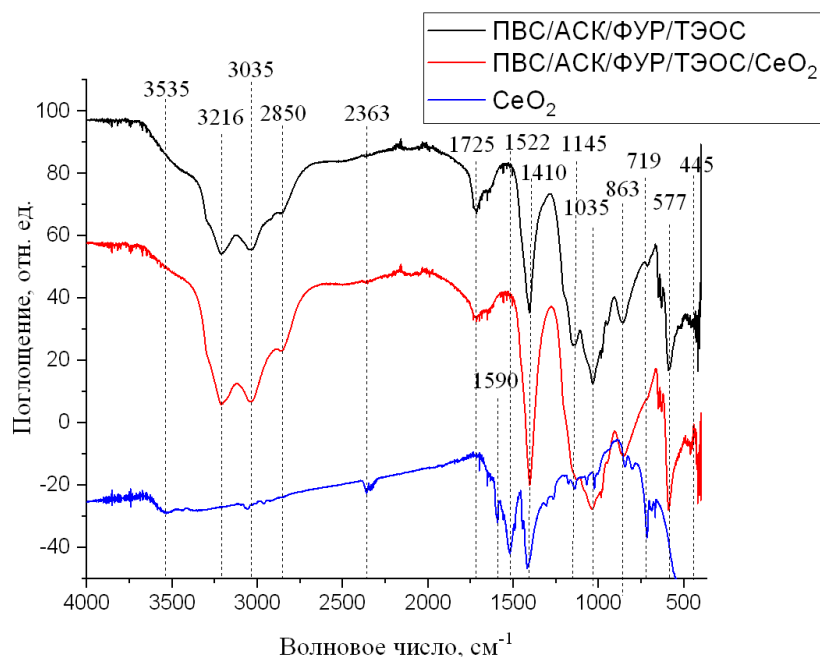


Рисунок 4.3 – ИК-спектр наночастиц диоксида церия (приготовленные в таблетке KBr) и гибридных катионообменных мембран (использовалась приставка НПВО): **2-6** $\text{PVC}_{27\%}/\text{АСК}_{22\%}/\text{ФУР}_{47\%}/\text{ТЭОС}_{4\%}$ и **2-6-1** $\text{PVC}_{27\%}/\text{АСК}_{21\%}/\text{ФУР}_{47\%}/\text{ТЭОС}_{4\%}/\text{CeO}_2\text{—}1\%$

Морфология поверхности синтезированных мембран, их поперечных сколов, а также состав изучены с помощью СЭМ и ЭДС и представлены на рисунке 4.4а–в. Толщина скола мембраны без оксида составляет более 120 мкм, а с оксидом ~ 40 мкм. Сколы гибридных катионообменных мембран при увеличении в ~ 100 тыс. раз имеют достаточно плотную и однородную структуру (рисунок 4.4а (1, 3)). При еще большем увеличении видно, что мембрана с диоксидом церия более структурирована и имеет меньше неровностей, «полостей» и «выпуклостей», чем мембрана без него (рисунок 4.4а (2, 4)).

Данные ЭДС с элементным картированием (рисунок 4.4б, в) поверхности гибридных мембран (**2-6-1**) с диоксидом церия и без него (**2-6**) подтверждают наличие таких элементов, как С, О, S, Si и Се. Перечисленные элементы, кроме Се, равномерно распределены по поверхности мембран.

Вероятно, наночастицы CeO_2 неравномерно распределены и в полимерной матрице ПВХ. Скорее всего, для более равномерного их распределения в объеме мембранного материала и на поверхности, необходимо вводить коллоидный раствор CeO_2 в реакционную смесь капельно, с помощью делительной воронки.

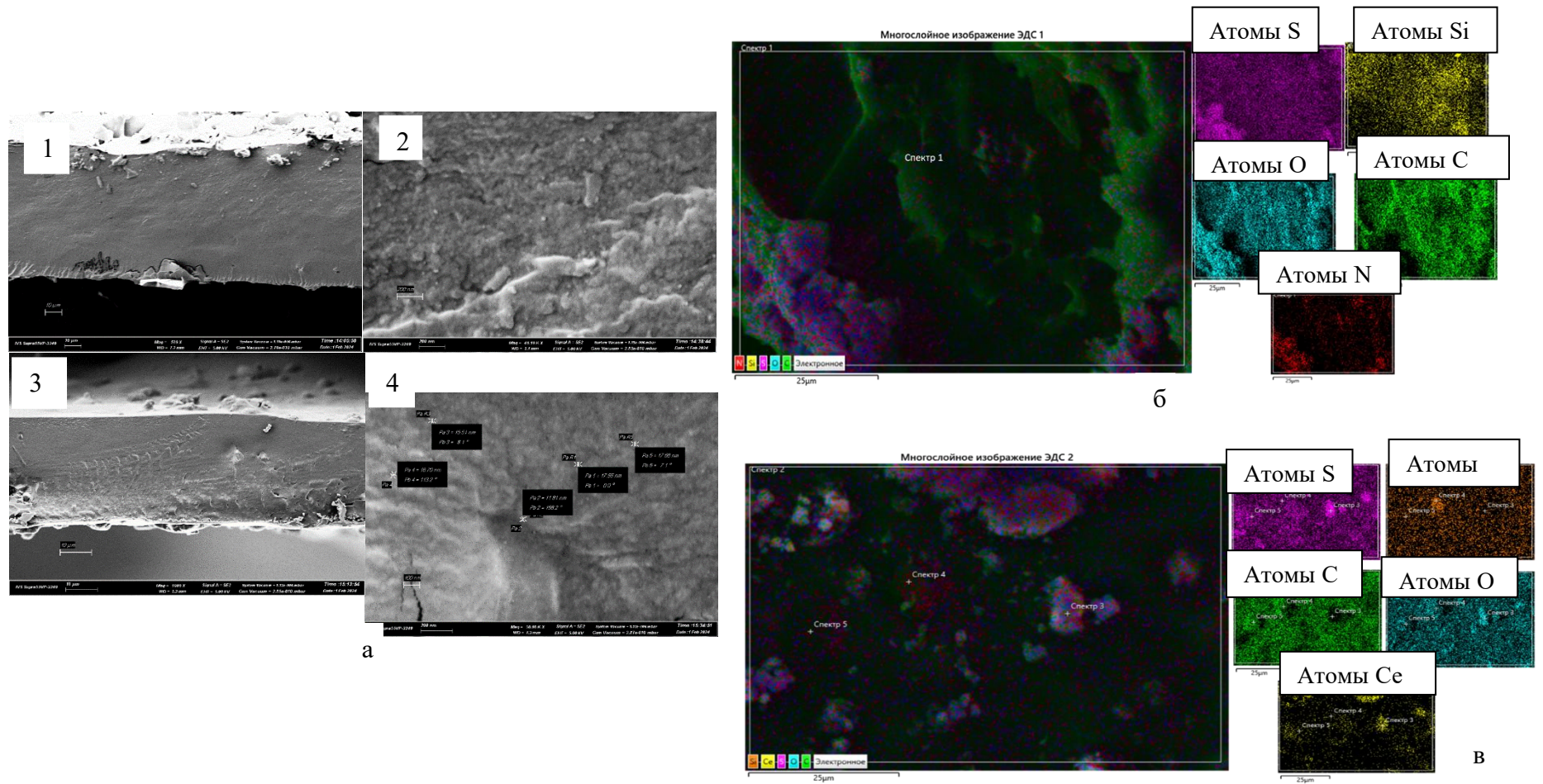


Рисунок 4.4 – а – Изображение СЭМ гибридных мембран 2-6 (1, 2) и 2-6-1 (3, 4) при различном увеличении, бар-линия 10 мкм – 1, 3 и 200 нм – 2, 4; Изображения СЭМ (бар-линия 25 мкм) и картирование энергодисперсионной спектроскопии в выделенных областях сканирования гибридных мембран: б – 2-6 и в – 2-6-1

Термограммы комплексного термического анализа гибридных мембран представлены на рисунке 4.5а–в. На кривых ТГ и ДТГ двух гибридных мембран видно наличие пяти ступеней потерь массы и трех участков монотонных потерь массы без ощутимых тепловых эффектов. Все участки на кривых комплексного термического анализа гибридных мембран достаточно тождественны.

Первая ступень кривой ДСК до 80 °С характеризуется слабым эндо эффектом, вероятно, соответствующим удалению абсорбированной воды из воздуха и молекул воды, образующихся при сшивании цепей ПВС. При этом гибридная мембрана без наночастиц CeO_2 теряет немного больше воды, чем мембрана с CeO_2 : 4.69 % против 0.92 %.

По кривым ДСК (рисунок 4.5в) можно определить температуру стеклования (T_g) модифицированного ПВС – эндо-эффект в температурных интервалах 100–112 °С (мембрана с CeO_2) и в 100–115 °С (мембрана без диоксида церия). Полученные данные соответствуют литературным [118].

Вторая ступень ДСК кривой до 200 °С показывает наличие экзотермического эффекта с максимумом при 190 °С для гибридной мембраны с CeO_2 и 184 °С без него, потеря массы на этом участке равна 25.95 и 28.24 %, соответственно. Образование этой ступени, вероятно, обусловлено началом разложения остаточного органического растворителя в мембранах – ДМСО.

Ровный участок до 250 °С соответствует потерям массы мембранных материалов: с CeO_2 , равный 11.23 %, и без CeO_2 – 9.01 %. На участке от 250 до 310 °С (третья ступень) наблюдается заметный экзотермический эффект с максимумом 299 °С для гибридной мембраны с CeO_2 и 296 °С без CeO_2 , потеря массы которых составила 14.21 и 15.39 %, соответственно. Эти потери объясняются началом процесса десульфатирования мембран [118].

Дальнейшее десульфатирование мембранного материала происходит в диапазоне температур от 310 до 370 °С (четвертая ступень) с максимумом при 352 °С и потерей массы 7.82 % для мембраны с CeO_2 и максимум при 346 °С и потерей массы 8.24 % для мембраны без оксида.

В интервале температур от 370 до 460 °С на кривой ДСК наблюдается практически ровный участок со слабым отклонением в сторону экзотермии, потеря массы составила 1.82 и 3.47 % для мембран с и без CeO_2 .

При температурах от 460 до 650 °С (пятая ступень) наблюдается высокоэнергетический экзотермический эффект с максимумом при 594 °С и потерей массы, равной 29.78 %, для мембраны с CeO_2 и с максимумом при 601 °С и потерей массы 26.69 % для мембраны без CeO_2 . Это объясняется деструкцией полимерной цепи ПВС. Интересно то, что процесс разложения ПВС у мембраны **2-6-1** начинается на ~7 °С раньше и происходит более интенсивно, чем у мембраны ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС.

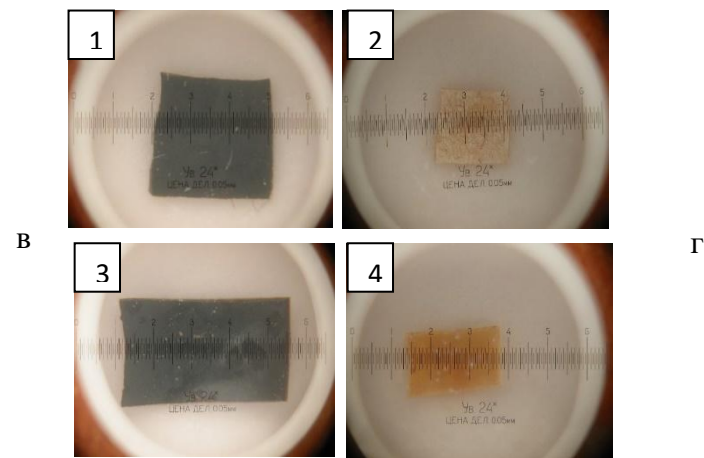
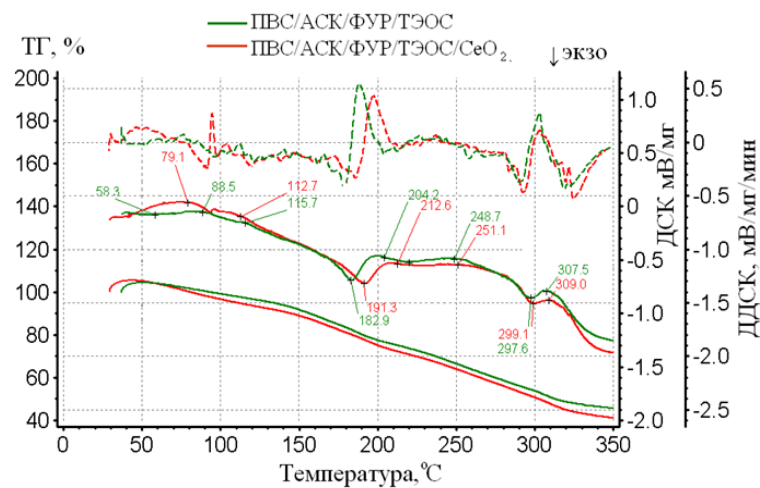
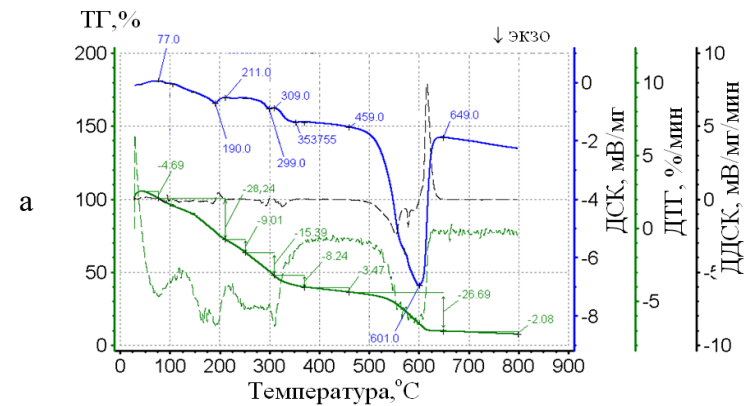
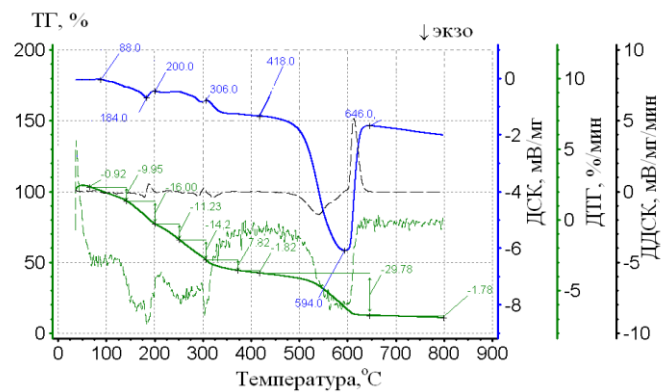


Рисунок 4.5 – Кривые ТГ, ДСК, ДТГ и ДДСК – полученные при термообработке мембран **2-6** (а) и **2-6-1** (б) в интервале температур от 30 до 800 °С и (в) от 30 до 350 °С (где **2-6** – зеленые и **2-6-1** – красные кривые) со скоростью нагрева 20 (С в минуту в потоке воздуха 75 мл в минуту; Г – микрофотографии мембран **2-6** и **2-6-1** до (1, 3) и после (2, 4) термообработки до 800 °С, при 24×кратном увеличении

Вероятно, диоксид церия при достижении определенных температур в мембранном материале начинает действовать как катализатор, ускоряя процесс разложения органической составляющей [272].

На последнем отрезке кривой ДСК от 650 до 800 °С наблюдается ровный участок со слабым отклонением в сторону экзотермии, что связано с завершением процессов деструкции органического материала мембран. На кривой ТГ этим процессам соответствует участок монотонных потерь: 1.78 % для мембраны с CeO_2 и 2.08 % для мембраны без CeO_2 .

Несмотря на то, что диоксид церия при достижении температур в мембранном материале выше 400 °С начинает работать как катализатор, ускоряя разложение органических веществ, общая потеря массы мембраны **2-6-1** (93.54 % < 97.81 %, соответственно). Диоксид церия способствует повышению влагоудержания и термической стабильности мембранного материала.

На рисунке 4.5г представлены снимки мембран до и после термообработки, исходная мембрана **2-6** была черного цвета и однородная (1). После термического воздействия (2) мембрана стала светло-бежевой, а на её поверхности появились микротрещины, при этом длина уменьшилась с 3.57 до 1.90 мм, что составляет 46.78% усадки. Гибридная мембрана **2-6-1** до термического воздействия была черной, с небольшими включениями (рисунок 4.5в, 3). После термического воздействия (4) мембрана стала темно-желтой с белыми частичками, размером до 0.10 мм. При этом её длина уменьшилась с 3.80 до 2.40 мм, что составляет 36.84% усадки.

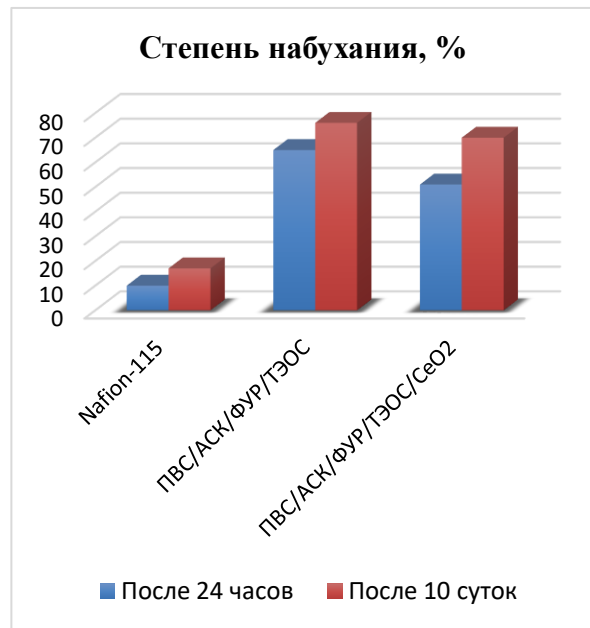
Степень набухания полученных гибридных мембран была определена после 24 часов и 10 суток выдержки в дистиллированной воде при комнатной температуре (рисунок 4.6а). Гибридная мембрана, допированная наночастицами оксида, обладает меньшей степенью набухания в воде (70%), чем мембрана без наночастиц (80%). Однако, 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, результаты приведены на рисунке 4.6б. 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%. Авторы [160], где описана та самая методика безводного синтеза диоксида церия, которую мы применили в своей работе, исследовав полученный оксидный порошок с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показали, что он имеет высокую концентрацию Ce^{3+} на своей поверхности и, следовательно, большое количество кислородных вакансий. Скорее всего, благодаря такой высокой кислородной нестехиометрии наночастиц оксида и повышается окислительная стойкость гибридных мембран с CeO_2 .

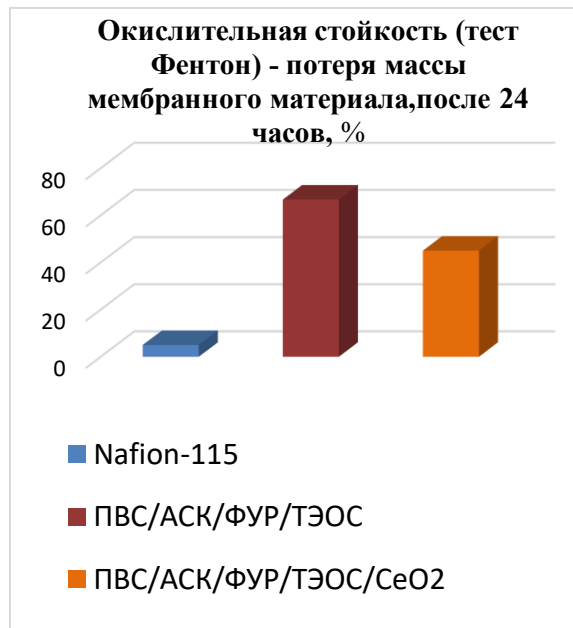
Полученный гибридный мембранный материал на основе модифицированного ПВС зачастую превосходит аналоги по значениям степени набухания в воде и окислительной стойкости под действием реагента Фентона. Так, степень набухания в воде различных мембран на основе ПВС варьируется от 50 до 400% в зависимости от модификатора и времени нахождения в воде [63]. Согласно работе [85], для мембраны на основе ПВС, модифицированной сульфосукциновой кислотой и наночастицами SiO_2 , потеря массы составила более 40% по истечению 120 мин выдержки в реагенте Фентона.

