

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С.  
КУРНАКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



**Сафронова Екатерина Юрьевна**

**МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИХ МЕМБРАН С  
НОВЫМ КОМПЛЕКСОМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ**

1.4.15. Химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

Научный консультант:

**Ярославцев Андрей Борисович**

академик РАН, д.х.н.

Официальные оппоненты:

**Алентьев Александр Юрьевич**

доктор химических наук

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Ордена Трудового Красного  
Знамени Институт нефтехимического синтеза им.  
А.В. Топчиева, ведущий научный сотрудник

**Воротынцев Илья Владимирович**

доктор технических наук

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Российский химико-  
технологический университет имени Д.И.  
Менделеева», и.о. ректора

**Заболоцкий Виктор Иванович**

доктор химических наук

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Кубанский государственный  
университет», профессор кафедры физической  
химии

Ведущая организация:

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

Защита диссертации состоится «7» марта 2023 г. в 11 часов  
на заседании диссертационного совета 01.4.015.94 ИОНХ РАН по адресу:  
г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН  
(Ленинский проспект, д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://igic.ras.ru/>

Автореферат разослан «23» декабря 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 01.4.015.94,  
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Полимерные ионообменные мембраны используются в различных современных технологиях, включая разделение, обогащение и очистку газов и жидкостей, химический и электрохимический синтез и водородную энергетику<sup>1</sup>. Наряду с транспортными свойствами, прочность, эластичность и химическая стабильность таких материалов являются важными характеристиками для практического применения. Сочетанием этих свойств отличаются мембраны на основе перфторсульфополимеров (ПФСП), наиболее известной из которых является Nafion®<sup>2</sup>. Несмотря на то, что этот материал разработан уже более полувека назад, интерес исследователей к нему до сих пор сохраняется как с точки зрения изучения особенностей его морфологии и свойств, так и с точки зрения их оптимизации для конкретных практических приложений. Одной из основных областей применения ПФСП мембран является использование в качестве электролита при создании топливных элементов (ТЭ). Наиболее важными преимуществами ПФСП мембран относительно других аналогичных материалов являются стабильность и высокая ионная проводимость. Вместе с тем, зависимость проводимости от влажности окружающей среды значительно ограничивает как применение ПФСП мембран в ТЭ, так и развитие этой области в целом. Материалы на основе ПФСП также используются для создания различных типов сенсоров для определения кислорода, водорода и ионов в водных средах, а также контроля влажности. За счет высокой проводимости ПФСП мембран сенсоры на их основе могут работать при комнатной температуре, а за счет химической устойчивости полимера они характеризуются длительной стабильностью и воспроизводимостью данных.

Модификация позволяет на основе небольшого числа коммерчески доступных ПФСП мембран получить материалы с различными проводящими, сорбционными и механическими свойствами. Подобные исследования начались в 1990-х годах, и их основной задачей было получение материалов с заданными свойствами. Требования, предъявляемые к новым мембранам, были основаны на недостатках коммерчески доступных образцов Nafion®, выявленных при их применении в ТЭ. Среди основных задач при оптимизации свойств ПФСП мембран можно отметить увеличение протонной проводимости при высокой температуре

---

<sup>1</sup> Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынцева И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б. // Мембраны и Мембранные Технологии. 2021. Т. 11. № 5. С. 283–303

<sup>2</sup> Kusoglu A., Weber A.Z. // Chem. Rev. 2017. Vol. 117, № 3. P. 987–1104

и низкой влажности, а также повышение рабочей температуры выше 100°C. В последнее десятилетие все большее внимание исследователей уделяется не поиску материалов, отвечающих определенным требованиям, а прогнозированию их свойств. Исследования посвящены выявлению и пониманию причин влияния модификации на свойства мембран и установлению взаимосвязи между составом, микроструктурой и свойствами материалов.

Для ПФСП мембран характерна уникальная микроструктура, формирование которой зависит от условий получения пленок. Микроструктура мембран определяет их транспортные свойства и может обратимо или необратимо меняться в зависимости от условий окружающей среды (состав, влажность, температура). Такие материалы обладают эффектом памяти, и изменение их свойств возможно путем проведения физико-химической обработки. Этот эффект может быть использован как один из подходов к модификации, приводящий к изменению проводимости и селективности переноса. Сорбционные (влагосодержание), механические и транспортные (протонная проводимость, селективность переноса катионов, газопроницаемость, перенос воды) свойства ПФСП мембран также можно менять путем создания гибридных (композиционных) материалов типа органика-неорганика. В литературе представлены работы, описывающие изменение свойств ПФСП мембран в зависимости от их предыстории (условий получения и предподготовки) и модификации различными допантами<sup>1</sup>. Основная часть таких работ посвящена изменению функциональных параметров, важных с точки зрения возможности конкретного практического приложения. Сопоставление результатов, полученных разными авторами, часто представляется затруднительным из-за отличия условий получения и предподготовки и экспериментальной оценки свойств ПФСП мембран. Систематическое исследование влияния на свойства ПФСП мембран модификации различными способами, в том числе введением допантов, отличающихся морфологией и свойствами, позволит выявить причины изменений и проводить направленную модификацию таких материалов. Установленные закономерности могут быть полезны и применительно к ряду других гомогенных полимерных ионообменных мембран, поскольку особенности их строения имеют много общего с ПФСП мембранами.

Все это подтверждает актуальность диссертационного исследования.

---

<sup>1</sup> Prykhodko Y., Fatyeyeva K., Hespel L., Marais S. //Chem. Eng. J. 2021. V. 409. Art. 127329.

**Цель работы:** разработка подходов к направленному получению ионообменных мембран на основе ПФСП с заданным комплексом улучшенных свойств посредством установления закономерностей влияния модификации (физико-химической обработки и создания гибридных материалов) на сорбционные и транспортные свойства материалов.

**Задачи исследования:**

1. Изучение влияния способа модификации, природы и концентрации вводимого допанта при получении гибридных мембран на основе ПФСП на влагосодержание и транспортные свойства. В качестве допантов выбраны гидратированные оксиды, отличающиеся кислотно-основными свойствами, кислые соли гетерополикислот (ГПК) состава  $M_xN_{y-x}A_{12}O_{40}$ ,  $M - K, Rb, Cs$ ;  $A - P, Si$ ; углеродные нанотрубки (УНТ), в том числе с поверхностью, содержащей протоноакцепторные или сульфогруппы; а также оксиды с функционализированной поверхностью, содержащей гидрофобные и протоноакцепторные группы.

2. Сравнительный анализ изменения транспортных свойств и сорбционных ПФСП мембран за счет их физико-химической обработки и внедрения допантов. Интерпретация результатов с использованием модели ограниченной эластичности стенок пор.

3. Установление тенденций изменения влагосодержания, протонной проводимости и селективности переноса катионов ПФСП мембран после механической деформации и термического воздействия при различной влажности. Выявление влияния микроструктуры и степени гидратации ПФСП мембран на их механические свойства и изменение ионной проводимости после механической деформации путем растяжения.

4. Установление влияния природы диспергирующей жидкости и ультразвуковой (УЗ) обработки растворов ПФСП на механические, сорбционные и транспортные свойства мембран при их получении методом отливки.

5. Исследование разработанных материалов в режиме работы ТЭ и в составе потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоры). Оценка возможностей повышения мощности ТЭ, а также улучшения характеристик ПД-сенсоров и расширения круга решаемых с их помощью аналитических задач посредством модификации ПФСП мембран.

## **Научная новизна**

В работе впервые получены следующие результаты:

Показана возможность направленного изменения сорбционных и транспортных свойств ионообменных материалов с целью их оптимизации благодаря проведенному систематическому исследованию влияния модификации ПФСП мембран различными способами и выявленным закономерностям взаимосвязи между их составом, свойствами и микроструктурой. Предложено объяснение наблюдаемых эффектов с точки зрения изменения микроструктуры мембран при модификации.