Полученные значения удельной ионной проводимости гибридных мембран и мембраны Nafion-115 приведены на рисунке 4.6в. Температурный диапазон ионной проводимости гибридных мембран значительно шире, чем мембраны Nafion-115, и составляет $20 \div 140$ °С, против $20 \div 80$ °С. Наибольшие значения удельной проводимости среди увлажненных мембран имела гибридная мембрана **2-6**, $8.4 \cdot 10^{-2}$ См/см при температуре 90 °С. Введение наночастиц диоксида церия снижает значения максимума ионной проводимости гибридной мембраны **2-6-1** до $3.1 \cdot 10^{-2}$ См/см, при этом ее температурный максимум смещается в сторону больших температур и составляет 100 °С. По сравнению с полученными данными, максимум ионной проводимости увлажненной мембраны Nafion-115 составил $1.41 \cdot 10^{-2}$ См/см при 40°С.

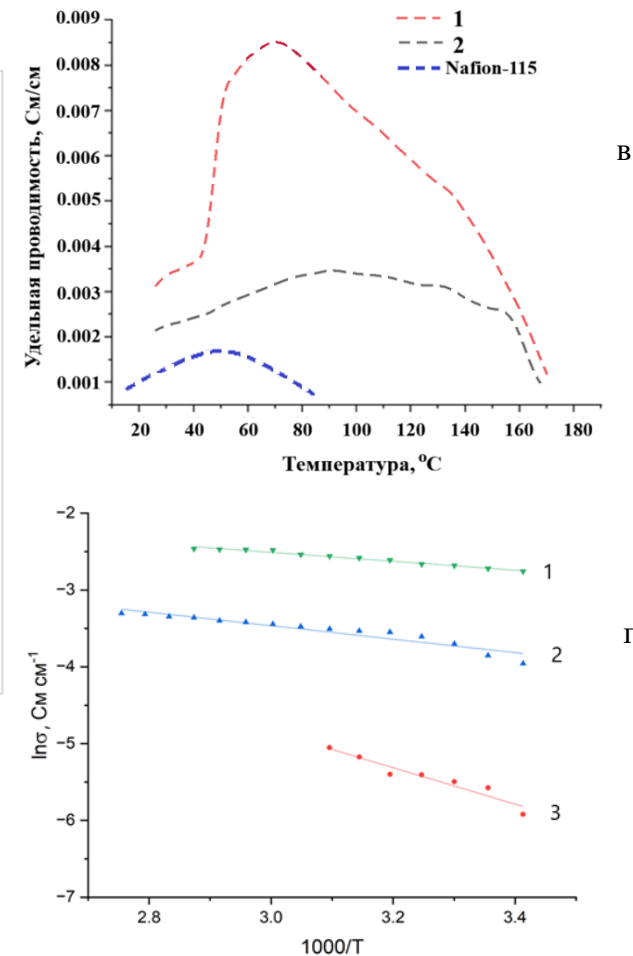
Зависимость логарифма ионной проводимости гибридных катионообменных мембран на основе ПВС от обратной температуры представлена на рисунке 4.6г. Данная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса [273]. Для гибридных мембран энергия активации проводимости отличалась и составила 0.076 (с оксидом) и 0.05 эВ (без оксида) (таблица 4.2). Выше 120°С наблюдалось увеличение энергии активации проводимости. Для мембраны Nafion-115 энергия активации составляет 0.209 эВ и увеличивается при температуре выше 50°С [16].



а



б



в

г

Рисунок 4.6 – а – Степень набухания гибридных мембран **2-6** ПВС_{27%}/АСК_{22%}/ ФУР_{47%}/ТЭОС_{4%} и **2-6-1** ПВС_{27%}/АСК_{21%}/ФУР_{47%}/ТЭОС_{4%}/CeO₂–1% после 24 часов и 10 суток выдержки в воде; б – массовый процент потери мембранного материала после 24 часов выдержки в реагенте Фентона; в – зависимость удельной ионной проводимости катионообменных мембран от температуры: **2-6** (1), **2-6-1** (2) и Nafion-115; г – зависимость логарифма ионной проводимости от обратной температуры полученных гибридных мембран: 1) **2-6**, 2) **2-6-1** и 3) Nafion-115

Таблица 4.2 – Рассчитанные значения энергии активации для мембран Nafion-115 и полученных гибридных мембран: 1) 2-6 и 2) 2-6-1

Образец	Nafion-115	1	2
Энергия активации			
в КДж/моль	20.13	4.82	7.27
в эВ	0.209	0.05	0.076

Снижение энергии активации протонного переноса у гибридной мембраны, не содержащей CeO_2 , в 1.5 раза по сравнению с Nafion, вероятно, связано с определенным соотношением функциональных компонентов мембраны и наличием силоксановой компоненты. Диоксид церия способствует повышению энергии активации проводимости гибридного материала так, что она становится практически равной таковой мембраны Nafion. Скорее всего, наночастицы CeO_2 связывают часть функциональных групп, отвечающих за проводимость гибридной мембраны, замещая катионы и, тем самым, понижая концентрацию носителей [274].

Таким образом, комплексный анализ, а также различные методы испытания гибридных мембран показали, что диоксид церия способствует повышению влагоудержания, термической стабильности и окислительной стойкости мембран, и уменьшению их степени набухания в воде.

Введение наночастиц оксида снижает значение максимума ионной проводимости гибридной мембраны с $8.4 \cdot 10^{-2}$ до $3.1 \cdot 10^{-2}$ См/см, при этом ее температурный максимум смещается в сторону больших температур и составляет 100°C .

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ МЕМБРАН

5.1 Апробация твердополимерных электролитов в топливных ячейках

По результатам комплексного исследования состава, структуры и физико-химических свойств, полученных катионообменных ПВС-мембран для электрохимических испытаний в составе мембранно-электродных блоков (МЭБ) ячеек ТПТЭ (топливные ячейки) были выбраны мембраны 2-6 и 2-9, обладающие приемлемыми значениями степени набухания и ионной проводимости. Для сравнительного анализа использовали коммерческую мембрану Nafion-115.

Тестирование ПВС-мембран проводили в двух типах топливных ячеек, отличающихся друг от друга площадью МЭБ: 7.84 и 1 см²

На рисунке 5.1 представлены нагрузочные характеристики топливных ячеек с ПВС-мембранами и мембраной Nafion, полученные в температурном диапазоне 20÷35 °С.

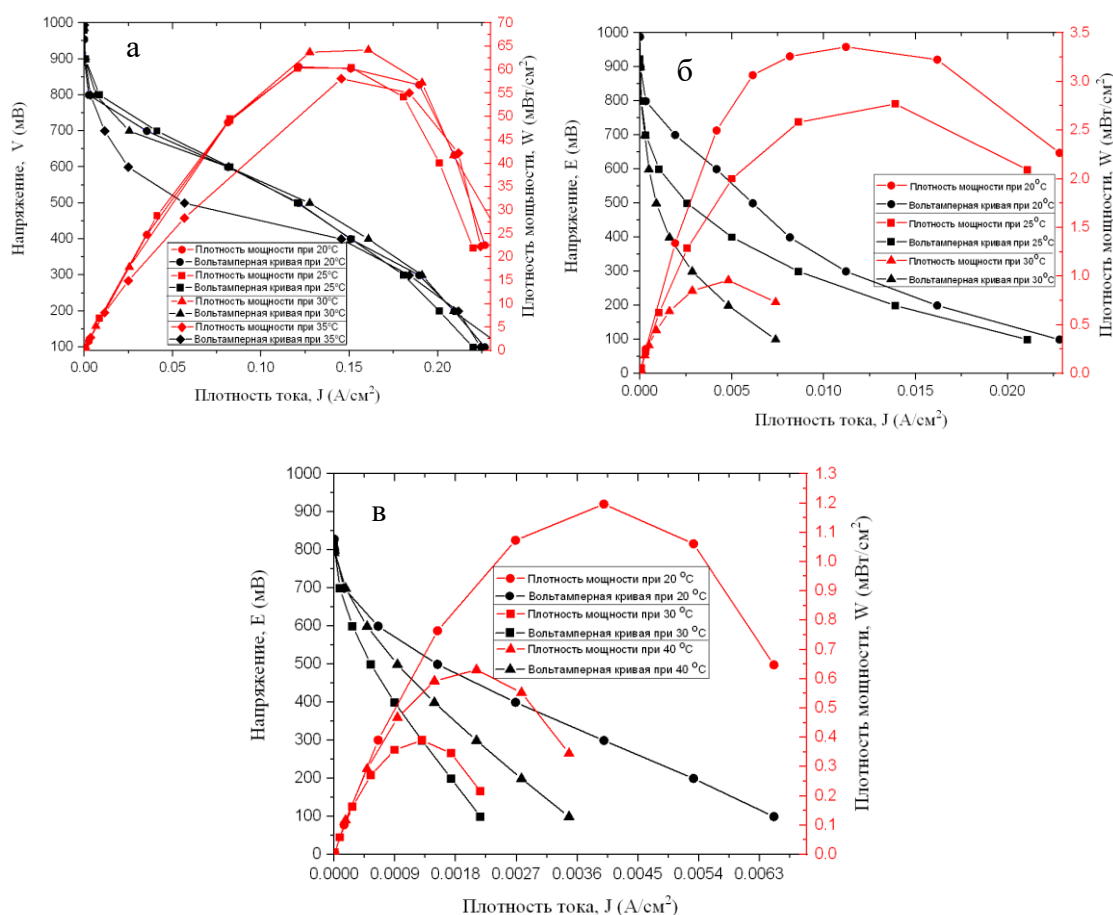


Рисунок 5.1 – Вольтамперные (черные кривые) и мощностные (красные кривые) кривые топливных ячеек с мембранами: а) Nafion-115, б) 2-6, в) 2-9 при температурах от 20 до 35°С

Форма поляризационных кривых (зависимость напряжения от плотности тока) для всех мембран качественно одинакова и может быть разделена на три характерные области:

Область активационной поляризации (малые плотности тока) – здесь преобладают кинетические затруднения электрохимических реакций на катализаторе. Падение напряжения описывается уравнением Тафеля и определяется током обмена и коэффициентом переноса [275]. У образцов **2-6** и **2-9** этот участок выражен сильнее, чем у Nafion, что свидетельствует о более низкой активности каталитического слоя или плохом контакте его с мембраной.

Омическая область (средние плотности тока) – здесь напряжение падает почти линейно с ростом тока; наклон прямолинейного участка определяет суммарное омическое сопротивление ячейки (включая сопротивление мембраны, каталитических слоёв и контактов). Для разработанных мембран этот наклон значительно круче, чем для Nafion, что говорит о повышенном внутреннем сопротивлении МЭБ с ПВС-мембранами.

Концентрационная область (высокие плотности тока) – при приближении к предельным токам диффузионные ограничения подвода газов приводят к резкому спаду напряжения. У образцов **2-6** и **2-9** этот спад наступает при значительно меньших плотностях тока, чем у Nafion, что указывает на ухудшенный массоперенос в электродных слоях.

Мощностные кривые имеют колоколообразный вид, типичный для ТПТЭ: мощность растёт с током до некоторого максимума, после чего снижается из-за доминирования омических и концентрационных потерь. Для Nafion-115 максимальная плотность мощности (64.2 мВт/см^2) достигается при 30°C ; при дальнейшем нагреве мощность падает, что, согласно [275], связано с дегидратацией мембраны и ростом омических потерь. Плотность мощности МЭБ с **2-6** достигает своего максимума при 20°C и составляет 3.35 мВт/см^2 , а МЭБ с **2-9** при той же температуре – 1.2 мВт/см^2 . Значение плотности мощности зависит от концентрации ионного допанта в электролитической мембране: чем она выше, тем выше мощность МЭБ [67]. При повышении температуры значения плотности мощности двух МЭБ снижаются, что, по-видимому, связано с повышением сопротивления контакта «электрод/электролит», вследствие ускорения процессов деградации каталитического слоя. ЭДС исследованных ячеек ТЭ с **2-6** составляла 930 мВ, с **2-9** – 840 мВ и с Nafion-115 – 990 мВ.

Сравнение с литературными данными [67, 108] показывает, что для мембран на основе ПВС достижимые мощности ТЭ составляют десятки милливатт (при напряжении 300 – 500 мВ и влажности более 50%). В нашей работе получены приемлемые значения для состава **2-6**: стационарный ток при напряжении 300 мВ достигает $\sim 90 \text{ мА}$ при влажности более 80 %, соответственно мощность топливной ячейки составила 30 мВт. Вероятно, применение ионопроводящего раствора ПВС/АСК (комплементарного к ПВС-мембране), в качестве

компоненты каталитических чернил, позволит снизить омические потери и повысить мощность ТЭ в несколько раз.

Результаты работы ТЭ с МЭБ с площадью 1 см^2 с гибридной мембраной 2-6

Для проведения стендовых испытаний в МЭБ топливной ячейки (ТПТЭ) с активной площадью 1 см^2 была использована мембрана **2-6**. При подаче газов (водорода и кислорода воздуха) в электродные пространства топливной ячейки динамика НРЦ МЭБ 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 5.2-1).

На рисунке 5.2-2 представлена зависимость тока кроссовера водорода от потенциала. При потенциале ~ 0.8 В ток стабилизируется на уровне $\sim 0.5 \text{ mA/cm}^2$. Такие показатели кроссовера водорода для мембраны **2-6** в ~ 2 раза ниже аналогичных показателей мембраны Nafion эквивалентной толщины, измеренных в тех же условиях.

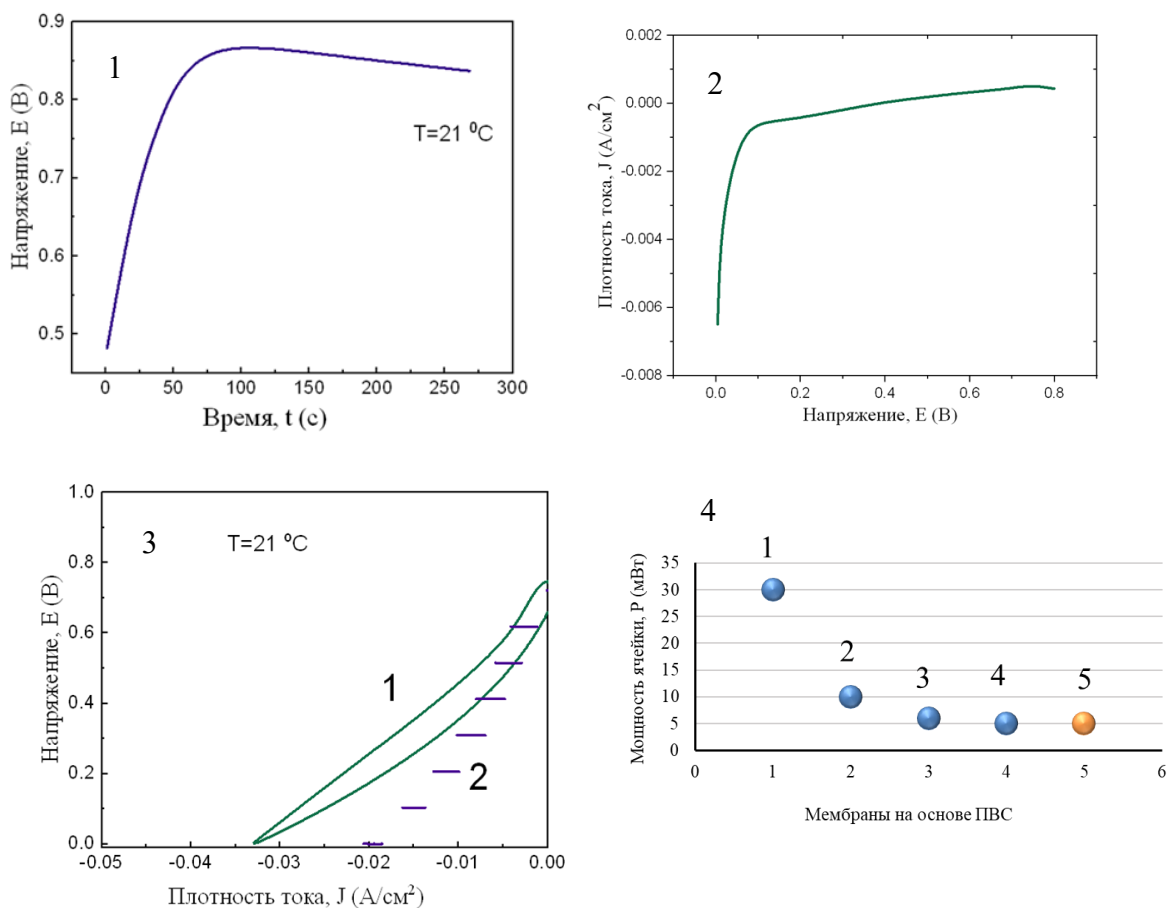


Рисунок 5.2 – Стендовое испытание МЭБ с мембраной **2-6**: 1) Зависимость напряжения разомкнутой цепи от времени; 2) Кроссовер водорода; 3) ВАХ МЭБ: 1. Потенциодинамическая кривая. 2. Потенциостатическая кривая, скорость поляризации 50 мВ/с. Комнатная температура и атмосферное давление. Среда: влажные O_2/H_2 ; 4) Мощность МЭБ с ПВХ-мембранами: 1 –

ПВС/п-фенолсульфоновая кислота (ФСК) мольное соотношение 8:1 (влажность 95%), 2 – ПВС/ФСК мольное соотношение 7:1 (влажность 76%), 3 – ПВС/ФСК мольное соотношение 7:1 (влажность 58%), 4 – ПВС/фенол-2,4-дисульфокислота мольное соотношение 6:1 (влажность 58 %) [67], 5 – мембрана **2-6** (влажность более 95%). Условия съемки: комнатная температура и атмосферное давление.

ВАХ, полученные в потенциодинамическом режиме, (рисунок 5.2-3) 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/см^2) и показана в сравнении с данными из литературных источников (рисунок 5.2-4). Плотность мощности МЭБ площадью $7.84 \text{ см}^2 <$ плотности мощности МЭБ площадью 1 см^2 , вероятно, различные условия их изготовления влияют на мощностные характеристики экспериментальных ТЭ.

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.

5.2 Апробация микробного топливного элемента

5.2.1 Микробиологические испытания на биоактивность мембранного материала

Для ряда гибридных мембран Латинских квадратов 1 и 2 было рассмотрено влияние на рост электрогенных анаэробных бактерий рода *Shewanella* (штамма 6CH5), используемой нами в экспериментах, результаты представлены на рисунке 5.3. Для оценки биоактивности использовали изменение колониеобразующей единицы (КОЕ) от времени нахождения образцов мембран.

а

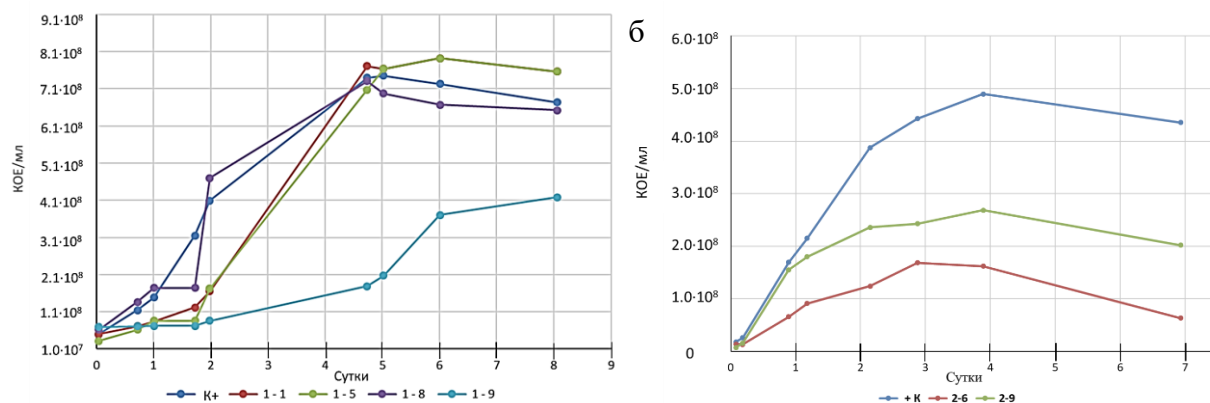


Рисунок 5.3 – График зависимости КОЕ от времени культивирования бактерий в присутствии гибридных мембран группы Латинский квадрат 1 – а) 1-1, 1-5, 1-8, 1-9 и 2 – б) 2-6 и 2-9

В стерильной среде без бактерий рост культуры не происходил (вариант –К) (данные не показаны). В положительном контроле (+К) рост бактерий сопровождался наличием 2 фаз: более быстрого роста (0 – 2 суток) (скорость роста – 0.97 сут^{-1}) и фазой замедленного роста (2 – 5 суток) (скорость роста – 0.19 сут^{-1}), рисунок 5.3а. После этого значительного изменения в количестве клеток в среде не происходило. По всей видимости, вначале клетки бактерий использовали вещества дрожжевого экстракта, а только потом – окисляли сукцинат.

Мембраны **1-1** ПВС_{39%}/АСК_{12%}/ФУР_{40,5%}/ТЭОС_{8,4%}/2М НСl_{0,1%} и **1-5** ПВС_{37%}/АСК_{22%}/ФУР_{38%}/ТЭОС_{2,3%}/2М НСl_{0,7%} повлияли на рост бактерий. Скорость их роста была примерно в 2 раза меньше, по сравнению с контролем (0.52 и 0.53 сут^{-1} , соответственно), рисунок 5.3а. В среде мембраны **1-8** ПВС_{34%}/АСК_{27%}/ФУР_{36%}/ТЭОС_{2,9%}/2М НСl_{0,1%} наблюдался практически идентичный рост бактерий положительному контролю +К. Образец мембраны **1-9** ПВС_{33%}/АСК_{27%}/ФУР_{35%}/ТЭОС_{4,6%}/2М НСl_{0,4%} оказывал наиболее сильное ингибирующее влияние на рост бактерий (скорость роста – 0.33 сут^{-1}). В этом случае культура достигла максимального значения плотности только на 6–8 сутки, плотность культуры составила только около 50 % от плотности культуры в варианте +К.

Мембраны из группы Латинский квадрат 2 оказывали ингибирующее влияние на рост бактерий, возможно связанный с большим количеством ФУР, чем для мембран из группы Латинского квадрата 1 (рисунок 5.3б). При этом гибридная мембрана **2-6** ПВС_{27%}/АСК_{22%}/ФУР_{47%}/ТЭОС_{4%} сильнее ингибировала рост и образование биомассы бактерий, чем мембрана **2-9** ПВС_{23%}/АСК_{18%}/ФУР_{53%}/ТЭОС_{6%}. Скорость роста бактерий уже в 1-ые сутки культивирования с мембраной **2-6** была ~ в 1.4 раза меньше, чем в положительном контроле (1.53 и 2.12 сут^{-1} , соответственно). Максимальное количество бактерий в присутствии мембраны было почти в 3 раза меньше, чем в контроле (рисунок 5.4б). Ингибирующее влияние мембраны **2-9** на

рост бактерий проявился не сразу, через сутки инкубации. Максимальное значение оптической плотности, которое было в 1.7 раза меньше контроля, было обнаружено на 4 сутки.

Таким образом, мембраны группы Латинский квадрат 1 повлияли только на скорость роста, но не конечное содержание бактерий рода *Shewanella* (штамма 6CH5). Мембраны Латинского квадрата 2 ингибируют кинетику роста биомассы, причём ингибирование, вызываемое мембраной 2-6, заметно превосходит таковое для мембраны 2-9.

5.2.2 Апробация данных работы микробного топливного элемента

МТЭ-1

Для исследования работы МТЭ была выбрана мембрана 2-9, поскольку она обладает наибольшей степенью сшивания среди гибридных мембран Латинского квадрата 2 и демонстрирует минимальное угнетающее воздействие на бактерии. На начальной стадии была проведена оценка выработки электрического тока (электроэнергии) двух МТЭ-1 при замыкании анода и катода накоротко (напряжение 0 В, стационарный потенциостатический режим) через внешние электрические контакты, ток в цепи при этом определяется величинами ЭДС и внутреннего сопротивления МТЭ. Такое явление называется «током короткого замыкания». В таких условиях система вырабатывает максимальный ток. В качестве мембран в МТЭ-1 использовались мембраны Nafion-115 и ПВС-мембрана 2-9.

На рисунке 5.4 приведены временные диаграммы изменения величины вырабатываемого электрического тока двух МТЭ-1. Как видно из рисунка 5.4 максимальный ток МТЭ-1 с Nafion был выше тока МТЭ с мембраной 2-9 за все время проведения эксперимента и составил 4.8 против 1.7 мкА. К тому же МТЭ-1 с мембраной 2-9 перестал вырабатывать электроэнергию на 22 сутки, в отличие от МТЭ-1 с Nafion, который проработал 48 суток.

В ходе визуальных наблюдений за работой МТЭ-1 с мембраной 2-9 было зафиксировано постепенное (началось на 8 сутки) изменение окраски анолита и католита (что в МТЭ-1 с Nafion не наблюдалось), ток при этом не смог подняться выше 0.85 мкА. Скорее всего, гибридная мембрана 2-9 в процессе эксплуатации в МТЭ-1 сильно набухла под действием водных растворов анолита и католита, вероятно, на это повлиял их различный состав и концентрация реагентов, и мембрана 2-9 стала пропускать через себя их ионы. В результате чего прошедшие через мембрану от катода к аноду ионы гексацианоферратов стали подавлять рост и развитие бактериальных клеток, а ионы питательной среды анолита, прошедшие от анода к катоду, способствовали высеванию неизвестных микроорганизмов, вероятно, из воздуха в среду католита. Католит при этом мутнел, оптическая микроскопия позволила обнаружить в нем бактериальные клетки.

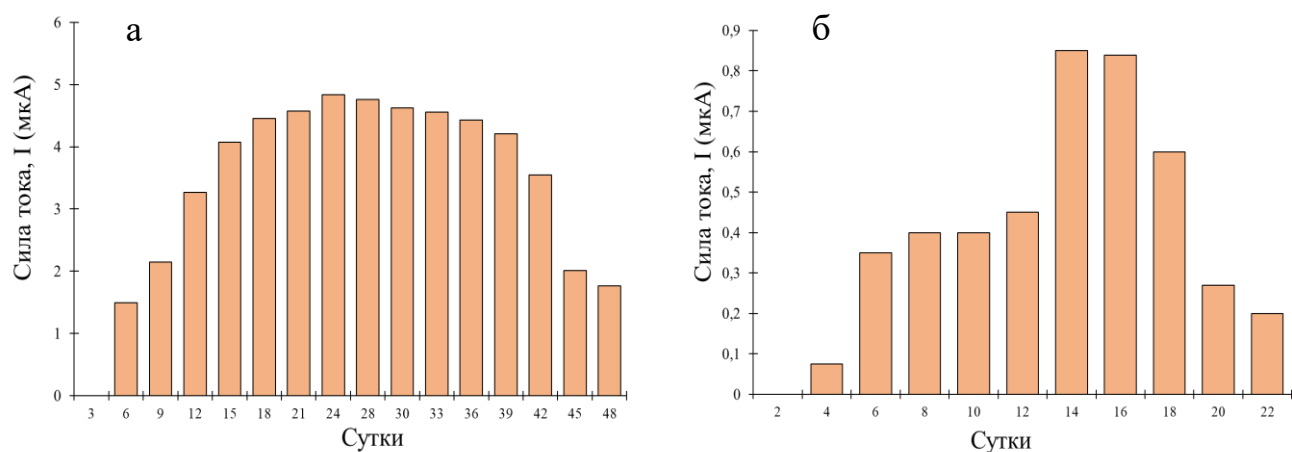


Рисунок 5.4 – Выработка электроэнергии (среднее значение тока за сутки) двух МТЭ-1 с мембранами: а) NaFion-115, б) гибридной 2-9, вставка – фотографии МТЭ-1 с 2-9 до – 1 и после – 2 эксперимента

ЭДС МТЭ-1 с коммерческой мембраной, измеренная в гальваностатическом режиме (при $I = 0$ А), достигла своего максимума на 26–27 сутки эксперимента и составила 670 мВ. Тогда как ЭДС МТЭ-1 с ПВС-мембраной не превысила 150 мВ на 14 сутки эксперимента.

По изменению площади циклических вольтамперограмм (ЦВА) анодов двух МТЭ-1 в процессе работы источников тока в течение 20 суток видно, что бактерий рода *Shewanella* (штамма 6CH5) проявляют более высокую биоэлектроактивность в МТЭ с коммерческой мембраной, чем в МТЭ с ПВС-мембраной (рисунок 5.5 (а и б)).

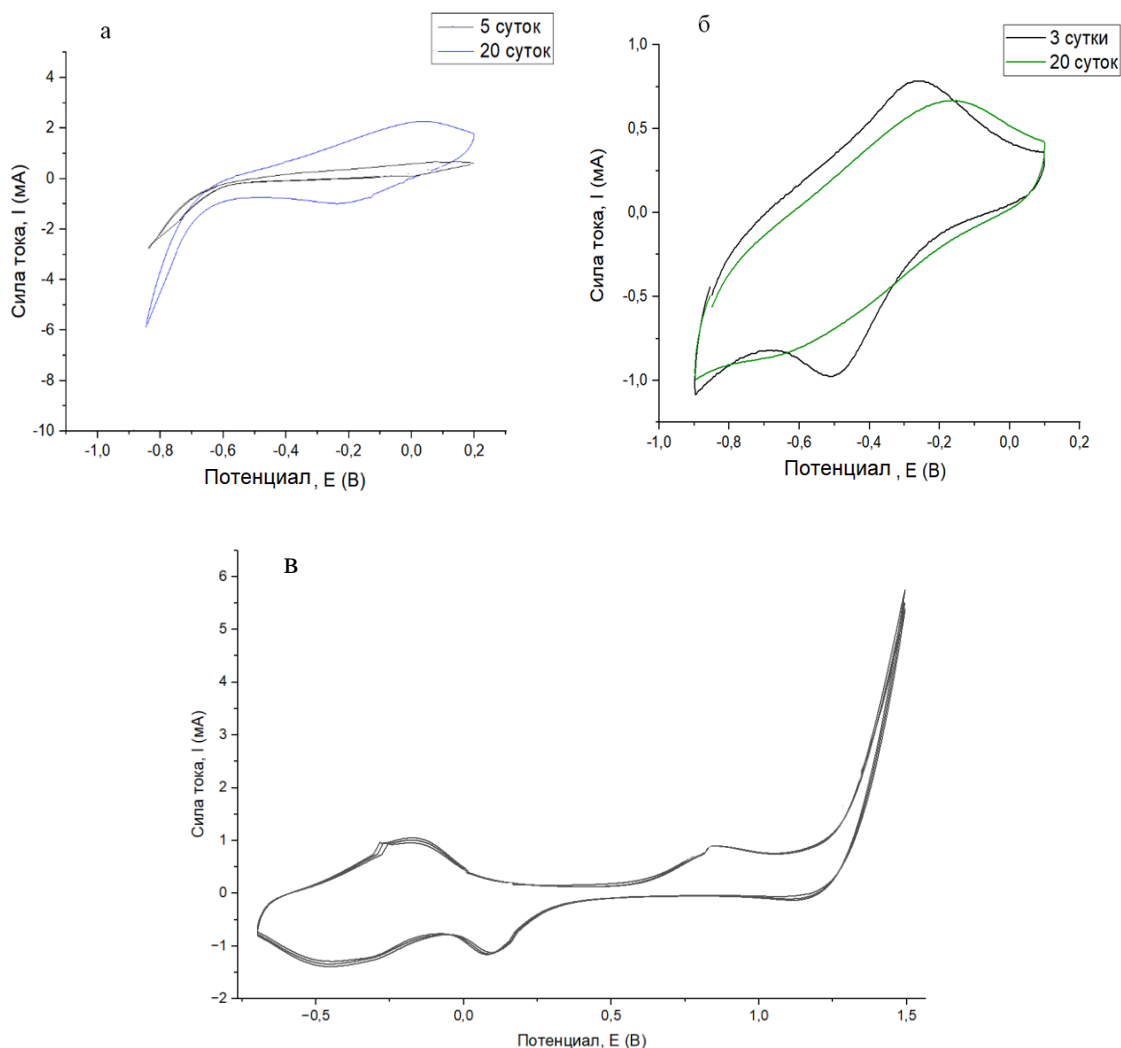


Рисунок 5.5 – Циклические вольтамперограммы анодов: двух МТЭ-1 с электролитическими мембранами и бактериями рода *Shewanella* (штамма 6СН5), зарегистрированными в первые и в последние сутки эксперимента: а – с Nafion на 5 и 20 сутки, б – с 2-9, на 3 и 20 сутки; в – трехэлектродной ячейки со средой Ворошиловой-Диановой, содержащей помимо неорганической компоненты, доноры электронов, АХДС и дрожжи. ЦВА регистрировали при скорости развертки потенциала 50 мВ/с, относительно серебряного псевдоэлектрода сравнения

На ЦВА анода МТЭ-1 с коммерческой мембраной, измеренной на 20 сутки эксперимента, наблюдается значительное увеличение силы тока (за счет образования окислительно-восстановительных пиков тока или редокс-пиков) при 50 мВ – анодный пик окисления бактерий и при -200 мВ – катодный пик их восстановления, потенциал полуволны $E_{1/2} = -75$ мВ, что соответствует потенциалу внешклеточного переноса электронов у бактерий рода *Shewanella*. Эти бактерии выделяет рибофлавин и флавиномононуклеотид в качестве растворимых эндогенных медиаторов. Свободные флавины имеют $E_{1/2} \sim -400$ мВ и выше, но при связывании с цитохромами внешней мембраны бактерий их потенциал смещается в область

более положительных значений (от -130 до 200 мВ) по хлорсеребряному электроду. Этот сдвиг делает перенос электронов от цитохромов к флавинам термодинамически более выгодным (уменьшает потери энергии), что повышает эффективность внеклеточного переноса [276–279].

Необходимо отметить, что на ЦВА анода МТЭ-1 с мембраной **2-9** вначале эксперимента (на 3 сутки) видны окислительно-восстановительные пики тока с высокими величинами при меньших потенциалах (-250 мВ (анодный пик)/-500 мВ (катодный пик), $E_{1/2} = -375$ мВ), чем на ЦВА анода МТЭ с Nafion, зарегистрированной на 5 сутки. Вероятно, это редокс-процессы, связанные с электроактивностью модифицированной среды Ворошиловой-Диановой (рисунок 5.5).

При активном росте бактериальной пленки на поверхности анода доступ электроактивных компонент среды (доноров электронов, АХДС [280], дрожжевого экстракта) к электроду становится ограничен, вследствие этого на ЦВА их окислительно-восстановительные пики становятся меньше по величине тока или вовсе исчезают. Вероятно, поэтому на ЦВА анода МТЭ-1 с коммерческой мембраной не наблюдаются окислительно-восстановительные пики среды на 5 сутки эксперимента.

На 20 сутки работы МТЭ-1 с ПВС-мембраной на ЦВА видно, что редокс-пики электробиохимической системы смещаются в разные стороны, окислительный – в область положительных потенциалов, а восстановительный – в область отрицательных потенциалов, при этом наблюдается их асимметрия по величине тока, что указывает на необратимость окислительно-восстановительного процесса.

Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) двух МТЭ-1 в ступенчатом потенциостатическом режиме не проводили из-за утраты избирательной проницаемости мембраны ПВС в процессе работы МТЭ-1.

Вследствие этого было принято решение использовать в качестве католита и анолита одну и ту же среду – среду Ворошиловой-Диановой, только для анодного пространства в нее добавляли органические вещества – доноры электронов и другие компоненты, указанные выше, а для катодного пространства – нет. В качестве катодного катализатора были использованы наночастицы Pt в составе покрытия электрода.

МТЭ-2

На рисунке 5.6 представлены временные диаграммы выработки электроэнергии двух МТЭ-2 с гибридной мембраной **2-9** и коммерческой мембраной Nafion-115. В первые сутки работы МТЭ-2 с гибридной мембраной **2-9** температура в лабораторном помещении не превышала 13 °С, что существенно ниже оптимальной температуры культивирования используемого штамма микроорганизмов (28 °С). После нормализации температурного режима в помещении в анодную камеру МТЭ были дополнительно внесены микроорганизмы, титр

клеток составил $\sim 2 \times 10^5$ КОЕ/мл. После этого выработка электроэнергии МТЭ-2 повысилась. Максимальное среднее значение электрического тока (460 нА) было достигнуто на 24 сутки от начала постановки эксперимента, что соответствует 12 суткам после повторного внесения бактерий. МТЭ-2 с **2-9** функционировал без перебоев в течение более чем одного месяца; после снижения тока до значений 65 нА эксперимент был завершён.

МТЭ-2 с мембраной Nafion-115 был собран и подключен к регистрируемому устройству немного позже, чем МТЭ-2 с мембраной **2-9**, тогда, когда температура в помещении достигла 20°C. В ходе эксперимента на 12-е сутки зафиксировано максимальное среднее значение электрического тока (400 нА) МТЭ-2 с Nafion-115, без дополнительного внесения бактерий.