Выявлено влияние механической деформации и термической обработки при различной влажности и в контакте с водой при высокой температуре на изменение сорбционных, транспортных и механических свойств ПФСП мембран. Показана возможность повышения селективности переноса катионов и протонной проводимости за счет такой модификации. Деформация ПФСП мембран в процессе растяжения приводит к появлению анизотропии проводимости из-за перестройки системы пор и каналов.

Установлено влияние УЗ обработки растворов ПФСП на свойства мембран, полученных методом отливки. Установлено влияние природы растворителя и присутствия допанта на состав и превращения полимера в ходе УЗ обработки, которые определяют механические и транспортные свойства формируемых материалов. Впервые показана возможность улучшения свойств ПФСП мембран путем УЗ обработки их растворов.

На основании установления взаимосвязи между способом внедрения допантов, их количеством, природой, морфологией и свойствами гибридных ПФСП материалов обнаружено, что увеличение размера пор и каналов при внедрении небольшого количества неорганической фазы способствует ускорению переноса катионов, а скорость неселективного транспорта определяется распределением ионов в порах, которое можно контролировать путем изменения свойств поверхности допантов. Выявлено влияние изменения гидрофобности и протоноакцепторной способности допантов в гибридных ПФСП мембранах на их транспортные свойства. В ряде случаев достигнуто увеличение ионной проводимости при снижении влагосодержания и рост селективности.

Достигнуто увеличение мощности мембранно-электродных блоков (МЭБ) на основе гибридных ПФСП мембран, содержащих кислые соли ГПК, в том числе

без дополнительного увлажнения за счет увеличения протонной проводимости и снижения сопротивления реакции электровосстановления кислорода в режиме работы ТЭ.

Показана возможность направленного увеличения чувствительности ПД-сенсоров к определяемым ионам и ее снижения к мешающим ионам в многокомпонентных растворах аминокислот и лекарственных препаратов путем выбора подхода к модификации ПФСП мембран. Установлено, что высокая чувствительность к конкретному аналиту достигается при создании оптимального объема внутрипорового пространства для его сорбции и эффективного взаимодействия с ионообменными и гидрофобными центрами мембраны.

### **Теоретическая и практическая значимость результатов работы**

Развиты научные основы создания материалов на основе полимерных ионообменных мембран с заданными свойствами (влагосодержанием, ионной проводимостью, селективностью и скоростью переноса) за счет модификации на примере ПФСП путем варьирования условий получения и обработки материалов, а также внедрения допантов. Установлены взаимосвязи между изменением внутрипорового пространства ПФСП мембран при модификации и их свойствами. С помощью модификации достигнуто увеличение ионной проводимости, в том числе при низкой влажности, наряду со снижением скорости неселективного переноса.

Систематически изучено влияние УЗ воздействия на растворы ПФСП без допанта и в его присутствии на изменение их состава, а также свойств формируемых из них методом отливки мембран, что важно с точки зрения изучения процессов деградации компонентов МЭБ, а также увеличения проводимости мембран и мощности МЭБ на их основе.

Разработаны подходы к изменению ионной проводимости и селективности переноса катионов через ПФСП мембраны путем их механической деформации и термической обработки при различной влажности и в контакте с водой при различной температуре.

Разработаны способы получения гибридных ПФСП мембран методами *in situ* и отливки, позволяющие варьировать тип, количество и размер допанта, а также получать материалы с градиентным распределением частиц по площади.

Получены материалы с градиентным распределением кислых солей ГПК по толщине с повышенной протонной проводимостью, которые обладают асимметрией ионного переноса до 30%. Присутствие допанта со стороны катода

обеспечивает дополнительное увеличение мощности МЭБ на основе гибридных мембран с градиентным распределением допанта по толщине.

Получены гибридные материалы на основе ПФСП мембран для ТЭ с повышенной химической стабильностью и протонной проводимостью, которые обеспечивают увеличение мощности МЭБ при низкой влажности.

Использование полученных материалов на основе ПФСП мембран в перекрестно-чувствительных ПД-сенсорах, функционирующих в составе потенциометрических мультисенсорных систем, обеспечивает долговременную стабильность отклика и высокие чувствительность и точность определения ионов аминокислот и лекарственных веществ в полиионных растворах.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

Формулировка подходов к получению материалов на основе ПФСП с заданными свойствами, основанных на предположении о влиянии модификации на микроструктуру мембран и распределение ионов в их внутривыводовом пространстве.

Полученные автором сведения о влиянии количества и природы допантов в гибридных материалах на основе ПФСП на их влагосодержание и транспортные свойства и новые методы получения мембран с высокой проводимостью и селективностью.

Влияние условий получения и физико-химической обработки ПФСП мембран на их влагосодержание и транспортные свойства. Взаимосвязь между изменением транспортных свойств мембран и системы гидрофильных пор и каналов.

Данные об увеличении мощности ТЭ в том числе без дополнительного увлажнения при использовании ПФСП мембран после предподготовки и внедрения допантов.

Возможность увеличения чувствительности к определяемым ионам аминокислот и лекарственных веществ и снижения чувствительности к мешающим ионам при использовании материалов на основе ПФСП с оптимизированными свойствами в ПД-сенсорах.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается комплексом современных инструментальных методов (ИК, ЯМР спектроскопия, потенциометрия, импедансная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, кондуктометрия, газовая хроматография, механическая деформация). Результаты работы опубликованы в рецензируемых изданиях и прошли широкую апробацию на научных конференциях.

**Личный вклад автора** состоит в постановке задач, разработке экспериментальных методик, получении материалов и проведении основных экспериментальных работ по изучению их свойств, обработке их результатов, анализе и обобщении материала. Результаты некоторых физических методов исследования получены в аналитических центрах различных организаций, их интерпретация выполнена лично автором. В работе представлены результаты, полученные лично соискателем или в соавторстве. Статьи и патенты написаны в соавторстве.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований представлены на Международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes (г. Краснодар 2012, 2013, 2014, 2015, 2016; г. Сочи 2017, 2021), 18<sup>th</sup> international conference on solid state ionics (Польша 2011; Япония 2013), International congress on membranes and membrane processes (Голландия 2011; Китай 2014), International conference Euromembrane (Германия 2015), International conference Electromembrane processes and materials (Чехия 2012), International conference Permea (Чехия 2016), Международном Совецании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черногоровка 2014, 2016, 2022), Международной он-лайн конференции «Solid State Proton Conductors» (2021), Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Мембраны» (г. Владимир 2013; г. Нижний Новгород 2016; Тульская область 2022), XIV конференции Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Воронеж 2014, 2017), V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль 2014), Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ 2015, 2022).

Работа выполнялась в рамках плана НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (13-08-12163, 14-08-31378, 14-29-04054, 15-38-70005), Российского научного фонда (15-13-10036, 19-73-00060, 21-73-10149, 21-73-20229), Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (г/к П872, г/к № 02.740.11.0847), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Соглашение № 14.604.21.0122, Соглашение № 14.577.21.0005), стипендии Президента РФ (СП-1395.2012.1, СП-4192.2015.1).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 68 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий, утвержденный Ученым советом ИОНХ РАН, 4 патента.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 286 страницах, содержит 50 таблиц и 81 рисунок. Список цитируемой литературы содержит 303 наименования. Приложения включают 12 рисунков и 1 таблицу.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела (отрасль науки – химические), в пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н. Бобрешовой О.В., д.х.н. Паршиной А.В., д.х.н. Никоненко В.В., д.ф.-м.н. Филиппову А.Н., к.х.н. Герасимовой Е.В., к.х.н. Корчагину О.В. за помощь в проведении части теоретических и экспериментальных работ и обсуждении связанных с ними результатов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Введение.** Во введении кратко обосновывается актуальность работы и поставленная цель, научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы выносимые на защиту положения.

**Глава 1. Обзор литературных данных.** Представлен анализ литературных данных, отражающий состояние исследований в области материалов на основе ПФСП. Описаны особенности морфологии ПФСП мембран и процессов самоорганизации в них, сорбции воды, транспорта ионов и неполярных молекул через мембраны, их механические и термомеханические свойства. Отражено состояние исследований в области модификации ПФСП мембран. Описаны основные

области применения ПФСП мембран. На основании обзора литературных данных сформулированы основные задачи исследования и обоснован выбор объектов исследования.

**Глава 2. Объекты и методы исследования.** Описаны используемые материалы и реагенты, изложены методики получения допантов, предподготовки, обработки и модификации ПФСП мембран, а также методы их исследования. Объектами исследования были мембраны Nafion, Aquivion и МФ-4СК, а также растворы МФ-4СК в *N,N*-диметилформамиде (ДМФА) и изопропиловом спирте и растворы Nafion в воде и водно-спиртовой смеси. Свойства коммерческих ПФСП (как пленок, так и растворов) отличаются для разных партий, поэтому в каждом случае исследуемые образцы сопоставляли с образцом сравнения из такой же партии, полученным в аналогичных условиях.

Получение дисперсий и УЗ обработка. Дисперсии Nafion в ДМФА и *N,N*-диметилацетамиде (ДМА) получали растворением сухой Nafion®212 в Na<sup>+</sup>-форме при 80°C (6 ч). Для УЗ обработки растворов полимера использовали погружной диспергатор (частота 20 кГц) или УЗ ванну с водой (частота 35 кГц). Варьировали время (1 - 1440 мин) и мощность (2.7 - 9.4 Вт) УЗ обработки.

Отливка мембран. Для формирования пленок методом отливки необходимый объем раствора полимера выливали на стеклянную поверхность и удаляли растворитель. Полученные пленки после отделения от поверхности подвергали горячему прессованию для улучшения механических свойств.

Физико-химическая обработка мембран. Исследовали влияние механической деформации путем растяжения и термического воздействия при различной влажности на примере мембран МФ-4СК в K<sup>+</sup>-форме, на их свойства. Мембрану в гидратированном состоянии выдерживали при влажности RH=95 или 60% при 90°C; в гидротермальной ячейке при  $t_{Г0}=100-140^{\circ}\text{C}$ . Мембрану в сухом состоянии обрабатывали при 80°C, а также проводили механическую обработку путем растяжения до 80% от начальной длины. Кроме того, использовали комбинацию различных методов обработки.

Получение гибридных мембран. Модификацию мембран проводили двумя методами: (i) путем внедрения допанта в матрицу готовой мембраны (метод *in situ*) и (ii) путем формирования пленки из раствора полимера в присутствии частиц допанта или прекурсора для их дальнейшего получения (метод отливки). Для ПД-сенсоров были получены мембраны с градиентным распределением допанта по длине образца.

Для модификации мембран методом *in situ* использовали готовые пленки. Их выдерживали в растворе прекурсора, а затем помещали в раствор осадителя. Получены материалы, содержащие следующие допанты:  $\text{MO}_2$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ce}$ ),  $\text{SiO}_2+\text{M}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{M}=\text{H}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ).

При получении гибридных мембран методом отливки раствор полимера смешивали с расчетным количеством готовых частиц допанта или прекурсора для их получения. Смесь гомогенизировали путем перемешивания на магнитной мешалке или посредством УЗ обработки и отливали пленки. Максимальное количество допанта не превышало 10 мас.%. При получении мембран в присутствии прекурсора после прессования пленок их обрабатывали в растворе осадителя для формирования допанта. В качестве допантов для получения мембран методом отливки с прекурсором использовали  $\text{MO}_2$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ce}$ ),  $\text{SiO}_2$  с функционализированной поверхностью, содержащей протоноакцепторные (3-аминопропил, 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил) и гидрофобные (1H,1H,2H,2H-перфтордецил) группы (3 мас.%  $\text{SiO}_2$  и 5 и 10 мольн.% модифицирующих групп от количества оксида). В качестве готовых допантов использовали  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{TiO}_2$ , осажденный при  $\text{pH}=6$  и 9; кислые соли ГПК ( $\text{M}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{M}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{M}=\text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ), УНТ и УНТ с функционализированной поверхностью, содержащей протоноакцепторные и протонодонорные группы. Методом послойной отливки получены мембраны с градиентным распределением кислых солей ГПК ( $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Rb}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) по толщине (содержание допанта в модифицированном слое 3 мас.%, его толщина – от 20 до 65% от всей толщины). Синтез мембран для ПД-сенсоров проводили аналогично объемно-модифицированным гибридным мембранам, полученным методом отливки: в прямоугольную стеклянную ячейку одновременно выливали с одной стороны раствор полимера без прекурсора или допанта (немодифицированная сторона), а с другой – раствор полимера, содержащий прекурсор или допант (модифицированная сторона).

Методы исследования. Полученные образцы исследовали с помощью методов сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии. Механические свойства материалов характеризовали методом одноосного растяжения при  $25\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH}=20\pm 2\%$ . Определяли влагосодержание и ионообменную емкость (ИОЕ) полученных мембран. Ионную проводимость образцов исследовали в зависимости от температуры и влажности двухконтактным методом. Селективность мембран в  $\text{Na}^+$ -форме характеризовали, измеряя потенциометрические числа переноса

между 0.1 и 0.5 М растворами NaCl. Исследовали проницаемость водорода, диффузионную проницаемость растворов HCl, NaCl и KCl через мембрану в воду и коэффициенты взаимной диффузии  $H^+/Na^+$ . Химическую деградацию ПФСП мембран исследовали *ex situ* методом, контролируя изменение массы образцов в сухом состоянии после контакта с реагентом Фентона при 70°C. Формирование МЭБ и их тестирование проводили в соответствии с методикой, описанной в <sup>1</sup>. Принципы организации и функционирования ПД-сенсоров изложены в <sup>2</sup>.

### **Глава 3. Влияние состава ПФСП и предыстории мембран на их свойства.**

Описано влияние химического состава (эквивалентная масса (ЭМ), длина боковой цепи), микроструктуры (размер пор и каналов, степень их соединенности) и предыстории (способ формирования и предподготовки) ПФСП мембран на их свойства. Объекты исследования и основные результаты обобщены в Таблице 1.

*Таблица 1 – Результаты исследования влияния состава полимера, условий получения и обработки ПФСП мембран на их основные свойства*

Полимер	Варьируемый параметр / обработка	Основные результаты
Nafion 212 (ЭМ 1100), Aquiv-ion 87 (ЭМ 879) и 98 (ЭМ 965)	Длина боковой цепи, ИОЕ	Увеличение влагосодержания и проводимости с уменьшением ЭМ. Рост селективности при увеличении степени кристалличности полимера.
МФ-4СК, ЭМ 1100	Механическая деформация путем растяжения	Анизотропия ионного переноса в различных направлениях
МФ-4СК, ЭМ 1100	Обработка при различной влажности и в контакте с водой при различной температуре: в сухом состоянии при 80°C; в гидратированном состоянии при RH=60-95% и 90°C; гидротермально при 100-140°C	Необратимое изменение влагосодержания и проводимости после обработки. Увеличение селективности после обработки при RH<100%. Увеличение проводимости после обработки в контакте с водой при t>100°C.
Nafion ЭМ 1100	Природа диспергирующей жидкости (ДМФА, ДМА, вода)	Тонкие пленки с хорошими механическими и транспортными свойствами получены из дисперсий в апротонных растворителях.
Nafion ЭМ 1100	Продолжительность и интенсивность УЗ воздействия на раствор полимера	Увеличение протонной проводимости мембран на 40-45% после УЗ обработки раствора полимера. Увеличение мощности МЭБ на основе мембран, полученных из раствора полимера после УЗ обработки.

ПФСП различного состава. На примере коммерческих материалов с длинной (Nafion 212, ЭМ 1100) и короткой (Aquivion 87, ЭМ=879 и Aquivion 98, ЭМ=965)

<sup>1</sup> Корчагин О.В., Новиков В.Т., Раков Э.Г., Кузнецов В.В., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 939–947.

<sup>2</sup> Паршина А.В. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. г. Воронеж. 2016.