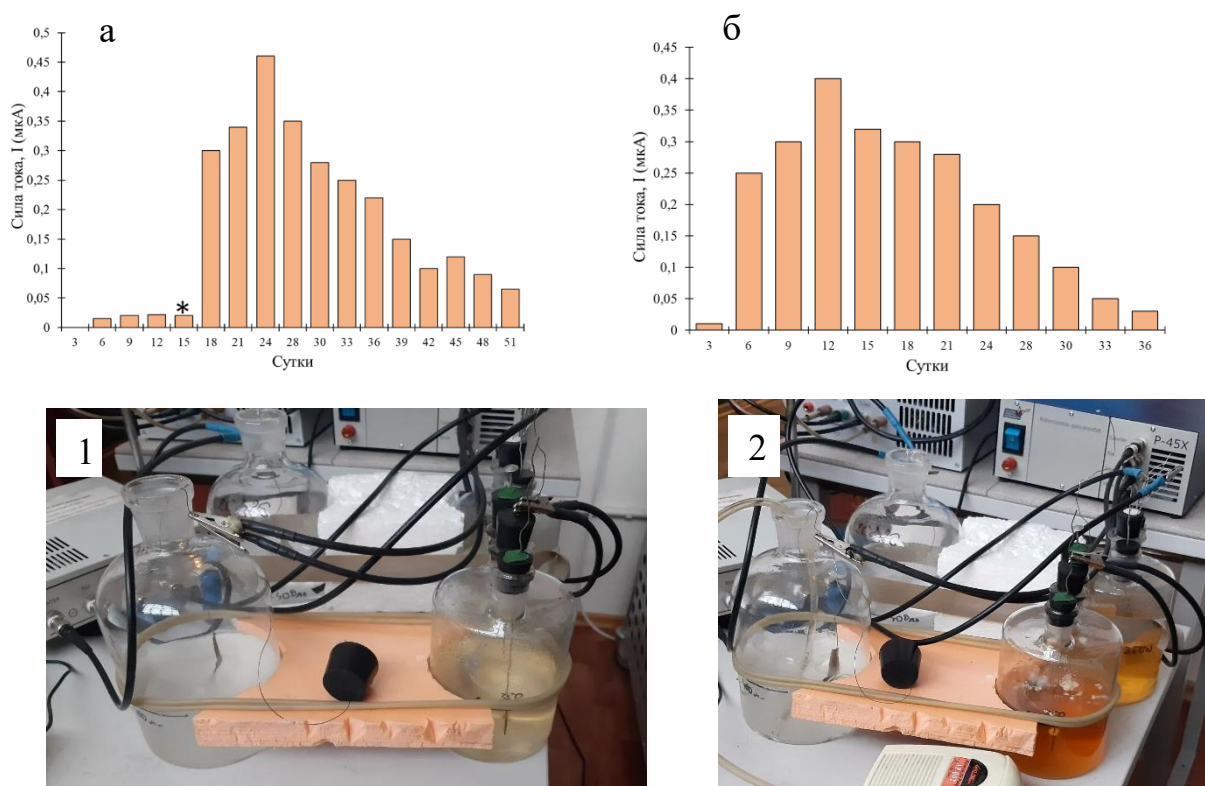


Рисунок 5.6 – Выработка электроэнергии МТЭ-2 с катионообменными мембранами: а) гибридной **2-9**, б) Nafion-115, вставка – фотографии МТЭ-2 с **2-9** (передний план) и Nafion-115 (задний план) после эксперимента – 2

*На 15 сутки эксперимента дополнительно вносили бактерий, титр клеток составил $\sim 2 \times 10^5$ КОЕ/мл, т.к. в течение 14 суток с его начала температура в помещении не достигала 13 °С и МТЭ-2 с мембраной **2-9** практически не работал

На рисунке 5.7(а, б и в) видно, что по данным ЦВА бактерии двух МТЭ-2 проявляют достаточную биоэлектроактивность в процессе работы источников тока. Форма ЦВА анодов

МТЭ-2 практически идентична, при этом они различны по величине тока. Это можно объяснить наличием в анолите МТЭ-2 с мембраной **2-9** в 2 раза большего количества бактериальных клеток.

$E_{1/2}$ редокс-процессов, связанных с образованием биопленки на поверхности анода двух МТЭ-2, составляет ~ 25 мВ и сдвинут в положительную область потенциалов по сравнению с потенциалом полуволны биоэлектрохимических процессов двух МТЭ-1. Вероятно, это связано с изменением состава католита и каталитического материала.

В положительной области потенциалов на ЦВА анодов двух МТЭ-2 также наблюдаются окислительно-восстановительные пики при 1250 мВ (анодный пик) и 500 мВ (катодный пик), $E_{1/2} = 875$ мВ, что указывает на протекание необратимых электрохимических процессов, вероятно, связанных с перекислением модифицированной среды Ворошиловой-Диановой.

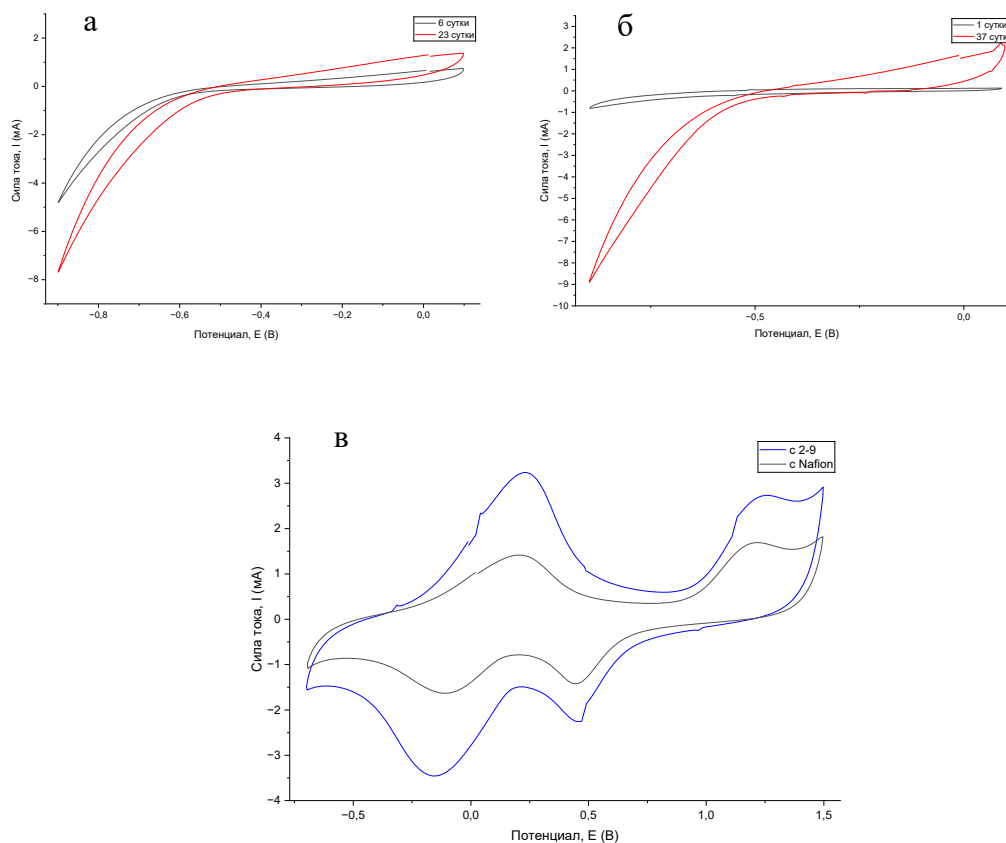


Рисунок 5.7 – Циклические вольтамперограммы анодов двух МТЭ-2 с катионообменными мембранами, зарегистрированные в первые и/или в последние сутки эксперимента: а – с Nafion на 6 и 23 сутки, б – с **2-9** в 1 и на 37 сутки, при скорости развертки напряжения 30 мВ/с, в – с Nafion на 23 сутки и 2-9 на 37 сутки, при скорости развертки потенциала 100 мВ/с относительно серебряного псевдоэлектрода сравнения

Для определения ВАХ МТЭ-2 был выбран диапазон напряжений от -200 до -10 мВ, с шагом 48 мВ. Геометрическая площадь анода МТЭ-2 с гибридной мембраной **2-9** составила 0.00056 м². Если геометрическая площадь — это одна сторона сетчатого электрода, то истинная

площадь сетчатого анода с учетом его второй стороны и сетчатости будет равна геометрической площади, умноженной на 2.3, что равно 0.001288 м^2 .

Для МТЭ-2 с мембраной Nafion-115 геометрическая площадь анода равна 0.000364 м^2 , тогда истинная площадь сетчатого анода будет равна 0.0008372 м^2 . Результаты ВАХ и мощности двух МТЭ-2 представлены на рисунке 5.8.

Как видно из рисунка 5.8, МТЭ-2 с мембраной ПВС достигает максимальной мощности $\approx 11,5 \text{ мкВт/м}^2$ при плотности тока 100 мкА/м^2 , тогда как МТЭ с Nafion-115 демонстрирует максимальную мощность $\approx 19 \text{ мкВт/м}^2$ при плотности тока 300 мкА/м^2 (рисунок 5.8а-г).

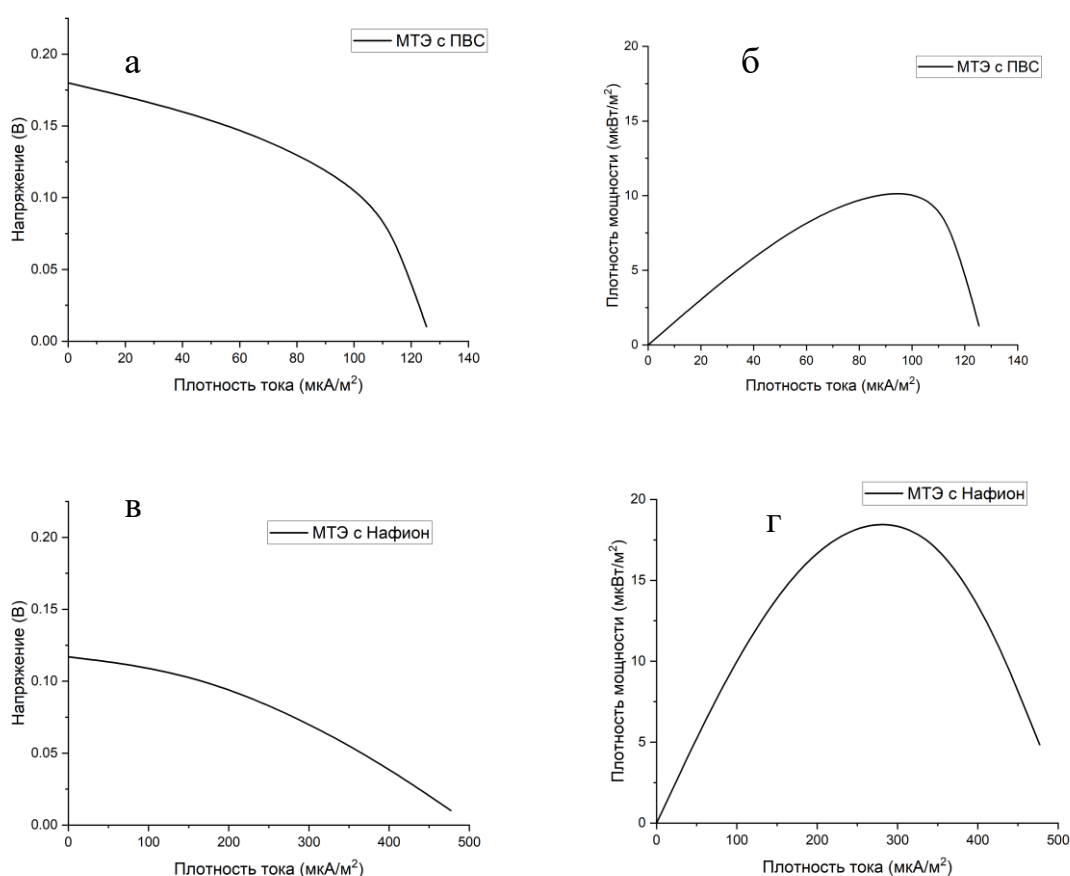


Рисунок 5.8 – Вольтамперные характеристики и плотность мощности двух МТЭ-2 с мембранами: а, б – ПВС **2-9**, в, г – Nafion при комнатной температуре

При этом ЭДС МТЭ-2 с ПВС-мембраной > ЭДС МТЭ-2 с коммерческой мембраной. Измеренное в гальваностатическом режиме при $I = 0 \text{ А}$ оно составило $\sim 180 \text{ мВ}$ для МТЭ-2 с ПВС-мембраной и $\sim 120 \text{ мВ}$ для МТЭ-2 с коммерческой мембраной.

Вольтамперная кривая МТЭ-2 с мембраной **2-9** отличается от таковой МТЭ-2 с коммерческой мембраной. Она состоит из линейного участка (который указывает на

доминирование омических потерь, связанных с замедленностью биоэлектрохимических процессов при работе устройства), который затем переходит в резкий спад (падение напряжения), что, вероятно, обусловлено концентрационными потерями, связанными с ограничением массопереноса в биоэлектрохимической системе.

Таким образом установлено, что МТЭ-2 с разработанной гибридной мембраной **2-9** в стационарном потенциостатическом режиме по величине выработки электроэнергии, продолжительности и стабильности работы устройства сопоставим с МТЭ-2 с коммерческой мембраной Nafion-115. Однако, в условиях измерения в потенциостатическом ступенчатом режиме, его вольтамперные характеристики становятся ниже таковых МТЭ-2 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 ~ 2.5 нм. Модификация ФУР увеличивает длину структурных корреляций до ~ 11 нм, а сульфатирование АСК уменьшает толщину кристаллических доменов до ~ 1.5 нм и длину корреляций до ~ 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 $F_{экс} \gg F_{табл}$ при уровне достоверности 90%) на параметры удельной ионной проводимости и степени набухания мембран – количество сшивающего агента ФУР. На удельную проводимость мембран также влияют (при $F_{экс} > F_{табл}$, 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 ± 0.05). Этот коллоид использован для введения 1 масс.% 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 ~ 2 раза ниже кроссовера водорода мембраны Nafion. Достигнутая удельная мощность МЭБ с ПВС-мембраной (5 мВт/см^2) является низкой, но в целом приемлемой для ПВС-мембран. Максимум плотности мощности МЭБ площадью 7.84 см^2 с мембраной **2-9** равен 1.2 мВт/см^2 , а с мембраной **2-6** – 3.35 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 мкВт/м^2 . При этом ЭДС МТЭ с ПВС-мембраной $>$ ЭДС МТЭ с коммерческой мембраной. Измеренная в гальваностатическом режиме при $I = 0 \text{ А}$ она составила $\sim 180 \text{ мВ}$ для МТЭ с ПВС-мембраной и $\sim 120 \text{ мВ}$ 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.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yaroslavtsev, A.B. Membrane materials for energy production and storage / A.B. Yaroslavtsev, I.A. Stenina, D.V. Golubenko // *Pure Appl. Chem.* – 2020. – V. 92. – № 7. – P. 1147–1157.
2. Xu, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective / T. Xu // *Journal of Membrane Science.* – 2005. – V. 263. – P. 1–29.
3. Ran, J. Ion exchange membranes: new developments and applications / J. Ran, L. Wu, Y. He, Z. Yang, Y. Wang, C. Jiang, L. Ge, E. Bakangura, T. Xu // *Journal of Membrane Science.* – 2016. – V. 522. – P. 267–291.
4. Ярославцев, А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран / А.Б. Ярославцев // *Успехи химии.* – 2009. – Т. 78. – № 11. – С. 1094.
5. Сафронова, Е.Ю. Перспективы практического использования гибридных мембран / Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев // *Мембраны и мембранные технологии.* – 2016. – Т. 6. – № 1. – С. 3 – 16.
6. Елисеева, Т.В. Характеристики катионообменной мембраны МК-40 при электродиализе растворов минеральной соли и аминокислоты / Т.В. Елисеева, А.Ю. Харина // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2018. – Т. 17. – С. 148–155
7. Поляков А.М., Соловьев С.А. Некоторые аспекты первапорационного разделения жидких смесей. Часть 2. Мембраны, 2006. 22-36 стр
8. Schoch, R.B. Transport phenomena in nanofluidics / R.B. Schoch, J. Han, P. Renaud // *Reviews of Modern Physics.* – 2008. – V. 80. – P. 839–883.
9. Wang, W. Recent progress in redox flow battery research and development / W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang // *Advanced Functional Materials.* – 2013. – V. 23. – P. 970–986.
10. Leng, Y. Solid-state water electrolysis with an alkaline membrane / Y. Leng, G. Chen, A.J. Mendoza, T. Tighe, M. Hickner, C.-Y. Wang // *Journal of the American Chemical Society.* – 2012. – V. 134. – №22. – P. 9054–9057.
11. Kreuer, K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells / K.D. Kreuer // *Journal of Membrane Science.* – 2001. – V. 185. – P. 29–39.
12. Волощенко, Г.Н. Особенности работы высокотемпературного метан-воздушного топливного элемента / Г.Н. Волощенко // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология».* – 2013. – Т. 3/2 (122). – С. 10 – 17.
13. Gude, V.G. Wastewater treatment in microbial fuel cells - an overview / V.G. Gude // *Journal of Cleaner Production.* – 2016. – V. 20. – № 122. – P. 287–307.

14. Saeeda, W. Modeling and analysis of renewable PEM fuel cell system / W. Saeeda, G. Warkozek // *Energy Procedia*. – 2015. – V. 74. – P. 87–101.
15. Иванчев, С.С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, модифицирование, структура, свойства / С.С. Иванчев, С.В. Мякин // *Успехи химии*. – 2010. – Т. 79. – № 2. – С. 117–134.
16. Strametz, F. From theory to operation: a systematic loss analysis framework for fuel cell systems / F. Strametz, E. Walln, E. Schutting, A. Trattner // *Journal of Power Sources*. – 2025. – V. 654. – P. 237804.
17. Калюжный, С.В. Микробные топливные элементы / С.В. Калюжный, В.В. Федорович // *Химия и жизнь*. – 2007. – № 5. – С. 36–39
18. Khan, I. Nano/micro-structural engineering of Nafion membranes for advanced electrochemical applications / I. Khan, J.H. Lee, J. Park, S. Wooh // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2022. – V. 26. – № 4. – P. 101511.
19. Сафронова, Е.Ю. Ионообменные мембраны на основе перфторированных сульфополимеров с короткой боковой цепью: специальность 1.4.15. «Химия твердого тела»: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Сафронова Екатерина Юрьевна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН). – Москва, 2023. – 286.
20. Краснова, А.О. Кинетика деструкции материала Nafion в присутствии углеродных нанотрубок, терморасширенного графита / А.О. Краснова, Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов // *Журнал Прикладной химии*. – 2022. – Т. 95. – № 8. – С. 1019–1027.
21. Лебедева, О.В. Протонпроводящие мембраны для водородно-воздушных топливных элементов / О.В. Лебедева // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2016. – № 1(16). – С. 7–19.
22. Ran, J. Ion exchange membranes: new developments and applications / J. Ran, L. Wu, Y. He Z. Yang, Y. Wang, C. Jiang, L. Ge, E. Bakangura, T. Xu // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 522. – P. 267–291.
23. Nagarale, R.K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes / R.K. Nagarale, G.S. Gohil, V.K. Shahi // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 119. – P. 97–130.
24. Kumari, M. Properties and morphology studies of proton exchange membranes based on cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone) for electrochemical application: Effect of cross-linker chain length / M. Kumari, H.S. Sodaye, D. Sen, R.C. Bindal // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 316. – P. 75–84.