боковой цепью показано влияние состава на свойства мембран. С ростом ЭМ ПФСП мембран уменьшается их ИОЕ, влагосодержание и протонная проводимость: в контакте с водой ее значение для Aquivion 87 в 1.5 раза выше, чем для Nafion 212. Максимальная прочность и селективность переноса катионов ( $t^+(\text{Na}^+) = 99.5\%$ ) получены для образца с наибольшей степенью кристалличности (Aquivion 98) из-за наименее разветвленной системы пор и каналов.

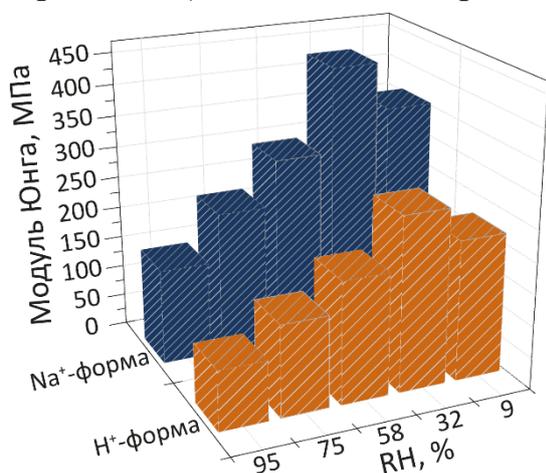


Рисунок 1 - Модуль Юнга мембран МФ-4СК в H<sup>+</sup>- и Na<sup>+</sup>-формах при разной влажности

напротив, меньше (89-115%), чем в H<sup>+</sup>-форме (140-190%). Это связано с более прочными электростатическими взаимодействиями внутри мембран в Na<sup>+</sup>-форме. Зависимость предела вынужденной эластичности и модуля Юнга от влажности проходит через максимум при RH=32-58% (Рисунок 1). С ростом влагосодержания мембран при переходе от RH=9% к RH=32% размер пор мембран увеличивается, что приводит к некоторому изначальному напряжению матрицы, поэтому для ее дальнейшей деформации оказывается необходимым приложить большие усилия и модуль Юнга при RH=32% оказывается выше, чем при RH=9%. Увеличение влажности от 32 до 95% сопровождается гидратацией мембран, появлением свободной воды и ослаблением межмолекулярных связей в порах. Несвязанная вода понижает жесткость материала и приводит к уменьшению модуля Юнга почти в 3 раза.

Для более глубокого понимания процессов, происходящих в мембране в ходе ее деформации и последующей релаксации, изучена ионная проводимость исходной и деформированной до разной степени мембран в параллельном (||) и перпендикулярном (⊥) растяжению направлениях. Проводимость, измеренная сразу после эксперимента, ниже, чем исходной МФ-4СК, однако после регидратации и релаксации, проводимость частично деформированных мембран

(до 40 и 90% от начальной длины, что соответствует области необратимых деформаций) достигает значений, характерных для исходной мембраны. Однако, проводимость разорванной мембраны даже после полной регидратации оказывается на 25% ниже, чем исходной МФ-4СК.

Протонная проводимость разорванных мембран меняется в зависимости от их влагосодержания и ориентации (Таблица 2). При высокой влажности проводимость разорванной мембраны параллельно растяжению в 1.6-1.7 раз выше, чем образца сравнения. В то же время, величина проводимости разорванной мембраны перпендикулярно растяжению в 1.5-3 раза ниже, чем исходной в таком же направлении. Возникновение анизотропии проводимости после деформации мембраны связано с перестройкой ее структуры. При растяжении происходит ориентация и выпрямление макромолекул в направлении приложенной нагрузки, поры принимают эллипсоидную форму и их расположение становится более упорядоченным и ориентированным вдоль растяжения. Такое изменение приводит к формированию протяженных участков с высокой проводимостью вдоль направления растяжения мембраны. Кроме того, при растяжении, вероятно, происходит частичный разрыв системы пор и каналов в перпендикулярном приложенной нагрузке направлении.

Таблица 2 - Проводимость ( $\sigma$ ,  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) мембран МФ-4СК в  $\text{H}^+$ -форме: образцов сравнения и разорванных образцов, при различной влажности. Измерения проводили в различных направлениях сразу (0 мин) и через 180 мин после эксперимента

RH, %	Направление	Образец сравнения		Разорванная мембрана	
		0 мин	180 мин	0 мин	180 мин
95	∥	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$
	⊥	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^{-3}$
9	∥	-*	-*	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
	⊥	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$

\* Не удалось зафиксировать значение, поскольку в используемой конструкции ячейки сопротивление в этом направлении слишком велико.

При исследовании проводимости разорванных мембран с малым влагосодержанием (выдержанных при  $\text{RH} \leq 32\%$ ) наблюдаются другие закономерности. Сразу после разрыва мембраны проводимость перпендикулярно и параллельно растяжению практически одинакова. Однако с течением времени проводимость в перпендикулярном направлении оказывается выше (Таблица 2). Обращает на себя внимание также тот факт, что при влажности  $\text{RH}=9\%$  проводимость разорванной мембраны в перпендикулярном растяжению направлении выше, чем исходной. При такой влажности между

порами отсутствуют каналы. В ходе деформации некоторые поры трансформируются в протяженные микротрещины, после снятия напряжения их поверхность гидратируется за счет сорбции воды протонами сульфогрупп, поэтому значительную часть пути заряд протекает по ним напрямую, приводя к увеличению проводимости по сравнению с исходной мембраной.

Изменение свойств ПФСП мембран за счет предварительной механической деформации, термической и гидротермальной обработки. На примере экструзионной мембраны МФ-4СК (ЭМ 1100) показано влияние ее предварительной механической деформации, термической и гидротермальной обработки в  $H^+$ - и  $K^+$ - формах на влагосодержание и транспортные свойства.

Термическая обработка при  $80^\circ C$  мембран МФ-4СК в сухом состоянии с последующей их гидратацией приводит к необратимому снижению влагосодержания и ионной проводимости (для мембран в  $H^+$ -форме от 16.5 до 13.1% (влагосодержание при  $RH=95\%$ ) и от  $15.2 \cdot 10^{-3}$  до  $7.9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (проводимость в контакте с водой при  $30^\circ C$ )). Увеличение подвижности полимерных цепей в процессе термообработки приводит к необратимой перестройке микроструктуры мембран и сужению пор и каналов в них.

Термическая обработка мембран МФ-4СК в гидратированном состоянии при  $RH=60$  и  $90\%$  приводит к снижению влагосодержания и ионной проводимости (Таблица 3). При давлении паров воды  $<100\%$  в ходе обработки часть воды, находящейся в порах мембраны, переходит в окружающую среду, что сопровождается необратимым уменьшением влагосодержания образца. Чем больше разница давления внутри мембраны и вне ее, тем больше отличие от свойств необработанной мембраны. Такая обработка также приводит к снижению диффузионной проницаемости мембран из-за уменьшения объема электронейтрального раствора внутри пор. Однако, несмотря на снижение ионной проводимости мембран, подвергшихся обработке при  $RH<100\%$ , селективность переноса катионов в них возрастает до  $t^+(Na^+)=97.5\%$  (для образца МФ-4СК,  $90^\circ C$ ,  $RH=60\%$ ) по сравнению с исходной МФ-4СК ( $t^+(Na^+)=95.1\%$ ).

Гидротермальная обработка (ГО) мембран МФ-4СК при высокой температуре приводит к обратному эффекту (Таблица 3): с ростом температуры обработки влагосодержание, ионная проводимость и диффузионная проницаемость увеличиваются. Диффузионная проницаемость мембраны МФ-4СК,  $t_{ГО}=140^\circ C$  в 4 раза выше, чем исходной МФ-4СК, в то время как их проводимость отличается в 1.5 раза. Это означает, что по достижении некоторого размера пор проводимость

перестает расти, а скорость переноса анионов продолжает увеличиваться из-за роста объема электронейтрального раствора. Следствием этого является снижение селективности переноса катионов ( $t^+(\text{Na}^+) = 90.3\%$  для МФ-4СК,  $t_{\text{ГО}} = 140^\circ\text{C}$ ).