25. Hu, Y. Sulfonation mechanism of polysulfone in concentrated sulfuric acid for proton exchange membrane fuel cell applications / Y. Hu, L. Yan, B. Yue // ACS Omega. – 2020. – V. 5. – № 22. – P. 13219–13223.
26. Tushar M. Advances in polybenzimidazole based membranes for fuel cell applications that overcome Nafion membranes constraints / T. Maiti, J. Singh, J. Majhi, A. Ahuja, S. Maiti, P. Dixit, S. Bhushan, A. Bandyopadhyay, S. Chattopadhyay // Polymer. – 2022. – V. 255. – P. 125151.
27. Rohilla, T. Designing sulfonated polyimide-based fuel cell polymer electrolyte membranes using machine learning approaches / T. Rohilla, N. Singh, N.C. Krishnan, D.K. Mahajan, // Computational Materials Science. – 2023. – V. 219. – P. 111974.
28. Орхокова, Е.А. Полимерные протонпроводящие мембраны на основе модифицированного поливинилхлорида/ Е.А. Орхокова // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т. 6. – № 2. – С.15–22.
29. Thanganathan, U. Synthesis and characterization of hybrid composite membranes and their properties: Single cell performances based on carbon black catalyst/proton-conducting hybrid composite membrane for H₂/O₂ fuel cells / U. Thanganathan // Journal of Membrane Science. – 2016. – P. 1–52.
30. Прохоров, И.Ю. Протонные мембраны на основе поливинилового спирта /И. Ю. Прохоров // Физика и техника высоких давлений. – 2019. – Т. 29. – № 2. – С. 98 – 109.
31. Ярославцев, А.Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4 – № 3 – 4. – С. 33 – 53.
32. Русанов, А.Л. Электрохимические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров / А.Л. Русанов, Д.Ю. Лихачев, К. Мюллен // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – № 9. – С. 862 – 877.
33. Li, W. Sulfonated poly(arylene ether sulfone) as a methanol-barrier layer in multilayer membranes for direct methanol fuel cells / W. Li, A. Manthiram // J. Power Sources. – 2012. – V. 195. – P. 962 – 968.
34. Zhao, Y.-N. Preparation of poly(vinyl alcohol)/silica nanocomposites by sol-gel method / Y.-N Zhao // e-Polymers. – 2013. – №. 011. – P. 1–9.
35. Janudin, F.F. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol based membrane/ F.F. Janudin, Bakar A.A.A., B. Fauzi, N.M.I. Izzati // Multidisciplinary Applied Research and Innovation. – 2023. – V. 4(3). – P. 185– 191.
36. Лебедева О.В. Сипкина Е.И. Композитные мембраны для топливных элементов / О.В. Лебедева // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2023. – Т. 13. – № 2. – С. 172–183.

37. Воропаева, Е.Ю. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния / Е.Ю. Воропаева, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53. – № 10. – С. 1637–1642.
38. Kim, Y.J. Proton conductivity and methanol permeation in Nafion™/ORMOSIL prepared with various organic silanes/ Y.J. Kim, W.C. Choi, S.I. Woo, W.H. Hong // Journal of Membrane Science. – 2004. – V. 238. – P. 213–222.
39. Zaidi, S.M.J. Proton conducting composite membranes from polyether-ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications / S.M.J. Zaidi, S.D. Mikhailenko, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S. Kaliaguine // Journal of Membrane Science. – 2000. – B. 173. – № 1. С. 17–34.
40. Nagarale, R.K. Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane / R.K. Nagarale, G.S. Gohil, V.K. Shahi // Journal of Membrane Science. – 2006. – V. 280. – № 1–2. – P. 389–396.
41. Zhang, H. Modification research of sulfonated PEEK membranes used in DMFC / H. Zhang, X. Fan, J. Zhang, Z. Zhou // Solid State Ion. – 2008. – V. 179. – № 27–32. P. 1409–1412.
42. Sengul, E. Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance / E. Sengul, H. Erdener, R.G. Akay, H. Yucel, H.N. Bac, I. Eroglu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – № 10. – P. 4645–4652.
43. Писарев, Р.В. Строение и физико-химические свойства протонпроводящих твердых электролитов на основе ароматических сульфокислот: специальность 02.00.04 «Физическая химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Писарев Ростислав Владимирович, Институт проблем химической физики Российской академии наук. – Черноголовка, 2009. – 165 с.
44. Шмыглева, Л.В. Органические протонные проводники на основе сульфоновых и фосфоновых кислот: специальность 02.00.04 «Физическая химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Шмыглева Любовь Вячеславовна, Институт проблем химической физики Российской академии наук. – Черноголовка, 2013. – 154 с.
45. Kreuer, K.-D. On the development of proton conducting materials for technological applications / K.-D. Kreuer // Solid State Ionics. – 1997. – V. 97. – P. 1–15.
46. Norby, T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects / T. Norby // Solid State Ionics. – 1999. – V. 125. – P. 1–11.
47. Weppner, W. Trends in new materials for solid electrolytes and electrodes / W. Weppner // Solid State Ionics. – 1981. – V. 5. – P. 3–8.
48. de Grotthuss C.J.T. Sur la decomposition de leau et des corps quelle tient en dissolution a laide de lelectricite galvanique / C.J.T. de Grotthuss // Ann. Chim. (Paris) – 1806. – V. 58. – P. 54–74.

49. Kreuer, K.D. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology / K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4637–4678.
50. Kreuer, K.D. Fast proton conductivity: a phenomenon between the solid and the liquid state? / K.D. Kreuer // *Solid state ionics.* – 1997. – V. 94. – P. 55–62.
51. Hogarth, W.H.J. Solid acid membranes for high temperature (140 C) proton exchange membrane fuel cells / W.H.J. Hogarth, J.C. Diniz da Costa, G.Q. Lu // *J. Power. Sourc.* – 2005. – V. 142. – P. 223–237.
52. Peighambardoust, S.J. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications / S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi // *International journal of hydrogenenergy.* – 2010. – V. 35. – P. 9349–9384.
53. Badot, J.C. Dielectric relaxation: a new technique to study protonic transfer in superionic conductors / J.C. Badot, N. Baffler, A. Fourier-lamer, Ph. Colombari // *Solid State Ionics.* – 1988. – V. 28–30. – P. 1617–1622.
54. Барг, Э.И. Технология синтетических пластических масс/ Под редакцией С.Н. Ушакова / Государственное научно-техническое издательство химической литературы. – Изд-во «Госхимиздат». – Ленинград, 1954. – 656 с.
55. Розенберг, М.Э. Полимеры на основе винилацетата / Под редакцией А.А. Дьякова / Л.: Химия. – 1983. – 176 с.
56. Lyoo, W.S. Preparation of syndiotacticity-rich high molecular weight polyvinyl alcohol microfibrillar fiber by photoinitiated bulk polymerization and saponification / W.S. Lyoo, W.S. Ha // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition.* – 1997. – V. A35. – №1. – P. 55–67.
57. Yamaura, K. Fiber of poly(vinyl alcohol) derived from vinyl trifluoroacetate. III. Production and properties of fibers / K. Yamaura, K. Mizutani, N. Monma, N. Tanigami, S. Matsuzawa // *Journal of Applied Polymer Science.* – 1986. – V. 31. – № 2. – P. 521–533 .
58. Ферапонтов, Н.Б. Физическая химия полимерных гелей / Н.Б. Ферапонтов, А.Н. Гагарин, Н.Л. Струсовская, М.Г. Токмачёв, Х.Т. Тробинов, Ф.Ф. Рубин/ Изд-во: Москва, МГУ имени М. В. Ломоносова. – 2015. – 543 с.
59. Imai, K. Polyvinyl alcohol obtained through polymerization of some vinyl esters / K. Imai, T. Shiomi, Y. Tezuka, T. Kawanishi, T. Jin // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*– 1988. – V. 26. – № 7. – P. 1961–1968
60. Bunn, C. Crystal structure of polyvinyl alcohol / Bunn, C. // *Nature.* – 1948. – V. 161. – P. 929–930.

61. Yurovskikh, S.V. Structure and properties of poly (vinyl alcohol) of different stereoregularity / S.V. Yurovskikh, S.N. Chvalun, W.S. Lyoo // *Polymer Science*. – 2001. – V.43. – № 3. – P.278–284.
62. Sakurada, I. Polyvinyl alcohol fibers / I. Sakurada // New York: Wiley. – 1985. – 472 p.
63. Moulay, S. Review: Poly(vinyl alcohol). Functionalizations and applications / S. Moulay // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2015. – V. 54. – P. 1289–1319.
64. Добровольский, Ю.А. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров / Ю.А. Добровольский, А.В. Писарева, Л.С. Леонова, А.И. Карелин // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2004. – Т. 20. – № 12. – С. 36–41.
65. Ушаков, С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. / С.Н. Ушаков// Изд-во.: АН СССР. Москва-Ленинград. Т. 1. – 1960. – 553 с.
66. Труфакина, Л.М. Свойства полимерных композитов на основе поливинилового спирта с наполнителем – наночастицами / Л.М. Труфакина, Т.В. Петренко, Н.В. Рябова // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2015. – Т. 326. – № 6. – С. 62–68.
67. Писарева, А.В. Синтез и исследование физико-химических свойств кристаллических и полимерных протонных электролитов на основе бензолполикарбоновых и бензолполисульфоновых кислот: специальность 02.00.04 «Физическая химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Писарева Анна Владимировна, Институт проблем химической физики Российской академии наук. – Черноголовка, 2004. – 168 с.
68. Madhuranthakam, C.M.R. Advances in polyvinyl alcohol-based membranes for fuel cells: a comprehensive review on types, synthesis, modifications, and performance optimization / C.M.R. Madhuranthakam, W.S.K. Abudagga, M. Fowler // *Polymers*. – 2024. – V. 16. – P. 1775.
69. Choudhury, R.R. Poly(vinyl alcohol)-based membranes for fuel cell and water treatment applications: A review on recent advancements / R.R. Choudhury, J.M. Gohil, K. Dutta // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2021. – V. 32. – № 11. – P 4175-4203.
70. Прохоров, И.Ю. Роль структурных состояний ионных доноров в протонпроводящих мембранах на основе поливинилового спирта / И.Ю. Прохоров // *Электрохимическая энергетика*. – 2017. – Т. 17. – № 2. – С. 89–98.
71. Ding, C. A review of the application of polyvinyl alcohol membranes for fuel cells / C. Ding, Z. Qiao // *Ionics*. – 2021. – V. 28. – № 1. – P. 1–13.
72. Добровольский, Ю.А. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов / Ю.А. Добровольский, Е.В. Волков, А.В. Писарева, Ю.А. Федотов, Д.Ю. Лихачев, А.Л. Русанов // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. 1. – № 6. – С. 95–103.

73. Maiti, J. Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafionr for direct methanol fuel cell applications? / J. Maiti, N. Kakati, S.H. Lee, S.H. Jee, B. Viswanathan, Y.S. Yoon // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 216. – P. 48–66.
74. Pivovar, B.S. Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells / B.S. Pivovar, Y. Wang, E.L. Cussler // *J. Membrane Science*. – 1999. – V. 154. – № 2. – P. 155–162.
75. Патент 3282875 США МКИЗ C08F28/00, C07C309/82. Fluorocarbon vinyl ether polymers/ Connolly D.J., Gresham W.F. – 1966. – P. 11326.
76. Saxena, M. Composite membranes prepared by polyvinyl alcohol-maleic acid onto polysulfone: separation performance of polyphenol // M. Saxena, P.S. Singh, A. Bhattacharya // *Macromolecular Research*. – 2022. – V. 30. – №8. – P. 571–578.
77. Добровольский, Ю.А. Физическая химия новых материалов с высокой протонной проводимостью: специальность 02.00.04 «Физическая химия»: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Добровольский Юрий Анатольевич, Институт проблем химической физики Российской академии наук. – Черноголовка, 2008. – 464 с.
78. Конькова, А. В. Электропроводность растворов электролитов: практическое руководство / А.В. Конькова. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2010. – 15 с.
79. Kumar, R. Sulphamic acid: potential single crystal for nonlinear optical applications / R. Kumar, N. Vijayan, N. Khan, M. Sonia, M. Kumari, M. Jewariya, R. Srivastava // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – V. 31. – № 17. – P. 14271-14278.
80. Савельянов, В.П. Кинетика и механизмы замещения на сульфурильном и (тио)фосфорильном реакционных центрах: специальность 02.00.15 «Кинетика и катализ»: диссертация на соискание ученой степени диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Савельянов Вильям Петрович, Новомосковский институт химико-технологического университета имени Менделеева. – Москва, 1999. – 356.
81. Pisareva, A.V. Effect of the air humidity on the proton conductivity of some aminobenzenesulfonic acids / A.V. Pisareva, R.V. Pisarev, Yu.A. Dobrovolskii // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2009. – V. 45. – № 6. – P. 693–696.
82. Rhim, J.W. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes / J.W. Rhim, H.B. Park, C.S. Lee, J.H. Jun, D.S. Kim, Y.M. Lee // *Journal of Membrane Science*. – 2004 – V. 238. – № 1–2. – P. 143–151.
83. Chanthad, C. Effects of crosslinking time and amount of sulfophthalic Acid on properties of the sulfonated poly(vinyl alcohol) membrane / C. Chanthad, J. Wootthikanokkhan // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – V. 101. – P. 1931–1936.

84. Mohammed W.M. Nanostructure analysis and dielectric properties of PVA/sPTA proton exchange membrane for fuel cell applications: Positron lifetime study / W.M. Mohammed, S. Awad, E.E. Abdel-Hady, H.F.M. Mohamed, Y.S. Elsharkawy, M.R.M. Elsharkawy // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2023. – V. 208 – P. 110942.
85. Nascimento, F. Formulation and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) membranes: effects of the crosslinking / F. Nascimento, L. Aguiar, L. Costa, M. Fernandes, R. Marassi, A. Gomes, J. Castro // *Polymer Bulletin*. – 2021. – V. 78. – №1. – P. 917–929.
86. Желовицкая, А.В. Окисление органических соединений с помощью гидроксид-радикала, генерируемого в растворах химическими и электрохимическими методами / А.В. Желовицкая, Е.А. Ермолаева, А.Ф. Дресвянников // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2008. – №6. – С. 211–229.
87. Rudra, R. Acid catalysed cross-linking of poly vinyl alcohol (PVA) by glutaraldehyde: effect of crosslink density on the characteristics of PVA membranes used in single chambered microbial fuel cells/ R. Rudra, V. Kumar, P.P. Kundu / *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. - № 101. – P. 83436–83447.
88. Vega-Hernandez, M.A. A review on the synthesis, characterization, and modeling of polymer grafting / M.A. Vega-Hernandez, G.S. Cano-Diaz, E. Vivaldo-Lima, A. Rosas-Aburto, M.G. Hernandez-Luna, A. Martinez, J. Palacios-Alquisira, Y. Mohammadi, A. Penlidis // *Processes*. – 2021. – V. 9. – № 2. – P. 375
89. Li, L. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell / L. Li, J. Zhang, Y. Wang // *Journal of Membrane Scienc*. – 2003. – V. 226. – № 1. – P. 159–167.
90. Punniakottia, G. Sulfonated poly(vinyl alcohol) / fly ash composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell applications / G. Punniakottia, G. Sivasubramanian, S.A.G. Thangavelu, P. Deivanayagam // *Polymer-plastics technology and materials*. – 2020. – V. 60. – № 5. – P. 571–578.
91. Corzo-Gonzalez, Z. Preparation and characterization of crosslinked PVA/PAMPS blends catalytic membranes for biodiesel production / Z. Corzo-Gonzalez, M.I. Loria-Bastarrachea, E.H. Nunez, M. Aguilar-Vega, M.O. Gonzalez-Diaz // *Polymer Bulletin*. – 2016. – V. 74. – № 7. – P. 2741–2754.
92. Heatley, F. Introduction to NMR and its use in the study of polymer stereochemistry / Editorial by R.N. Ibbett // *NMR spectroscopy of polymer*. –1993 – 377 p.
93. Higa, M. Poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells / M. Higa, M. Sugita, S. Maesowa, N. Endo // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55. - № 4. – P. 1445–1449.

94. Wong, Ch.Y. Development of poly(vinyl alcohol)-based polymers as proton exchange membranes and challenges in fuel cell application: a review / Ch.Y. Wong, W.Y. Wong, K.Sh. Loh, W.R.W. Daud, K.L. Lim, M. Khalid, R. Walvekar // *Polymer Reviews*. – 2019. – V. 60. – № 1. – P. 171–202.
95. Yang, M. Effect of SiO₂, PVA and glycerol concentrations on chemical and mechanical properties of alginate-based films / M. Yang, J. Shi, Y. Xia // *International journal of biological macromolecules*. – 2018. – V. 107. – P. 2686–2694.
96. Gouda, M.H. Simple design of PVA-based blend doped with SO₄(PO₄)-functionalised TiO₂ as an effective membrane for direct borohydride fuel cells / M.H. Gouda, W. Gouveia, N.A. Ellessawy, B. Sljukic, A.-B.A.A. Nassr, D.M.F. Santos // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45. – № 30. – P. 15226–15238.
97. Pagidi, A. Synthesis of highly stable PTFE-ZrP-PVA composite membrane for high-temperature direct methanol fuel cell / A. Pagidi, G. Arthanareeswaran, M.M. Seepan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45 – № 13. – P. 7829–7837.
98. Shin, D. Analysis of cerium-composite polymer-electrolyte membranes during and after accelerated oxidative-stability test / D. Shin, M. Han, Y.G. Shul, H. Lee, B. Bae // *Journal of Power Sources* – 2018. – V. 378. – P. 468–474
99. Pundir, S.S. Ion transport studies in nanocomposite polymer electrolyte membrane of PVA-[C₄C1Im][HSO₄]-SiO₂ / S.S. Pundir, K. Mishra, D.K. Rai // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2018. – V. 22. – № 6. – P. 1801–1815.
100. Kim, D.S. Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications / D.S. Kim, H.B. Park, J.W. Rhim, Y.M. Lee // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 240. – № 1–2. – P. 37–48.
101. Shabanpanah, S. Fabrication and characterization of PVA/NNSA/GLA/nano-silica proton conducting composite membranes for DMFC applications / S. Shabanpanah, A. Omrani, M.M. Lakouraj // *Designed Monomers and Polymers*. – 2019. – V. 22. – № 1. – P. 130–139.
102. Vani, R. Analysis of crosslinked polyvinyl alcohol membranes with silica fillers in polymer electrolyte membrane fuel cells / R. Vani, S. Ramaprabhu, H. Prathap // *Materials research express*. – 2019. – V. 6. – № 10 – P. 105526.
103. Filippov, S.P. Hydrogen energy: Development prospects and materials / S.P. Filippov, A.B. Yaroslavtsev // *Russian Chemical Reviews*. – 2021. – V. 90. – P. 627–643.
104. Golubenko, D.V. Improving the conductivity and permselectivity of ion-exchange membranes by introduction of inorganic oxide nanoparticles: Impact of acid–base properties / D.V. Golubenko, R.R. Shaydullin, A.B. Yaroslavtsev // *Journal Colloid and Polymer Science*. – 2019. – V. 297. – P. 741–748.