Таблица 3 – Влагосодержание ( $W$ , при  $\text{RH} = 95\%$ ), проводимость ( $\sigma$ , в контакте с водой), диффузионная проницаемость ( $P$ ,  $0.1\text{M KCl}$ ) мембран МФ-4СК в  $\text{K}^+$  форме после термической обработки при различной влажности

Образец	$W$ , %	$\sigma \cdot 10^3$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ( $30^\circ\text{C}$ )	$P \cdot 10^8$ $\text{см}^2/\text{с}$
МФ-4СК, без обработки	6.5	5.3	5.62
МФ-4СК, $90^\circ\text{C}$ , $\text{RH} = 95\%$	6.0	3.5	1.32
МФ-4СК, $90^\circ\text{C}$ , $\text{RH} = 60\%$	3.1	1.7	0.10
МФ-4СК, $t_{\text{ГО}} = 100^\circ\text{C}$	9.8	7.4	9.13
МФ-4СК, $t_{\text{ГО}} = 120^\circ\text{C}$	10.4	7.7	16.2
МФ-4СК, $t_{\text{ГО}} = 140^\circ\text{C}$	10.5	7.8	22.7

Влияние природы диспергирующей жидкости при получении ПФСП мембран методом отливки. Получение ПФСП мембран, в том числе гибридных, методом отливки из растворов полимеров позволяет внедрять заданное количество допантов и формировать пленки толщиной  $< 100$  мкм. Свойства мембран определяются морфологией полимера в дисперсии. На примере Nafion (ЭМ 1100) изучено влияние диспергирующей жидкости ( $\text{H}_2\text{O}$ , ДМФА и ДМА) на свойства мембран, формируемых методом отливки. Гидрофобные перфторированные цепи обеспечивают высокую прочность, а в случае пленок, полученных методом отливки, важным фактором является переплетение макромолекул и формирование сетки сцепления. Электростатическое отталкивание функциональных  $-\text{SO}_3\text{H}$  групп в водной дисперсии препятствует этому процессу, что приводит к получению пленок с низкой прочностью и стабильностью.

Сродство апротонных растворителей (ДМФА и ДМА) и макромолекул ПФСП обеспечивает хорошие механические свойства и стабильность формируемых мембран. Это влияет на их влагосодержание

Таблица 4 - Влагосодержание ( $W$ ) и проводимость ( $\sigma$  при  $30^\circ\text{C}$ ) в контакте с водой мембран в  $\text{H}^+$ -форме, полученных методом отливки из дисперсий в различных жидкостях

Дисп. жидкость	$W$ , %	$\sigma$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
Вода	29.2	$4.9 \cdot 10^{-3}$
ДФМА	25.3	$3.0 \cdot 10^{-3}$
ДМА	23.3	$2.3 \cdot 10^{-3}$

и транспортные свойства (Таблица 4). Количество сорбируемой воды и проводимость мембран в  $\text{H}^+$ -форме, уменьшаются в ряду вода  $>$  ДМФА  $>$  ДМА. Низкая степень переплетения макромолекул при отливке мембран из водной дисперсии позволяет сорбировать большое количество воды и обеспечивает высокую проводимость, однако образцы имеют низкую прочность.

### УЗ обработка растворов и дисперсий Nafion и ее влияние на свойства мембран.

УЗ обработку растворов ПФСП используют для деагломерации макромолекул, гомогенизации при получении гибридных материалов методом отливки, а также при подготовке каталитических чернил для МЭБ. Изучено изменение состава и свойств ПФСП в зависимости от мощности и длительности УЗ воздействия на водно-спиртовой раствор Nafion (5 мас.%, ЭМ 1100). Вязкость растворов необратимо уменьшается с увеличением продолжительности и мощности УЗ воздействия. После 120 и 1440 минут обработки в УЗ ванне вязкость растворов понижается в 1.5 и более чем в 2 раза по сравнению с исходным раствором ( $\eta=15.0, 10.4$  и  $6.40$  мПа·с при  $25^\circ\text{C}$  для  $t=0, 120$  и  $1440$  мин). Уменьшение вязкости в результате УЗ воздействия возможно вследствие разрушения агломератов, однако принимая во внимание существенное ее изменение, можно полагать, что, помимо этого, происходит разрыв С-С связей основной цепи. Подтверждением этого является изменение механических свойств мембран, полученных из раствора после УЗ обработки: удлинение на разрыве уменьшается в 2-3 раза (от  $41\pm 1$  до  $15\pm 2\%$  для мембран, полученных из растворов полимера после 0 и 1440 мин обработки в УЗ ванне).

Зависимости влагосодержания мембран в  $\text{H}^+$ -форме в контакте с водой от вязкости раствора полимера и времени обработки проходят через максимум для образцов при 45 минутах обработки в УЗ ванне (влагосодержание в контакте с водой 28.5%) и 5 минутах УЗ обработки с помощью погружного зонда при амплитуде 50% (влагосодержание в контакте с водой 27.5%). Влагосодержание мембраны Nafion, полученной из необработанного раствора, в контакте с водой составляет 23.8%. Ход зависимости влагосодержания от времени и мощности УЗ обработки сохраняется и при низкой влажности.

Протонная проводимость мембран в контакте с водой и при  $\text{RH}=32\%$  в зависимости от времени УЗ обработки раствора полимера проходит через максимум (Рисунок 2). Увеличение подвижности основных звеньев макромолекул и боковых цепей с функциональными группами на конце в ходе УЗ обработки способствует формированию мембран с большей степенью связанности пор. Это в свою очередь приводит к увеличению влагосодержания и протонной проводимости мембран, полученных из растворов после непродолжительного УЗ воздействия. Длительное УЗ воздействие сопровождается уменьшением протонной проводимости, однако при высокой влажности значения остаются на 10-15% выше, чем для исходной мембраны. Длительная УЗ обработка приводит

к потере части сульфогрупп и появлению карбоксильных групп, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. ПФСП мембраны в  $H^+$ -форме являются очень сильной кислотой, поэтому диссоциация карбоксильных групп в них подавляется и в процессах переноса участвуют только протоны сульфогрупп. Уменьшение их числа приводит к падению протонной проводимости и влагосодержания при продолжительной УЗ обработке до значений, близких к значениям исходной мембраны Nafion. В то же время, ионная проводимость мембран в  $Na^+$ -форме монотонно растет с увеличением времени обработки за счет того, что образующиеся карбоксильные группы диссоциируют и участвуют в переносе ионов натрия (проводимость мембран в  $Na^+$ -форме в контакте с водой при  $30^\circ C$  без и после 1440 минут обработки растворов в УЗ ванне составляет  $11.4 \cdot 10^{-3}$  и  $13.9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

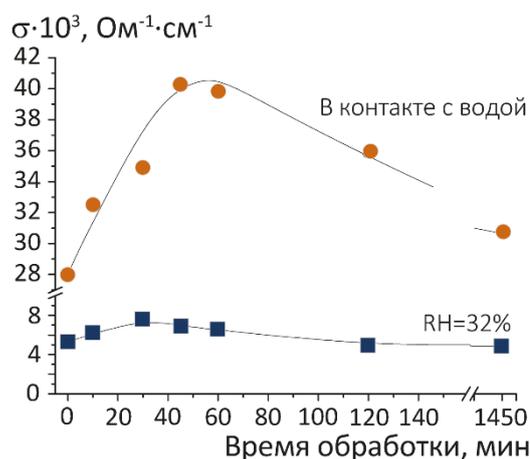


Рисунок 2 - Зависимость протонной проводимости мембран Nafion при  $30^\circ C$  в контакте с водой и при RH=32% от времени УЗ обработки растворов полимера в УЗ ванне

Повышение связанности системы пор и каналов и рост влагосодержания приводят к увеличению подвижности неспецифических носителей – анионов и водорода. Числа переноса ионов натрия уменьшаются с ростом времени УЗ обработки от  $t^+(Na^+) = 94.1 \pm 0.3\%$  для исходной до  $t^+(Na^+) = 85.8 \pm 0.2\%$  для мембраны, полученной из раствора после УЗ обработки погружным зондом 60 мин (амплитуда 50%). Газопроницаемость водорода (при  $30^\circ C$  и RH=100%) увеличивается на 25% от  $(1.58 \pm 0.02) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  для Nafion, полученной из раствора без УЗ обработки, до  $(1.96 \pm 0.04) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  для мембраны, полученной из раствора после УЗ обработки с помощью погружного зонда 60 мин (амплитуда 50%).

УЗ обработка дисперсий Nafion в полярных апротонных растворителях, как и в случае водно-спиртовых растворов, приводит к снижению вязкости и аналогичному изменению влагосодержания и протонной проводимости. В результате УЗ обработки дисперсии Nafion в воде вязкость, напротив, возрастает на 65% после 60 мин воздействия. Это может происходить из-за сшивки макромолекул в результате взаимодействия их фрагментов, которые образуются при атаке продуктами сонолиза.

Непродолжительная УЗ обработка растворов ПФСП позволяет повысить проводимость мембран за счет улучшения степени связанности пор и повышения подвижности носителей заряда. Для нивелирования негативных процессов целесообразно использовать в качестве растворителя апротонные жидкости или смеси с небольшим содержанием воды.

#### **Глава 4. Гибридные материалы на основе ПФСП мембран и допантов различной природы.**

Исследовано влияние способа получения гибридных ПФСП мембран, количества и типа вводимых допантов, их морфологии и сорбционно-обменных свойств на влагосодержание, механические и транспортные свойства. В Таблице 5 обобщены основные особенности получения гибридных ПФСП мембран, которые позволяют спрогнозировать их свойства. Способы модификации мембран и допанты, описанные в диссертационной работе, а также основные результаты приведены в Таблице 6.

Таблица 5 – Основные особенности гибридных мембран на основе ПФСП в зависимости от способа модификации и природы допанта

<u>Способ модификации</u>	
<i>In situ</i>	Частицы размером 3-7 нм; количество допанта 0.5-6 мас.%; ограниченный набор допантов
Отливка	Частицы размером 3-15 нм (отливка с прекурсором) и более (отливка с готовыми частицами); количество допанта до 10 мас.%, возможность внедрения любых допантов
<u>Свойства поверхности допанта</u>	
Протондонорная способность	Увеличение количества носителей заряда приводит к росту влагосодержания, проводимости (особенно при низкой влажности) и селективности переноса катионов.
Протоноакцепторная способность	Связывание части $-SO_3H$ -групп, возможно снижение протонной проводимости и рост селективности переноса катионов.
Гидрофобность	Возможность локализации в гидрофильной области при получении отливкой в присутствии прекурсора. Рост проводимости и селективности при небольшой концентрации.
<u>Форма частиц допанта</u>	
Сферические	Формируются в порах мембран ( <i>in situ</i> ) или формирование пор происходит вокруг них (отливка)
Протяженные (нанотрубки/нано волокна)	Возможна локализация как в гидрофильной, так и в гидрофобной области. Способствуют увеличению прочности.
<u>Локализация допанта</u>	
Гидрофильная область	Изменение сорбционных и транспортных свойств.
Гидрофобная матрица	Слабое влияние на сорбционные и транспортные свойства мембран. Не представлены в данной работе.
Одновременно в гидрофильной области и гидрофобной матрице	Вероятное влияние на прочность на разрыве наряду с изменением сорбционных и транспортных свойств.

Таблица 6 – Обобщение исследований гибридных мембран с различными допантами

Допант	ПФСП	Способ получения пленки	Основные результаты
MO <sub>2</sub> (M=Ti, Si, Zr)	Nafion 212	<i>In situ</i>	SiO <sub>2</sub> : увеличение влагосодержания, протонной проводимости и проницаемости водорода. ZrO <sub>2</sub> : связывание части сульфогрупп, улучшение прочности. TiO <sub>2</sub> : улучшение химической стабильности.
CeO <sub>2</sub>	МФ-4СК	<i>In situ</i>	Увеличение протонной проводимости на 0.5 порядка и снижение энергии ее активации
SiO <sub>2</sub>	МФ-4СК	Отливка с прекурсором	Увеличение влагосодержания, протонной проводимости, модуля Юнга при ~3 мас.% SiO <sub>2</sub> .
SiO <sub>2</sub>	Nafion	Отливка после УЗ обработки в присутствии SiO <sub>2</sub>	Увеличение влагосодержания и протонной проводимости гибридных мембран при высокой и низкой влажности, снижение проницаемости водорода. Взаимодействие SiO <sub>2</sub> с -SO <sub>3</sub> H группами.
TiO <sub>2</sub>	Nafion	Отливка с прекурсором и готовыми частицами	Максимальная проводимость при 1.5-3.0 мас.% TiO <sub>2</sub> . При высокой влажности более высокая проводимость получена при внедрении оксида с более развитой поверхностью, а при низкой – оксида с большей степенью гидратации.
CeO <sub>2</sub>	МФ-4СК	Отливка с прекурсором	Увеличение протонной проводимости при высокой и низкой влажности, снижение диффузионной проницаемости.
SiO <sub>2</sub> с протоноакцепторными и гидрофобными группами	МФ-4СК	Отливка с прекурсором	Увеличение протонной проводимости и снижение диффузионной проницаемости. Исключение части -SO <sub>3</sub> H групп из ионообменного процесса.
SiO <sub>2</sub> +M <sub>x</sub> H <sub>3-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , (M= H <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> )	Nafion 117	<i>In situ</i>	Увеличение влагосодержания, протонной проводимости при высокой и низкой влажности, снижение диффузионной проницаемости.
SiO <sub>2</sub> + Cs <sub>x</sub> H <sub>3-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ,	Nafion 212	<i>In situ</i>	Увеличение мощности МЭБ. Гибридный эффект увеличивается при уменьшении RH.
M <sub>x</sub> H <sub>3-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , M <sub>x</sub> H <sub>4-x</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (M= Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> )	Nafion	Отливка в присутствии готовых частиц	Увеличение протонной проводимости при высокой и низкой влажности. Максимальная проводимость при 3-5 мас.% содержания допанта. Снижение диффузионной проницаемости при небольшой концентрации допанта.
Cs <sub>x</sub> H <sub>3-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , Rb <sub>x</sub> H <sub>4-x</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , Cs <sub>x</sub> H <sub>4-x</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Nafion	Послойная отливка	Мембраны градиентным распределением допанта по толщине Увеличение протонной проводимости и снижение диффузионной проницаемости. Асимметрия диффузионной проницаемости 14-28%. Увеличение мощности ТЭ на основе гибридных мембран.
УНТ, УНТ-SO <sub>3</sub> H, УНТ-NH <sub>2</sub>	МФ-4СК	Отливка с допантом	Увеличение протонной проводимости при 0.5-1.0 мас.%. Снижение диффузионной проницаемости. Увеличение жесткости.

## Гибридные ПФСП мембраны с внедренными гидратированными оксидами $\text{MO}_2$ (M=Si, Ti, Zr, Ce)

Гибридные мембраны с оксидами, полученные методом *in situ*. Введение гидратированных оксидов  $\text{MO}_2$  в матрицу ПФСП мембран методом *in situ* позволяет получить частицы размером 2-7 нм, который соответствует размеру пор немодифицированных мембран в гидратированном состоянии. Количество вводимого оксида увеличивается в ряду  $\text{TiO}_2 \sim \text{SiO}_2 < \text{CeO}_2 < \text{ZrO}_2$  от 0.6 до 5.0 мас.% и определяется его основностью, а также природой прекурсора для его получения. Более высокое содержание получено при внедрении оксидов с основной поверхностью, а также при их осаждении из прекурсоров, в которых оксидообразующий элемент находится в катионной форме. При модификации гидратированным оксидом циркония часть сульфогрупп ПФСП связывается, что приводит к снижению количества сорбированной воды и протонной проводимости. Наряду с этим наблюдается увеличение жесткости и прочности мембран и уменьшение проницаемости водорода через них. Рост влагосодержания мембран при введении гидратированных оксидов кремния и церия сопровождается значимым увеличением проводимости (проводимость мембран  $\text{Nafion} + \text{SiO}_2$  и  $\text{Nafion}$  составляет 15.4 и 8.8  $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  при 30°C в контакте с водой, соответственно). При модификации оксидом кремния возрастает и скорость неселективного переноса. Проницаемость водорода через исследуемые мембраны увеличивается в ряду:  $\text{Nafion} + \text{ZrO}_2 < \text{Nafion} + \text{TiO}_2 < \text{Nafion} < \text{Nafion} + \text{SiO}_2$  (при  $\text{RH} = 95\%$  и  $t = 25^\circ\text{C}$  от  $(5.75 \pm 0.06) \cdot 10^{-8}$  до  $(2.38 \pm 0.04) \cdot 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{c}$ , проницаемость  $\text{Nafion}$  -  $(1.34 \pm 0.06) \cdot 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{c}$ ).