105. Kim, D.S. Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications / D.S. Kim, H.B. Park, J.W. Rhim, Y.M. Lee // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 240. – P. 37–48.
106. Москвина, М.А. Получение и свойства гибридных полимер-неорганических нанокомпозитов / М.А. Москвина, Е.С. Трофимчук под редакцией члена-корреспондента РАН А.Л. Волынского/ Изд-во: МГУ им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2017. – 117 с.
107. Andrade, G.I. Small-angle X-ray scattering and FTIR characterization of nanostructured poly (vinyl alcohol)/silicate hybrids for immunoassay applications / G.I. Andrade, E.F. Barbosa-Stancioli, A.A.P. Mansur, W.L. Vasconcelos, H.S. Mansur // *Journal of Materials Science* – 2007. – V. 43. – № 2. – P. 450–463.
108. Muhmed, S. Incorporating functionalized graphene oxide in green material-based membrane for proton exchange membrane fuel cell application / S. Muhmed, J. Jaafar, S. Ahmad, M. Mohamed, A. Ismail, H. Ilbeygi, M. Othman, M.A. Rahman // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023. – V. 11. – P. 109547.
109. Boroglu, M.S. Sulfonated poly(vinyl alcohol)/triazole blends as anhydrous proton conducting membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells / M.S. Boroglu, S.U. Celik, I. Boz, A. Bozkurt // *Journal of Materials Research*. – 2013. – V. 28. – № 11. – P. 1458–1465.
110. Boroglu, M.S. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol) proton exchange membranes modified with 4,4-diaminodiphenylether-2,2-disulfonic acid / M.S. Boroglu, S. Cavus, I. Boz, A. Ata // *express Polymer Letters*. – 2011. – V. 5. – № 5. – P. 470–478.
111. Tripathi, B.P. 3-[[3-(Triethoxysilyl)propyl]amino]propane-1-sulfonic acid-poly(vinyl alcohol) cross-linked zwitterionic polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell applications/ B.P. Tripathi, V.K. Shahi // *ACS. Applied. Materials and Interfaces*. – 2009. – V. 1. – № 5 – P. 1002–1012.
112. Tacx, J.C.J.F. Dissolution behavior and solution properties of polyvinylalcohol as determined by viscometry and light scattering in DMSO, ethyleneglycol and water / J.C.J.F. Tacx, H.M. Schoffeleers, A.G.M. Brands, L. Teuwen // *Polymer*. – 2000. – V. 41. – P. 947–957.
113. MacFarlane, D.R. Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases / D.R. MacFarlane, F. Zhou, M. Forsyth, // *Solid State Ionics*. – 1998. – P. 113–115.
114. Каюмов, Р.Р. Физико-химические свойства перфторированной сульфокатионообменной мембраны Нафион в H⁺, Mz⁺ -формах с апротонными пластификаторами: специальность 02.00.04. «Физическая химия» / Каюмов Руслан Рифатович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук. – Черноголовка, 2020. – 169 с.

115. Delattre, E. Poly(vinyl alcohol) functionalization with aldehydes in organic solvents: Shining properties of poly(vinyl acetals) / E. Delattre, G. Lemiere, J.-R. Desmurs, B. Boulay, E. Dunach // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – V. 131. – № 17. – P. 40677.
116. Baghernejad, B. Application of p-toluenesulfonic Acid (PTSA) in organic synthesis / B. Baghernejad // *Current Organic Chemistry*. – 2011. – V. 15. – № 17. – P. 3091–3097.
117. Su, Yu-K. Polyvinyl alcohol modification with sustainable ketones // Yu-K. Su, C.M. Coxwell, S. Shen, S.A. Miller // *Polymer Chemistry*. – 2021. – V. 12. – № 34. – P. 4961–4973.
118. Gousse, C. Acetalization of polyvinyl alcohol with furfural / C. Gousse, A. Gandini // *European Polymer Journal*. – V. 33. – № 5. – P. 667–671.
119. Hema, M. FTIR, XRD and ac impedance spectroscopic study on PVA based polymer electrolyte doped with NH_4X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) / M. Hema, S. Selvasekarapandian, D. Arunkumar, A. Sakunthala, H. Nithya // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2009. – V. 355. – № 2. – P. 84–90.
120. Ledezma, P. The first self-sustainable microbial fuel cell stack / P. Ledezma, A. Stinchcombe, J. Greenman, I. Ieropoulos // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – № 7. – P. 2278–2281.
121. Melhuish, C. Energetically autonomous robots: food for thought / C. Melhuish, I. Ieropoulos, J. Greenman, I. Horsfield // *Aut Robots*. – 2006. – V. 21. – № 3. – P. 187–198.
122. Tender, L.M. The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: powering a meteorological buoy / L.M. Tender, S.A. Gray, E. Groveman, D.A. Lowy, P. Kauffman, J. Melhado, R.C. Tyce, D. Flynn, R. Petrecca, J. Dobarro // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 179. – № (2). – P. 571–575.
123. Ieropoulos, I.A. Waste to real energy: the first MFC powered mobile phone / I. Ieropoulos, P. Ledezma, A. Stinchcombe, G. Papaharalabos, C. Melhuish, J. Greenman // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – № 37. – P. 15312–15316.
124. Winfield, J, Chambers LD, Rossiter J, Greenman J, Ieropoulos I. Urine-activated origami microbial fuel cells to signal proof of life / J. Winfield, L.D. Chambers, J. Rossiter, J. Greenman, I. Ieropoulos // *Journal of Materials Chemistry*. – 2015. – V. 3. – № 13. – P. 7058–7065.
125. Dumitru, A., Scott K. anode materials for microbial fuel cells. in microbial electrochemical and fuel cells / K. Scott and, E.H. Yu. – Woodhead Publishing, 2016. – 410 p.
126. Dumas, C. Marine microbial fuel cell: Use of stainless-steel electrodes as anode and cathode materials / C. Dumas, A. Mollica, D. Feron, R. Basseguy, L. Etcheverry, A. Bergel // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 53. – P. 468–473.
127. Erable, B. First air-tolerant effective stainless steel microbial anode obtained from a natural marine biofilm / B. Erable, A. Bergel // *Bioresource Technology*. – 2009. – V. 100. – № 13. – P. 3302–3307.

128. Liu, H. Production of electricity during waste water treatment using a single chamber microbial fuel cell // H. Liu, R. Ramnarayanan, B.E. Logan // *Environmental Science and Technology*. – 2004. – V. 38. – № 7. – P. 2281–2285.
129. Jang, J.K. Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell / J.K. Jang, T.H. Pham, I.S. Chang, K.H. Kang, H. Moon, K.S. Cho, B.H. Kim // *Process Biochem.* – 2004. – V. 39. – № 8. – P. 1007–1012.
130. He, Z. Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell / Z. He, S.D. Minteer, L.T. Angenent // *Environmental Science and Technology*. – 2005. – V. 39. – № 14. – P. 5262–5267.
131. He, Z. The upflow microbial fuel cell with an interior cathode: assessment of the internal resistance by impedance spectroscopy / Z. He, N. Wagner, S.D. Minteer, L.T. Angenent // *Environmental Science and Technology*. – 2006. – V. 40. – P. 5212–5217.
132. Zhuang, L. Scalable microbial fuel cell (MFC) stack for continuous real wastewater treatment / L. Zhuang, Y. Zheng, S. Zhou, Y. Yuan, H. Yuan, Y. Chen // *Bioresource Technology*. – 2012. V. 106. – P. 82–88.
133. Lanas, V. Effects of carbon brush anode size and loading on microbial fuel cell performance in batch and continuous mode / V. Lanas, Y. Ahn, B.E. Logan // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 247. – P. 228–234/
134. Rahimnejad, M. A novel microbial fuel cell stack for continuous production of clean energy // M. Rahimnejad, A.A. Ghoreyshi, G. Najafpour, H. Younesi, M. Shakeri // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 5992.
135. Hashemi, N. A paper-based microbial fuel cell operating under continuous flow condition / N. Hashemi, J.M. Lackore, F. Sharifi, P.J. Goodrich, M.L. Winchell, N. Hashemi // *Technology*. – 2016. – V. 4. – № 2. – P. 98–103.
136. Jiang, H. Integrated microfluidic flow-through microbial fuel cells / H. Jiang, M.A. Ali, Z. Xu, L.J. Halverson, L. Dong // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – P. 41208.
137. Sonawane J.M. Treatment of domestic and distillery wastewater in high surface microbial fuel cells / J.M. Sonawane, E. Marsili, G.P. Chandra / *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 36. – P. 21819–21827.
138. Luo, X. Fast start-up microfluidic microbial fuel cells with serpentine microchannel / X. Luo, W. Xie, R. Wang, X. Wu, L. Yu, Y. Qiao // *Frontiers in Microbiology*. – 2018. – V. 9. – P. 2816.
139. Krieg, T. Mass transport limitations in microbial fuel cells: impact of flow configurations / T. Krieg, J.A. Wood, K.-M. Mangold, D. Holtmann // *Biochemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 138. – P. 172–178.

140. Leong, J.X. Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion: a comprehensive review // J.X. Leong, W.R.W. Daud, M. Ghasemi, K.B. Liew, M. Ismail // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – V. 28. – P. 575-587.
141. Hou, Y. Using crosslinked polyvinyl alcohol polymer membrane as a separator in the microbial fuel cell // Y. Hou, K. Li, H. Luo, G. Liu, R. Zhang, B. Qin, S. Chen // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. – V. 8. – P. 137–143.
142. Chuang, W.Y. The effect of polymeric additives on the structure and permeability of poly (vinyl alcohol) asymmetric membranes / W.Y. Chuang, T.H. Young, W.Y. Chiu, C.Y. Lin // *Polymer*. – 2000. – V. 41. – № 15. – P. 5633–5641.
143. Чеснокова, А.Н. Влияние содержания цеолита на протонную проводимость и технические характеристики мембран на основе сшитого поливинилового спирта / А.Н. Чеснокова, Т.Д. Жамсаранжапова, С.А. Закарчевский, В. Кулшреста, С.А. Скорникова, С.С. Макаров, Ю.Н. Пожидаев // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2020. – Т. 10, № 2. – С. 360–367.
144. Чеснокова, А.Н. Стом. Электрохимические параметры микробных топливных элементов на основе штамма *Micrococcus luteus*, новых ионообменных мембран и различных сахаров / А.Н. Чеснокова, С.А. Закарчевский, Г.О. Жданова, Д.И. // *Электрохимия*. – 2023. – Т. 59. – № 9. – С. 510–516.
145. Hou, Y. Using crosslinked polyvinyl alcohol polymer membrane as a separator in the microbial fuel cell / Y. Hou, K. Li, H. Luo, G. Liu, R. Zhang, B. Qin, Sh. Chen. // *Frontiers of Environmental Science and Engineering*. – 2013. – V. 8. – № 1. – P. 137–143.
146. Zhang, X.Y. Separator characteristics for increasing performance of microbial fuel cells / X.Y. Zhang, S.A. Cheng, X. Wang, X. Huang, B.E. Logan // *Environmental Science & Technology*. – 2009. – V. 43. – № 21. – P. 8456–8461.
147. Khilari, S. Graphene oxide-impregnated PVA–STA composite polymer electrolyte membrane separator for power generation in a single-chambered microbial fuel cell / S. Khilari, S. Pandit, M.M. Ghangrekar, D. Pradhan, D. Das // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52. – № 33. – С. 11597–11606.
148. Адлер, Ю.П. Введение в планирование эксперимента /Адлер Ю.П. // М.: Металлургия, 1968. –155 с.
149. Маркова, Е.В. Комбинаторные планы в задачах многофакторного эксперимента / Е.В. Маркова, А.Н. Лисенков // М.: Наука, 1979. – 345 с.
150. Box, G.E.P. Statistics for experimenters. Design, innovation and discovery. 2nd ed / G.E.P. Box, J.S. Hunter, W.G. Hunter / Wiley Interscience. A J. Wiley Sons – INC. Publication, 2005. – 633 с.

151. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский / М.: Наука, 1976. – 279 с.
152. Бабин, А.В. Организация и математическое планирование эксперимента / А.В. Бабин, Д.Ф. Ракипов // Учебное пособие для студентов всех форм обучения. ФГАОУ ВПО «УрФУ»: Екатеринбург, 2014. – 112 с.
153. Маркова, Е.В. Планирование эксперимента в условиях неоднородностей / Е.В. Маркова, А.Н. Лисенков / АН СССР. Науч. совет по комплексной проблеме "Кибернетика". Москва: Наука, 1973. – 219 с.
154. Keedwell, A.D. Latin squares and their applications. 2nd edition / A.D. Keedwell, J. Denes / Elsevier; North-Holland, 2015. – 424 p.
155. Малых, А.Е. Об историческом процессе развития теории латинских квадратов и некоторых их приложениях / А.Е. Малых, В.И. Данилова // Вестник Пермского университета. Математика. Механика. Информатика. – 2010. – Т. 4. – № 4 – С. 95–104.
156. Akbari, A. Study on the impact of polymer concentration and coagulation bath temperature on the porosity of polyethylene membranes fabricated via TIPS method / A. Akbari, R. Yegani // Journal of Membrane and Separation Technology. – 2012. – V. 1. – P. 100–107.
157. Антонова, Н.М. Использование метода математического планирования эксперимента при получении оптимальных физико-механических характеристик полимерных металлоорганических пленочных объектов / Н.М. Антонова, О.В. Аксенова // Известия вузов. Северокавказский регион. Технические науки. – 2004. – № 1. – С 57–59.
158. Ахназарова, С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров / М.: Высш. шк., 1985. – 327 с.
159. Семенов, С.А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии / С.А. Семенов // Учебно-методическое пособие. М.: ИПЦ МИТХТ, 2001. – 93 с.
160. Xiao, H. Nonaqueous sol-gel synthesized hierarchical CeO₂ nanocrystal microspheres as novel adsorbents for wastewater treatment / H. Xiao, Z. Ai, L. Zhang // The Journal of Physical Chemistry C – 2009. – V. 113. – № 38. – P. 16625–16630.
161. Черонис, Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа / Н.Д. Черонис, Т.С. Ма – А.П. Терентьева (ред) // Москва: Химия. – 1973. – 576 с.
162. Электронный ресурс: IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH. <http://www.ansyco.de/IR-Spektren/> (accessed on November 30, 2025).
163. Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction/ J. Rodriguez-Carvajal // Physica B: Condensed Matter. – 1993. – V. 192(1-2). – P. 55–69.

164. Altomare, A. QUALX2. 0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD / A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, R. Rizzi // *Applied Crystallography*. – 2015. – V. 48. – №2. – P. 598–603.
165. Mogilevskiy, L.Y. Small-angle X-ray diffractometer with single coordinate detector. / L.Y. Mogilevskiy, A.T. Dembo, D.I. Svergun, L.A. Feygin // *Crystallography*. – 1984. – V. 29. – P. 587591.
166. Электронный ресурс: <https://www.xenocs.com/saxs-products/saxs-equipment-xeuss/>
167. Svergun, D.I. Small-angle scattering of X-ray and neutrons / D.I. Svergun, L.A. Feigin // Ed. G.W. Taylor. Springer New York, NY., 1987. – 335 p.
168. Электронный ресурс: <https://www.xenocs.com/saxs-products/xscat-software/>
169. Тихонов, А.И. Технология лекарств / А. И. Тихонов, Т. Г. Ярных – ред. А. И. Тихонова // Учебник для студентов фармацевтических вузов и факультетов. – Х.: Изд-во НФАУ; Золотые страницы, 2002. – 704 с.
170. Солнышкова, В.К. Химия полимеров и полимерных композиций: учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специальностей / В.К. Солнышкова, И.А. Карузина // сост. Павлодар: Кереку, 2011. – 71 с.
171. ГОСТ 17552-72-1972. Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости. – Введ. 1973-02-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1972. – 10 с.
172. ГОСТ 4919.1-77. Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов. – Введ. 1978-01-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1977. – 23 с.
173. Ворошилова, А.А. Окисляющие нефть бактерии – показатели интенсивности биологического окисления нефти в природных условиях / А.А. Ворошилова, Е.В. Дианова // *Микробиология*. – 1952. – Т. 21. – №4. – С. 408–415.
174. Добровольский, Ю.А. Сборка и тестирование топливного элемента с протонпроводящей мембраной: Учебно-методическое пособие / Ю.А. Добровольский, Т.Н. Смирнова, А.В. Дунаев, С.Н. Савин, Н.В. Лысков / М.: МГУ, 2006. – 25 с.
175. Электронный ресурс: QuinTech. PEM Single Cell without MEA. – URL:<https://www.quintech.de/en/produkte/test-cells-for-differentapplications/pem-single-cell-without-mea/fc-05-02-ref/>(дата обращения 2024-11-12).
176. Nechitailov, A.A. Study of the heterogeneity of a mixed conducting electrochemical electrode / A.A. Nechitailov, N.V. Glebova, A.A. Tomasov, A.O. Krasnova, N.K. Zelenina // *Technical Physics*. – 2019. – V. 64. – P. 839–847.
177. Электронный ресурс: FSEC's procedures for performing PEM single cell testing. – URL:<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/articles/procedure-performing-pem-single-cell-testing>.

178. Hong, Y. Solid-state NMR characterization of polymer chain structure and dynamics in polymer crystals / Y. Hong, T. Miyoshi / *Encyclopedia of polymers and composites*. – 2013. – P. 1–17.
179. Batamack, P. Proton NMR studies on concentrated aqueous sulfuric acid solutions and Nafion-H / P. Batamack, J. Fraissard / *Catalysis letters*. – 1997. – V. 49. – P. 129–136.
180. Simpson, A.J. Purge NMR: Effective and easy solvent suppression / A.J. Simpson, S.A. Brown // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2005. – V. 175. – P. 340–346.
181. Korbag, S.M. Saleh Studies on the formation of intermolecular interactions and structural characterization of polyvinyl alcohol/lignin film / S.M. Korbag / *International Journal of Environmental Studies*. – 2016. – V. 73. – № 2. – P. 226–235.
182. Moritani, T. Tacticity of poly(vinyl alcohol) studied by nuclear magnetic resonance of hydroxyl protons / T. Moritani, I. Kuruma, K. Shibatani, Y. Fujiwara // *Macromolecules*. – 1972. – V. 5. – № 5. – P. 577–580.
183. Ramey, K.C. Tacticity of poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl trifluoroacetate) by NMR / K.C. Ramey, N.D. Field // *Journal of Polymer Science Part B Polymer Letters*. – 1965. – V. 3. – № 1. – P. 63–67.
184. Nielander, A.C. A versatile method for ammonia detection in a range of relevant / A.C. Nielander, J.M. McEnaney, J.A. Schwalbe, J.G. Baker, S.J. Blair, L. Wang, J.G. Pelton, S.Z. Andersen, K. Enemark-Rasmussen, V. Colic, S. Yang, S.F. Bent, M. Cargnello, J. Kibsgaard, P.C.K. Vesborg, I. Chor-kendorff, T.F. Jaramillo // *ACS Catalysis*. – 2019. – V. 9. – P. 5797–5802.
185. Васильева, Н.Ю. Изучение процесса сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой / Н.Ю. Васильева, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов, Г.Р. Скворцова, А.С. Казаченко / *Химия растительного сырья*. – 2014. – №1. – С. 87 – 95.
186. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев // 2-е изд., 1965. – 736 с
187. Пахомова Г.М. Изучение катализаторов и режимов этерификации вторичных жирных спиртов сульфаминовой кислотой / Г.М. Пахомова, С.М. Локтев, Ю.Б.Каган // *Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. – 1972. – Т. 17. – С. 477–478
188. Remis T. Influence of silicon oxide (SiO₂) and sulfosuccinic acid (SSA) loading on properties of poly(vinyl alcohol) (PVA) derived composite membranes / T. Remis, J. Kadlec // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – V. 1045. – P. 012035
189. Haryadi, H. Development of composite membranes of PVA-TEOS doped KOH for alkaline membrane fuel cell / H. Haryadi, D. Sugianto, E. Ristopan / *AIP Conference Proceedings*. – 2015. – V. 1699. – № 1. – P. 040016.
190. Liu, S. Phase separation of organic/inorganic hybrids induced by calcination: A novel route for synthesizing mesoporous silica and carbon materials / S. Liu, Z. Zhang, H. Zhang, Y. Zhang,

S. Wei, L. Ren, C. Wang, Y. He, F. Li, F.-S. Xiao // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – V. 345. – P. 257–261.

191. Hu, S. ^1H NMR study of the solvation and gelation in a poly(vinyl alcohol)/DMSO- $\text{d}_6/\text{H}_2\text{O}$ system / S. Hu, F. Horii, H. Odani // *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*. – 1989. – V. 67. – № 5-6. – P. 239–248.

192. Schraml, J. ^{29}Si NMR spectroscopy of trimethylsilyl tags / J. Schraml // *Progress in NMR Spectroscopy*. – 1990. – V. 22. – № 4. – P. 289–348.

193. Takeuchi, Y. The chemistry of organic silicon compounds, (Eds. Z. Rappoport and Y. Apeloig) // Y. Takeuchi, T. Takayama // John Wiley & Sons. Chichester. – 1998. – V. 2. – № 1 – P. 267–354.

194. Marsmann, H.C. ^{29}Si NMR. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. In: *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* / H.C. Marsmann, J.C. Lindon, G.E. Tranter, J.L. Holmes // Academic Press. New York. – 1999. – P. 2031–2042.

195. Schraml, J. ^{29}Si NMR experiments in solutions of organosilicon compounds. in the chemistry of organic silicon compounds / J. Schraml // John Wiley & Sons. Chichester. – 2001. – V. 3. – P. 223–339.

196. Fyfe, C.A. A kinetic analysis of the initial stages of the sol-gel reactions of methyltriethoxysilane (MTES) and a mixed MTES/Tetraethoxysilane system by high-resolution ^{29}Si NMR Spectroscopy / C.A. Fyfe, P.P. Aroca // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – P. 9504–9509.

197. Mazur, M. The time evolution of the sol-gel process: ^{29}Si NMR study of hydrolysis and condensation reactions of tetramethoxysilane / M. Mazur, V. Mlynarik, M. Valko, P. Pelikan // *Applied Magnetic Resonance*. – 1999. – V. 16. – P. 547–557.

198. Mazur, M. The time evolution of the sol-gel process: Si NMR study of the hydrolysis and condensation reactions of tetraethoxysilane / M. Mazur, V. Mlynarik, M. Valko, P. Pelikan / *Applied Magnetic Resonance*. – 2000. – V. 18. – P. 187–197.

199. Amiya, S. The study of microstructures of poly(vinyl alcohol) by NMR / S. Amiya, S. Tsuchiya, R. Qian, A. Nakajima // *Pure and Applied Chemistry* – 1990. – V. 62. – № 11. – P. 2139–2146.

200. Buslov, D.K. IR investigation of hydrogen bonds in weakly hydrated films of poly(vinyl alcohol) / D.K. Buslov, N.I. Sushko, O.N. Tretinnikov // *Polymer Science A*. – 2011. – V. 53. – № 12. – P. 2035–2042.

201. Todokoro, H. The crystallinity of solid high polymers. i. the crystallinity of polyvinyl alcohol film / H. Todokoro, S. Seki, I. Nitta // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1955. – V. 28. – № 8. – P. 559–564.

202. Липатов, Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров /Т.К. Ременник – Киев:«Наукова Думка», 1971. – 536 с.
203. Игошина, С.Е. Особенности ИК-спектров пропускания пленкообразующих золь на основе тетраэтоксисилана, содержащих модифицирующие соединения / С.Е. Игошина, А.А. Карманов, А.П. Сигаев // Молодой ученый. – 2014. – Т. 68. – № 9. – С. 158–161.
204. Patil, M.B. Novel poly(vinyl alcohol)-tetraethoxysilane hybrid matrix membranes as oxygen barriers / M.B. Patil, S.A. Patil, R. Veerapur, A.M. Tejjraj // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – V. 104. – P. 273–278.
205. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М., 2012. – 55 с.
206. Губайдуллин, Р.Ш. Исследование продуктов реакции диэтанолamina с фурфуролом ИК-спектроскопией / Р.Ш. Губайдуллин, М.Г. Алимухамедов, Р.И. Адилов // Высокомолекулярные соединения. – 2022. – V. 1. – № 91. – С. 53–57.
207. Sass, R.L. A neutron diffraction study on the crystal structure of sulfamic acid / R.L. Sass // Acta Crystallographica. – 1960. – V. 13. – P. 320 – 324.
208. Schlemper, E.O. Neutron-diffraction study of the structures of ferroelectric and paraelectric ammonium sulfate / E.O. Schlemper, W.C. Hamilton // Journal of Chemical Physics. – 1966. – V. 44. – P. 4498.
209. Nelmes, J.R. An X-ray diffraction determination of the crystal structure of ammonium hydrogen sulphate above the ferroelectric transition / J.R. Nelmes // Acta Crystallographica. – 1971. – V. B27. – P. 272–281.
210. Wadhawan, V.K. The crystal structure of ammonium sulphamate / V.K. Wadhawan, V.M. Padmanabhan // Acta Crystallographica. – 1972. – V. B28. – P. 1903–1907.
211. Hassan, M.A. Investigations on the electrical and structural properties of PVA doped with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / M.A. Hassan, M.E. Gouda, E. Sheha // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – V. 116. – №. 2. – P. 1213–1217.
212. Mohod, A.V. Improved crystallization of ammonium sulphate using ultrasound assisted approach with comparison with the conventional approach / A.V. Mohod, P.R. Gogate / Ultrason. Sonochem. – 2018. – V. 41. – P. 310–318.
213. Kazachenko, A.S. Intermolecular hydrogen bonds interactions in water clusters of ammonium sulfamate: FTIR, X-ray diffraction, AIM, DFT, RDG, ELF, NBO analysis/ A.S. Kazachenko, F. Akman, H. Abdelmoulaoui, N. Issaoui, Y.N. Malyar, O. Al-Dossary, M.J. Wojcik // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – V. 342. – P. 117475.

214. Momma, K. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis / K. Momma, F. Izumi // *Journal of Applied Crystallography*. – 2008. – V. 41. – P. 653–658.
215. Мембраны и мембранные технологии / Отв. Редактор А.Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, 2013. – 612 с.
216. Hussein, N. Enhancement of the mechanical performance of semi-crystalline polyamides by tailoring the intermolecular interaction in the amorphous phase / Hussein N. – L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2013. – 258 p.
217. Mansur H.S. Synchrotron SAXS, XRD and FTIR characterization of nanostructured pva/teos hybrid cross-linked with glutaraldehyde / H.S. Mansur, A.A.P. Mansur // *Solid State Phenomena*. – 2007. – V. 12. – P. 855–858.
218. Bugrov A.N. Domain structure, thermal and mechanical properties of polycaprolactone-based multiblock polyurethane-ureas under control of hard and soft segment lengths / A.N. Bugrov, Yu.E. Gorshkova, E.M. Ivankova, G.P. Kopitsa, A.A. Pavlova, E.N. Popova, V.E. Smirnova, R.Y. Smyslov, V.M. Svetlichnyi, G.V. Vaganov, B.V. Vasilev // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – № 19. – P. 4145
219. Kreuer, K-D. Critical revision of the nano-morphology of proton conducting ionomers and polyelectrolytes for fuel cell applications / K-D. Kreuer, G.A Portale // *Advanced Functional Materials*. – 2013 – V. 23. – № 43. – P. 5390–5397.
220. Nagul, E.A. Nanostructural characterisation of polymer inclusion membranes using X-ray scattering / E.A. Nagul, C.F. Croft, R.W. Catrall, S.D. Kolev // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – V. 588. – P. 117208
221. Schmidt P.W. Small-angle x-ray scattering from the surfaces of reversed-phase silicas: Power-law scattering exponents of magnitudes greater than four / Schmidt P.W., D. Avnir, D. Levy, A. Hohn, M. Steiner, A. Roll // *Journal of Chemical Physics*. – 1991. – V. 94. – № 2. – P. 1474–1479.
222. Chuvashova, I.G. Effect of synthesis conditions of the micro- and mesostructure of monodisperse $Y(OH)CO_3$ powders / Chuvashova I.G., Vanetsev A.S., Gaitko O.M., G. Kopitsa, V. Garamus, Y. Orlovskii, Y. Tretyakov // *Doklady Chemistry*. – 2012. – V. 446. – № 2. – P. 207–211.
223. Gubanova, N.N. Combined SANS and SAXS study of the action of ultrasound on the structure of amorphous zirconia gels / Gubanova N.N., Baranchikov A.Ye., Kopitsa G.P., L. Almasy, B. Angelov, A. Yaprntsev, L. Rosta, V. Ivanov // *Ultrasonic Sonochemistry*. – 2015. – V. 24. – P. 230–237.
224. Азарова Л.А. Модель фрактальной частицы гидратированного диоксида циркония на основе данных малоуглового рассеяния нейтронов / Л.А. Азарова, Г.П. Копица, Е.Г. Яшина,

В.М. Гарамус, С.В. Григорьев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования – 2019. – V. 10. – P. 1–7.

225. Bale, H.D. Small-angle X-Ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties / Bale H.D., Schmidt P.W. // *Physical Review Letters*. – 1984. – V. 53. – № 6. – P. 596–599.

226. Schiavone, M.-M. The multilevel structure of sulfonated syndiotactic-polystyrene model polyelectrolyte membranes resolved by extended Q-range contrast variation SANS / M.-M. Schiavone, H. Iwase, Sh. Takata, A. Radulescu // *Membranes*. – 2019. – V. 9. – № 11. – P. 136.

227. Krakovsky, I. SANS study on influence of temperature on nanophase separation in epoxy-based hydrogels / I. Krakovsky, N.K. Szekely // *Europ. Polymer J.* – 2015. – V. 71. – P. 336–351.

228. Ordon, M. Lithocholic acid derivative in the presence of dimethyl sulfoxide: Morphology and phase transitions / M. Ordon, Yu. Gorshkova, M.D. Ossowska-Chrusciel // *Thermochimica Acta*. – 2016. – V. 643. – P. 1–12.

229. Hammouda, B. A new guinier–porod model / B. Hammouda // *Journal of Applied Crystallography*. – 2010. – V. 43. – № 4. – P. 716–719.

230. Yorov, K.E. Photoluminescent porous aerogel monoliths containing ZnEu-complex: the first example of aerogel modified with a heteronuclear metal complex / K.E. Yorov, S.Y. Kottsov, A.E. Baranchikov, O.V. Boytsova, M.A. Kiskin, E.A. Varaksina, G.P. Kopitsa, S.A. Lermontov, A.A. Sidorov, V. Pipich, A. Len, A.V. Agafonov, V.K. Ivanov // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2019. – V. 92. – P. 304–318.

231. Полевой, Л.А. Эпоксидный метод синтеза двухкомпонентных аэрогелей Al_2O_3 – TiO_2 и их УФ-защитные характеристики / Л.А. Полевой, И.В. Колесник, Г.П. Копица, М.В. Голикова, Н.В. Цвигун, Т.В. Хамова, А.В. Сергеева, Ю.Е. Горшкова, Д.А. Санджиева, Б.В. Убушаева, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов // *Журнал неорганической химии*. – 2023. – Т. 68. – №12. – С. 1848–1864.

232. Beaucage, G. Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering / G. Beaucage // *Journal of Applied Crystallography*. – 1995. – V. 28. – № 6. – P. 717–728.

233. Matovic B. Carbon cryogel preparation and characterization / B. Matovic, Yu.E. Gorshkova, S.Yu. Kottsov, G.P. Kopitsa, S. Butulija, A.T. Minovic., I. Cvijovic-Alagic // *Diamond and Related Materials*. – 2021. – V. 121. – P. 108727–108735.

234. Khamova, T.V. Study of the structure and bioactivity of powdered iron oxides synthesized by sol-gel method / T.V. Khamova, O.A. Shilova, Yu.E. Gorshkova, N.V. Tsvigun, O.V. Gerashchenko, A.E. Baranchikov, O.R. Udalova, A.S. Zhuravleva, G.G. Panova, G.P. Kopitsa // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2022. – V. 13. – № 4. – P. 414–429.

235. Baranchikov, A.E. The structure of polymer aerogels produced by gelation of polyamide 6,6 solutions / A.E. Baranchikov, S.A. Lermontov, S.Y. Kottsov, G.S. Taran, A.N. Malkova, E.A. Trufanova, A.S. Badulina, G.P. Kopitsa, Y.E. Gorshkova // *Journal of Polymer Research*. – 2025. – V. 32. – P. 385.
236. Rynkowska, E. Chemically and thermally crosslinked PVA-based membranes: effect on swelling and transport behavior / E. Rynkowska, K. Fatyeyeva, S. Marais, J. Kujawa, W. Kujawski // *Polymers (Basel)*. – 2019. – V. 1. – № 11. – P. 1799.
237. Барбашов, В.И. Проводимость пленок на основе поливинилового спирта / В.И. Барбашов, Э.В. Чайка // *Физика и техника высоких давлений*. – 2019. – Т. 29. – № 3. – С. 116–121.
238. Lim, D.W. Proton transfer in hydrogen-bonded degenerate systems of water and ammonia in metal-organic frameworks / D.W. Lim, M. Sadakiyo, H. Kitagawa // *Chemical Science*. – 2018. – V. 10. – № 1. – P. 16–33.
239. Zhu L.-Y. Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications / L.-Y. Zhu, Y.-Ch. Li, J. Liu, J. He, L.-Y. Wang, J.-D. Lei // *Petroleum Science*. – 2022. – V. 19. – P. 1371–1381.
240. Jimenez, A.R. Effect of the sulfonation on proton exchange membrane synthesized from polyvinyl alcohol for fuel cell / A.R. Jimenez, C.P. Gedeon, A.G. Castro // *International Journal of Applied Engineering Research*. – 2018. – V. 13. – № 16. P. 12616–12619.
241. Choudhury R. Poly(vinyl alcohol)-based membranes for fuel cell and water treatment applications: A review on recent advancements / R. Choudhury, J.M. Gohil, K. Dutta // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2021. – V. 32. – № 11. – P. 4175–4203.
242. Bolshov, N.N. Tables of Mathematical Statistics / N.N. Bolshov, N.V. Smirnov, – Nauka: Moscow, Russia, 1983. – 416 p.
243. Стойнов, З.Б. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин – М.: Наука, 1991. – 336.
244. Matsuyama H. Preparation of poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol) Membrane for the Facilitated Transport of CO₂ / H. Matsuyama, M. Teramoto, K. Matsui, Y. Kitamura // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – V. 81. – P. 936–942.
245. Maarouf, S. Synthesis and characterization of new composite membranes based on polyvinylpyrrolidone, polyvinyl alcohol, sulfosuccinic acid, phosphomolybdic acid and silica / S. Maarouf, B. Tazi, F. Guenoun // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. – 2016. – V. 8. – P. 387–395.
246. Yang C. A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes / C. Yang, S. Srinivasan, A.B. Bocarsly, S. Tulyani, J.B. Benziger // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 237. – P. 145–161.

247. Filimon, A. Polyvinyl alcohol-based membranes: a review of research progress on design and predictive modeling of properties for targeted application / A. Filimon, A.M. Dobos, M.D. Onofrei, D. Serbezeanu // *Polymers*. – 2025. – V. 17. – P. 1016.
248. Pengju, F. Novel sulfonated poly(ether ether ketone)/ polybenzimidazole blends for proton exchange membranes / F. Pengju, Z. Liu, S. Liu, X. Li, W. Hu, Z. Jiang, B. Liu // *High Performance Polymers*. – 2013. – V. 25. – № 6. – P. 697–704.
249. Parnian, M.J. Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications / M.J. Parnian, S. Rowshanzamir, F. Gashoul // *Energy*. – 2017. – V. 125. – P. 614–628.
250. Golubenko, D.V. Improving the conductivity and permselectivity of ion-exchange membranes by introduction of inorganic oxide nanoparticles: Impact of acid–base properties / D.V. Golubenko, R.R. Shaydullin, A.B. Yaroslavtsev // *Colloid and Polymer Science*. – 2019. – V. 297. – P. 741–748.
251. Rybak, A. Hybrid organic–inorganic membranes based on sulfonated poly (ether ether ketone) matrix and iron-encapsulated carbon nanotubes and their application in CO₂ separation / A. Rybak, S. Boncel, A. Kolanowska, W. Kaszuwara, S.D. Kolev // *RSC Advances*. – 2022. – V. 12. – № 21. – P. 13367–13380.
252. Shin D. Analysis of cerium-composite polymer-electrolyte membranes during and after accelerated oxidative-stability test / D. Shin, M. Han, Y.G. Shul, H. Lee, B. Bae // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 378. – P. 468–474.
253. Mahato, N. Recent progress in conducting polymers for hydrogen storage and fuel cell applications / N. Mahato, H. Jang, A. Dhyani, S. Cho // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – № 11. – P. 2480.
254. Zaferani, S.H. Introduction of polymer-based nanocomposites / S.H. Zaferani // *Polymer-based nanocomposites for energy and environmental applications*. – 2018. – P. 1–25.
255. Tessema A. Effect of filler loading, geometry, dispersion and temperature on thermal conductivity of polymer nanocomposites / A. Tessema, D. Zhao, J. Moll, S. Xu, R. Yang, C. Li, S. Kumar, A. Kidane // *Polymer Testing*. – 2017. – V. 57. – P. 101–106.
256. Luo, T. Selectivity of ion exchange membranes: A review / T. Luo, S. Abdu, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 555. – P. 429–454.
257. Shaari N. Recent advances in additive-enhanced polymer electrolyte membrane properties in fuel cell applications: An overview / N. Shaari, S.K. Kamarudin // *International Journal of Energy Research*. – 2019. – V. 43. – № 7. – P. 2756–2794.

258. Skorodumova, N.V. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria / N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, B. Johansson // *Physical Review Letters*. – 2002. – V. 89. – № 16. – P. 166601.
259. Yan, X. *Nanozymology* / X. Yan, L. Gao – Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2020. – 564 p.
260. Щербаков А.Б., Иванова О.С., Спивак Н.Я. и др. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного оксида церия / А.Б. Щербаков, О.С. Иванова, Н.Я. Спивак и др. – Томск: Издательский дом Томского государственного университета, 2016. – 474 с.
261. Офицерова, Н.Ю. Мультифункциональные нанозимы на основе наночастиц оксида церия / Н.Ю. Офицерова, И.Н. Бажукова, А.В. Мышкина // *Траектория исследований – человек, природа, технологии*. – 2023. – № 1. – С. 104–119.
262. Иванов, В.К. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия / В.К. Иванов, А.Б. Щербаков, А.В. Усатенко // *Успехи химии*. – 2009. – Т. 78. – № 9. – С. 924–941.
263. Artini C. Structural characterization of the CeO₂/Gd₂O₃ mixed system by synchrotron X-ray diffraction / C. Artini, G.A. Costa, M. Pani, A. Lausi, J. Plaisier // *Journal of Solid-State Chemistry*. – 2012. – V. 190. – P. 24–28.
264. Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // *Journal of Applied Crystallography*. – 2011. – V. 44. – P. 1272–1276.
265. Patterson, A.L. The scherrer formula for X-ray particle size determination / A.L. Patterson // *Physical Review*. – 1939. – V. 56. – P. 978–982.
266. Электронный ресурс: XRD Crystallite (grain) Size Calculator (Scherrer Equation). <https://instanano.com/all/characterization/xrd/crystallite-size/> (accessed on November 30, 2025).
267. Нелюбов, Д.В. Идентификация алкилароматических эфиров и фенилкетонов методом спектроскопии в ближней инфракрасной области / Д.В. Нелюбов, Д.А. Важенин, А.А. Кудрявцев, А.Ю. Бузолина // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2018. – Т. 85. – № 1. – С. 33–37.
268. Актуальные проблемы органического синтеза и анализа / отв. ред.: О.Н. Чупахин, А.М. Дёмин – Екатеринбург: УрО РАН; Издательство АМБ, 2012. – 238 с.
269. Просанов, И.Ю. Исследование термического разложения ПВС методами ИК- и КР-спектроскопии / И.Ю. Просанов, А.А. Матвиенко // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52. – № 10. – С. 2056–2059.
270. Купцов А.Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин – Москва: Физматлит, 2001. – 656 с.