### Гибридные мембраны с оксидами, полученные методом отливки

Методом отливки в присутствии прекурсора получены мембраны МФ-4СК, содержание 0-10 мас.% оксида кремния. Зависимости влагосодержания и протонной проводимости от содержания  $\text{SiO}_2$  проходят через максимум при 1.5-3 мас.% (Рисунок 3), а энергии активации протонной проводимости – через минимум при 3 мас.%. На основании результатов исследования влияния модификации ПФСП мембран различными допантами коллективом лаборатории Ионики функциональных материалов ИОНХ РАН с участием автора была предложена модель ограниченной эластичности стенок пор мембран. Согласно этой модели, присутствие допантов влияет на систему пор и каналов ПФСП мембран, в результате чего меняются свойства материалов.

При формировании гибридных мембран частицы  $\text{SiO}_2$  образуются внутри пор, имеющих гидрофильную природу. Занимая внутреннее пространство, они вытесняют часть электронейтрального раствора, и следовало бы ожидать снижения количества сорбируемой воды при внедрении допантов в поры мембран. Однако при небольшом содержании  $\text{SiO}_2$  количество воды в гибридных мембранах возрастает по сравнению с немодифицированной МФ-4СК (Рисунок 3). Сорбция воды ПФСП мем-

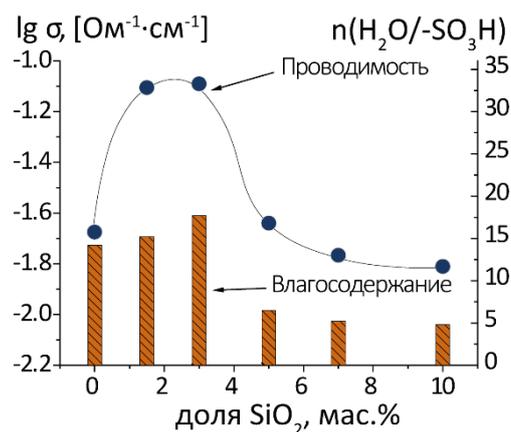


Рисунок 3 - Зависимости логарифма протонной проводимости (при  $30^\circ\text{C}$ , в контакте с водой) и влагосодержания (при  $\text{RH}=95\%$ ) мембран МФ-4СК, полученных отливкой с прекурсором, от содержания  $\text{SiO}_2$

бранами сопровождается увеличением размера пор, что свидетельствует о том, что стенки пор являются эластичными и могут растягиваться. Поскольку количество кислых протонов в таких гибридных мембранах не меняется, они могут сорбировать такое же количество воды или даже большее за счет гидрофильной природы допанта. Это приводит к расширению пор и к увеличению размера соединяющих их каналов. При высокой влажности лимитирующей стадией протонного переноса в ПФСП мембранах является перенос через узкие каналы, поэтому при их расширении не только увеличивается проводимость, но и снижается энергия ее активации. Дальнейшее увеличение количества  $\text{SiO}_2$  сопровождается понижением влагосодержания мембран (Рисунок 3), что свидетельствует о том, что эластичность стенок пор ограничена. При достижении некоторого размера поры перестают расти и дальнейшее увеличение количества допанта приводит к формированию новых участков, лимитирующих проводимость – между поверхностью частицы и стенкой поры. При этом снижается протонная проводимость и увеличивается энергия ее активации.

На основании модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны также можно объяснить изменение механических свойств при внедрении допантов (Таблица 7). Зависимости модуля Юнга и предела вынужденной эластичности, от содержания оксида кремния в мембранах МФ-4СК также, как и зависимости проводимости и влагосодержания, проходят через максимум при 3 мас.%  $\text{SiO}_2$ , (Рисунок 3). При внедрении  $\geq 5$  мас.%  $\text{SiO}_2$  модуль Юнга и предел вынужденной эластичности становятся меньше, чем для исходной МФ-4СК. С ростом

концентрации  $\text{SiO}_2$  увеличивается размер пор, что сопровождается ростом осмотического давления, стремящегося изнутри деформировать поры. Однако при введении небольшого количества допанта осмотическое давление лишь компенсирует силы упругой деформации, и, несмотря на увеличение размера пор, предел вынужденной эластичности и жесткость мембран даже возрастают по сравнению с исходной МФ-4СК. Увеличение осмотического давления фактически равносильно некоторому изначальному усилию, деформирующему поры и саму мембрану, поэтому для ее дальнейшей деформации необходимо приложить большие усилия, что приводит к росту модуля Юнга и прочности в случае мембран с 1.5 и 3 мас.%  $\text{SiO}_2$ . При дальнейшем увеличении концентрации допанта деформация мембраны становится слишком сильной, прочность материала и модуль Юнга резко понижаются (Таблица 7). Вода, присутствующая в мембране, является пластификатором и понижает упругость материала.

Таблица 7 – Механические свойства мембран МФ-4СК, выдержанных при  $RH=95\%$ , с различным содержанием  $\text{SiO}_2$ , полученных методом отливки с прекурсором

Доля $\text{SiO}_2, \%$	Модуль Юнга, МПа	Предел вынужденной эластичности, МПа	Прочность на разрыве, МПа	Удлинение на разрыве, %
0	47.6	4.7	14.7	284
1.5	47.8	5.4	13.7	231
3	50.6	5.6	16.9	297
5	40.8	4.2	12.5	260
7	40.3	4.5	11.6	232
10	32.6	3.1	6.3	69

Экспериментально и в рамках однородной модели «тонкопористой мембраны» исследована диффузионная проницаемость растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$  в диапазоне концентраций от 0.1 до 1 М через мембраны МФ-4СК с различным содержанием  $\text{SiO}_2$ <sup>1</sup>. Предложенный количественный метод оценки физико-химических параметров (усредненных коэффициентов диффузии и равновесного распределения ионных пар в мембране) системы раствор электролита – ионообменная мембрана – вода, позволил на базе экспериментальных данных по диффузионной проницаемости электролитов  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$  через исходную и гибридные мембраны МФ-4СК найти количественные изменения указанных параметров в зависимости от количества  $\text{SiO}_2$ .

Исследовано влияние УЗ обработки водно-спиртового раствора Nafion в присутствии наночастиц  $\text{SiO}_2$  на свойства гибридных мембран Nafion+ $\text{SiO}_2$  (1 и

<sup>1</sup> Постановка задачи и теоретические расчеты проведены профессором кафедры высшей математики РГУ НИУ имени И.М. Губкина д.ф.-м.н. А.Н. Филипповым и описаны в совместной статье

3 мас.% допанта), полученных методом отливки. УЗ обработка раствора полимера в присутствии SiO<sub>2</sub> приводит к сшиванию полимера из-за взаимодействия оксида с сульфогруппами ПФСП. В результате до 20% сульфогрупп исключаются из ионообменного процесса. При этом введение в поры гидрофильного допанта приводит к росту влагосодержания (на 20-30%) и протонной проводимости гибридных мембран (Таблица 8). Максимальной проводимостью обладает мембрана Nafion+1% SiO<sub>2</sub>, полученная из раствора полимера после 10 минут УЗ обработки. Высокая проводимость гибридных мембран сохраняется при низкой влажности и в 1.7 раз превышает проводимость немодифицированной Nafion. Проницаемость водорода через гибридные мембраны на 15% ниже, чем через исходную Nafion. Таким образом, УЗ диспергирование наночастиц допанта в растворах ПФСП позволяет получать гибридные мембраны с улучшенными транспортными свойствами.