271. Шишмаков А.Б. Синтез CeO_2 и CeO_2/C с использованием в качестве темплата порошковой целлюлозы и порошковой целлюлозы-сахарозы / А.Б. Шишмаков, Ю.В. Микушина, О.В. Корякова // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68. – № 7. – С. 867–876.
272. Montini, T. Fundamentals and catalytic applications of CeO_2 -based materials / T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero // Chemical Reviews. – 2016. – V. 116. – № 10. – P. 5987–6041.
273. Colomban Ph., Novak A. Proton transfer and superionic conductivity in solids and gels / Ph. Colomban, A. Novak // Journal of Molecular Structure. – 1988. – V. 177. – P. 277–308.
274. Donnadio A. On the evolution of proton conductivity of aquivion membranes loaded with CeO_2 based nanofillers: effect of temperature and relative humidity / A. Donnadio, R. D'Amato, F. Marmottini, G. Panzetta, M. Pica, C. Battocchio, D. Capitani, F. Ziarelli, M. Casciola // Journal of Membrane Science. – 2019. – V. 574. – P. 17–23.
275. Иванов-Шиц А.К. Ионика твердого тела: В 2 т./ А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. – Т. 1. – 616 с.
276. Huang, H. Proton exchange membrane based on interpenetrating polymer network structure for excellent cell performance and chemical stability / H. Huang, X. Zeng, X. Zhang, J. Fan, H. Li // Journal of Power Sources. – 2023. – V. 558. – P. 232602.
277. Okamoto A. Cell-secreted flavins bound to membrane cytochromes dictate electron transfer reactions to surfaces with diverse charge and pH / A. Okamoto, Sh. Kalathil, X. Deng, K. Hashimoto, R. Nakamura, K. H. Neelson // Scientific Reports. – 2014. – V. 4. – P. 5628.
278. Meitla L.A. Electrochemical interaction of *Shewanella oneidensis* MR-1 and its outer membrane cytochromes OmcA and MtrC with hematite electrodes / L.A. Meitla, C.M. Eggleston, P.J.S. Colberg, N. Kharea, C.L. Reardon, L.S. Geochimica // Cosmochimica Acta. – 2009. – V. 73. – P. 5292–5307.
279. Carmona-Marinez A.A. Electron transfer and biofilm formation of *Shewanella putrefaciens* as function of anode potential / A.A. Carmona-Marinez, F. Harnisch, U. Kuhlicke, T.R. Neu, U. Schroder // Bioelectrochemistry. – 2012. – V. 9. – P. 23–29.
280. Costa N.L. Electrografted anthraquinone to monitor pH at the biofilm-anode interface in a wastewater microbial fuel cell / N.L. Costa, G. Olorounto, E. Lebegue, F. Barriere // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2022. – V. 210. – P. 112274.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица. 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%}

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Результаты комплексного термического анализа исходных компонентов и некоторых мембран
на основе ПВС

Исходные компоненты

Таблица 1. Термические свойства порошка АСК на поверхности таблетки Al_2O_3

T диапазон, °C	Мах на ДСК кривой, °C	Потеря массы, Δm, %
1 стадия: 25-150	94	0.11
2 стадия: 150-250	213	0.25
3 стадия: 250-300	231, 282	0.15
4 стадия: 300-480	366	2.83
5 стадия: 480-590	549	5.13
6 стадия: 590-690	630	0.49
7 стадия: 690-800	720	3.62
Общая потеря массы:		12.58
<i>Мах на масс-спектрометрических кривых</i>		<i>Мах температура, °C</i>
18		125, 165, 200, 250, 350, 550, 600, 675, 745
28		225, 365, 550
30		100, 120, 290, 380, 440, 490, 510, 780
32		320, 550, 700
48		570
64		560

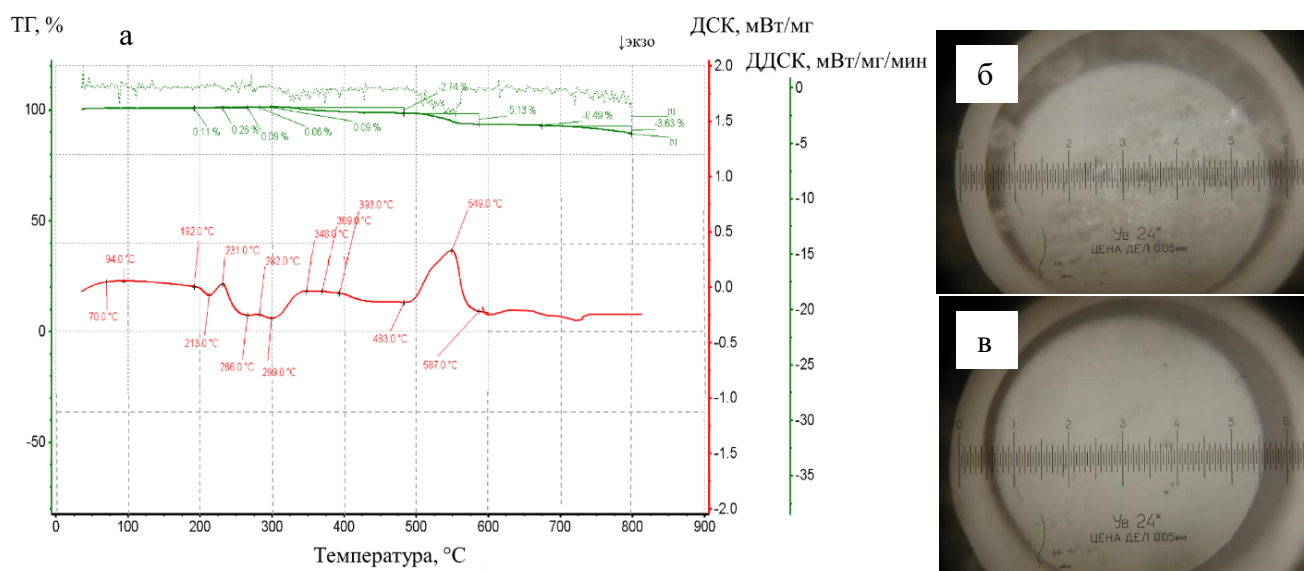


Рисунок 1. а) Кривые ТГ, ДСК и ДДСК – полученные при нагревании АСК на поверхности таблетки Al_2O_3 в интервале от 35 до 800°C со скоростью 20°C в минуту в динамической атмосфере воздуха; микрофотографии порошка АСК на поверхности таблетки Al_2O_3 до (б) и после (в) термообработки, при 24×кратном увеличении

Полученные мембраны

Таблица 2. Термические свойства мембран $\text{PVC}_{100\%}$ (1) и $\text{PVC}_{78\%}/\text{TЭОС}_{22\%}$ (2)

Т _{диапазон} , °C	Мах на ДСК кривой, °C (1)	Мах на ДСК кривой, °C (2)	Потеря массы, Δт, %		
			1	2	Разница (2-1)
1 стадия: 35-150	67	81	4.83	40.23	35.4
2 стадия: 150-230	123, 221	166	3.00	29.77	26.77
3 стадия: 230-330	261	255	26.83	6.58	-20.25
4 стадия: 330-420	333, 383, 407	417	31.83	3.42	-28.41
5 стадия: 420-500	450	471	14.84	5.13	-9.71
6 стадия: 500-620	502, 599	564	9.83	4.73	-5.1
7 стадия: 620-800	621	676	7.17	0.26	-6.91
Общая потеря массы			98.33	90.12	
Мах на масс-спектрометрических кривых, m/z			Температура, °C		
			1	2	

18	150, 350, 450, 500	155, 350, 550
28	350, 450, 550	250, 350, 500
32	290, 360	230, 275, 475
44	300, 350, 450, 550	250, 460, 560

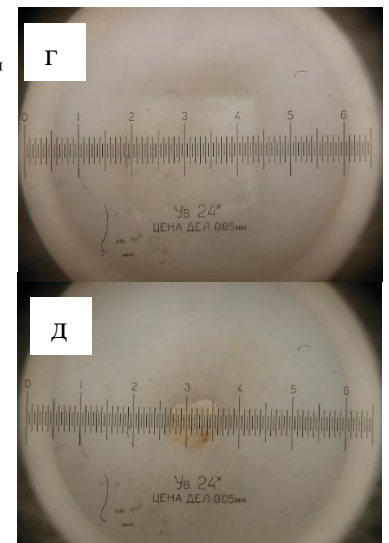
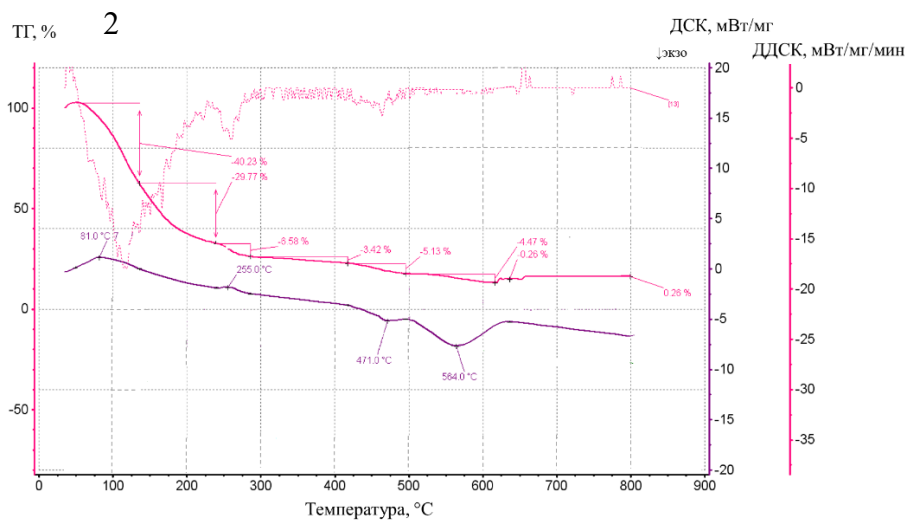
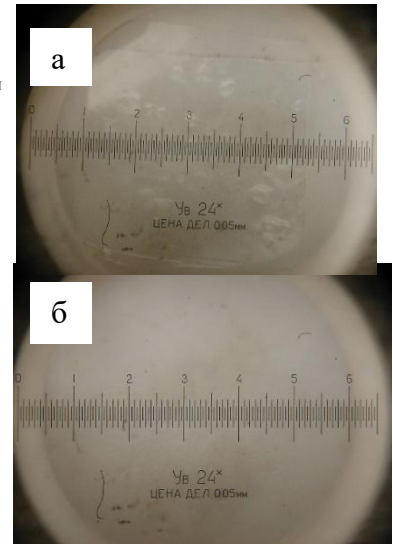
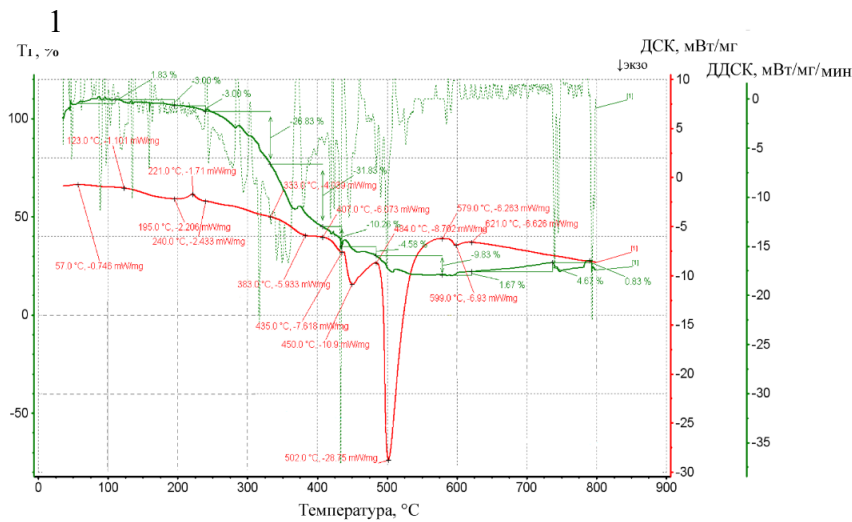


Рисунок 2. Кривые ТГ, ДСК и ДДСК – полученные при нагревании образца мембран: 1) ПВС_{100%}, 2) ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} в интервале от 35 до 800°С со скоростью 20°С в минуту в динамической атмосфере воздуха; микрофотографии образца мембраны ПВС_{100%} и ПВС_{78%}/ТЭОС_{22%} до (а, в) и после (б, г) термообработки, при 24×кратном увеличении

Таблица 3. Термические свойства мембран ПВС_{62,5%}/АСК_{37,5%}(1) и ПВС_{38%}/АСК_{23%}/ФУР_{39%}(2)

Тдиапазон, °C	Мах на ДСК кривой, °C (1)	Мах на ДСК кривой, °C (2)	Потеря массы, Δm, %		
			1	2	Разница (2-1)
1стадия:	65,7	82	5.57	4.7	0.87

35-150					
2 стадия: 150-230	177, 213	187	31.95	25.72	6.23
3 стадия: 230-350	301, 342	288	14.83	16.05	-1.22
4 стадия: 350-420	424	356	3.23	4.37	-1.14
5 стадия: 420-600	442, 533	439, 450, 534	35.34	40.85	-5.51
6 стадия: 600-690	614	652, 677,	0.15	0	0.15
7 стадия: 620-800	690	707, 730	2.36	0.28	2.08
Общая потеря массы			93.43	91.97	
<i>Мах на масс-спектрометрических кривых, m/z</i>			<i>Температура, °C</i>		
			1	2	
18			110, 200-210, 260, 275, 325, 360, 395, 420, 460, 530, 590, 610, 630, 690, 700	100-125, 190, 260, 275, 310, 375, 450, 510, 610, 630, 675, 730, 790	
28			250, 350, 460, 530	225, 390, 460, 530	
30			100, 150, 200 – 230, 250, 275, 290, 330, 425, 460, 480, 600, 640	75, 110, 150, 175, 230, 275, 290, 340, 610, 700, 760	
32			250, 460	225, 470	
44			430, 460, 530, 640	425, 450, 460, 530, 680, 700, 730	
48			225, 260	275	
64			-	290	

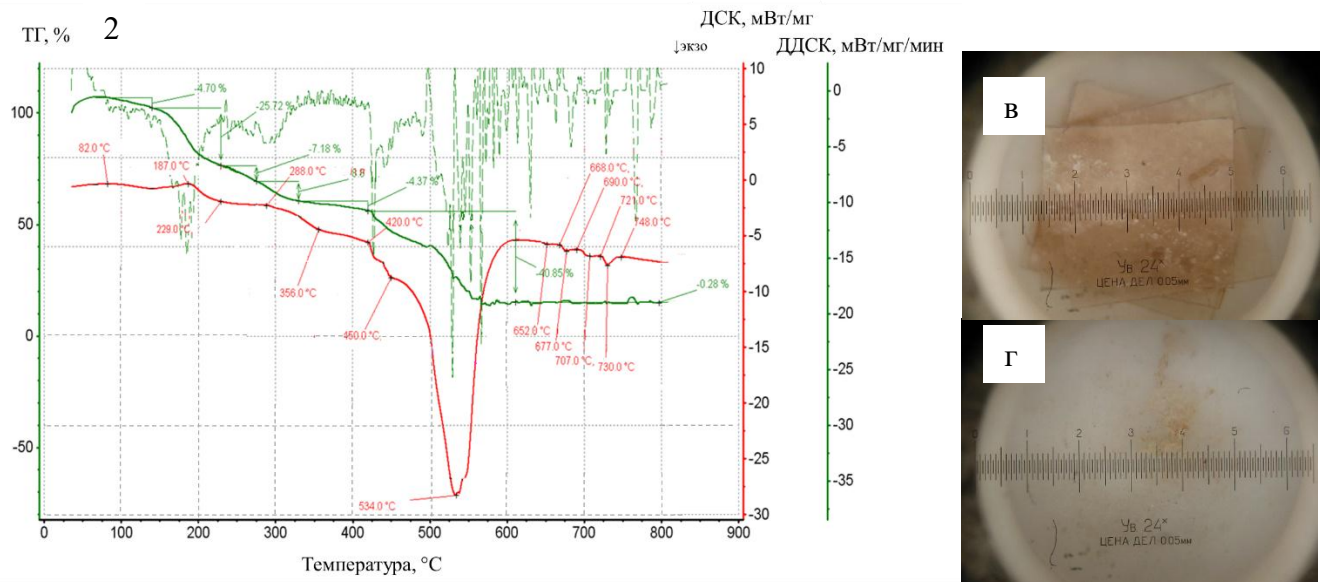
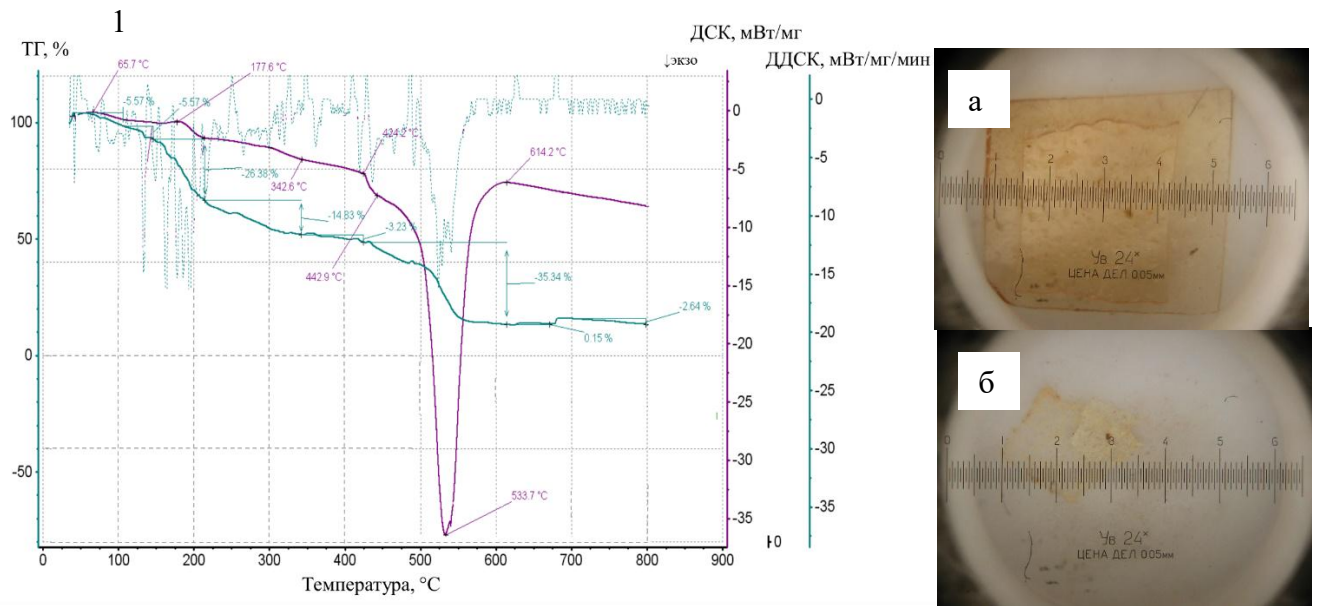


Рисунок 3. Кривые ТГА, ДСК и ДДСК – полученные при нагревании образца мембраны 1) $\text{PVC}_{62,5\%}/\text{АСК}_{37,5\%}$, 2) $\text{PVC}_{38\%}/\text{АСК}_{23\%}/\text{ФУР}_{39\%}$, в интервале от 35 до 800°C со скоростью 20°C в минуту в динамической атмосфере воздуха; микрофотографии образца мембраны $\text{PVC}_{62,5\%}/\text{АСК}_{37,5\%}$ и $\text{PVC}_{38\%}/\text{АСК}_{23\%}/\text{ФУР}_{39\%}$. до (а, в) и после (б, г) термообработки, при 24-кратном увеличении