Таблица 8 – Влагосодержание ( $\lambda$ ) в контакте с водой и протонная проводимость ( $\sigma$ , Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) мембран Nafion+SiO<sub>2</sub>, полученных методом отливки из растворов после предварительной УЗ обработки с помощью погружного зонда (амплитуда 50%) в течение 10 (УЗ10) и 60 (УЗ60) мин

Мембрана	$\lambda(\text{H}_2\text{O}/\text{-SO}_3\text{H})$	$\sigma$ в контакте с водой 40°C, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\sigma$ RH=30%, 30°C, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
Nafion	20.7±0.1	3.82·10 <sup>-2</sup>	2.4·10 <sup>-3</sup>
Nafion УЗ10	17.6±0.4	6.04·10 <sup>-2</sup>	2.9·10 <sup>-3</sup>
Nafion УЗ60	17.0±0.2	4.72·10 <sup>-2</sup>	2.6·10 <sup>-3</sup>
Nafion+1% SiO <sub>2</sub> УЗ10	23.9±0.2	7.86·10 <sup>-2</sup>	4.1·10 <sup>-3</sup>
Nafion+1% SiO <sub>2</sub> УЗ60	22.0±0.1	7.18·10 <sup>-2</sup>	3.0·10 <sup>-3</sup>
Nafion+3% SiO <sub>2</sub> УЗ10	21.1±0.1	5.78·10 <sup>-2</sup>	3.3·10 <sup>-3</sup>
Nafion+3% SiO <sub>2</sub> УЗ60	21.9±0.1	6.04·10 <sup>-2</sup>	3.0·10 <sup>-3</sup>

Методом отливки получены гибридные мембраны Nafion с гидратированным оксидом титана: готовыми частицами, осажденными при pH=6 (Nafion+TiO<sub>2</sub> pH6) и pH=9 (Nafion+TiO<sub>2</sub> pH9), и прекурсором для их получения. Зависимость протонной проводимости от содержания TiO<sub>2</sub> в мембране проходит через максимум при 1.5-3 мас.%. Модификация позволяет повысить проводимость более чем на 50% по сравнению с исходной Nafion. В мембранах, содержащих ≥3 мас.% TiO<sub>2</sub>, более высокие значения проводимости достигаются при внедрении готовых частиц, что можно объяснить высокой сорбционной способностью допанта. Максимальной проводимостью при высоком влагосодержании обладают мембраны Nafion+TiO<sub>2</sub> pH6. При введении 3 мас.% проводимость увеличивается до 26.6·10<sup>-3</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> по сравнению с 16.6·10<sup>-3</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> для немодифицированной Nafion (в контакте с водой при

80°C). Дополнительный рост проводимости при внедрении в мембрану  $\text{TiO}_2$  рН6 связан с его более высокой удельной площадью поверхности и дополнительным числом протонов, которые могут участвовать в переносе. При  $\text{RH}=32\%$  максимальная проводимость получена для образца  $\text{Nafion}+1.5\%\text{TiO}_2$  рН9 ( $4.6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  по сравнению с  $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для исходной  $\text{Nafion}$  при  $\text{RH}=30\%$  и 30°C). Причиной этого является более высокая степень гидратации  $\text{TiO}_2$  рН9.

Мембраны  $\text{МФ-4СК}+\text{CeO}_2$  с содержанием допанта от 1.3 до 5.5 мас.% получены методом отливки из раствора полимера в присутствии прекурсора. Влагосодержание мембран монотонно увеличивается с ростом содержания допанта от 16.2% для  $\text{МФ-4СК}$  до 19.2% для  $\text{МФ-4СК}+5.5\% \text{ CeO}_2$  (при  $\text{RH}=95\%$ ). Протонная проводимость мембран  $\text{МФ-4СК}+\text{CeO}_2$  оказывается выше, чем исходной  $\text{МФ-4СК}$  как при высокой, так и при низкой влажности. Зависимость проводимости в контакте с водой от содержания  $\text{CeO}_2$  проходит через максимум при 4.2 мас.%  $\text{CeO}_2$ . При этом увеличение количества допанта до 5.5 мас.% приводит к снижению проводимости до минимальных значений среди всех гибридных мембран. Модификация приводит также к уменьшению энергии активации протонной проводимости, измеренной в контакте с водой, от 12.5 кДж/моль для  $\text{МФ-4СК}$  до 7.8-10.4 кДж/моль для  $\text{МФ-4СК}+\text{CeO}_2$ . При уменьшении влажности гибридный эффект возрастает и при  $\text{RH}=32\%$  проводимость модифицированных мембран на 2-2.5 порядка выше, чем исходной  $\text{МФ-4СК}$ . При введении  $\text{CeO}_2$  в матрицу мембран  $\text{МФ-4СК}$  диффузионная проницаемость монотонно уменьшается с ростом содержания допанта и при внедрении 5.2 мас.%  $\text{CeO}_2$  ее значение снижается на 30% по сравнению с исходной  $\text{МФ-4СК}$  ( $1.4 \cdot 10^{-6}$  и  $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  для 0.1 М раствора  $\text{HCl}$ ). Полученные результаты хорошо согласуются с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембран.

Гибридные мембраны, содержащие  $\text{SiO}_2$  с функционализированной поверхностью (гидрофильная протоноакцепторная и гидрофобная). Функционализацию поверхности проводили путем химической прививки групп различной природы: гидрофобных (1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецил, ПДФ)) и протоноакцепторных (3-аминопропил (R1), 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил (R2)). Гибридные мембраны получены методом отливки из раствора полимера в присутствии прекурсоров для их получения из расчета 3 мас.% содержания  $\text{SiO}_2$

и 5 и 10 мольн.% (от содержания SiO<sub>2</sub>) модифицированных групп. Исследованы свойства SiO<sub>2</sub> с функционализированной поверхностью вне мембраны.

Введение SiO<sub>2</sub> с протоноакцепторными группами на поверхности приводит к снижению ИОЕ мембран (Таблица 9) из-за взаимодействия функциональных сульфогрупп с аминогруппами на поверхности оксида с образованием водородных связей (NH<sub>x</sub><sup>+</sup>--SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). В результате этого часть протонов сульфогрупп не участвует в процессах ионного обмена. Несмотря на вдвое большее содержание атомов азота, ИОЕ мембран, содержащих SiO<sub>2</sub> с группами R2, существенно выше, чем с группами R1. Значительная часть атомов азота в объемных группах R2 оказывается труднодоступной, что препятствует взаимодействию с протонами сульфогрупп. Снижение ИОЕ сопровождается и уменьшением влагосодержания мембран по сравнению с МФ-4СК+3 мас.% SiO<sub>2</sub>. При модификации оксидом кремния с протоноакцепторными группами на поверхности влагосодержание мембран уменьшается при увеличении количества групп и их размера (Таблица 9). Присутствие SiO<sub>2</sub> с гидрофобными группами ПФД приводит к снижению влагосодержания до 12.7-13.8%.

*Таблица 9 – ИОЕ, влагосодержание (W при RH=95%) и протонная проводимость (σ, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> в контакте с водой при 30°C) гибридных мембран МФ-4СК в H<sup>+</sup>-форме, содержащих SiO<sub>2</sub> с функционализированной поверхностью*

Допант	ИОЕ, мг-экв/г	W, %	σ, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
-	0.93	14.2	2.19·10 <sup>-2</sup>
3 мас.% SiO <sub>2</sub>	0.95	19.5	3.09·10 <sup>-2</sup>
3 мас.% SiO <sub>2</sub> +5 мольн.% R1	0.74	18.5	3.63·10 <sup>-2</sup>
3 мас.% SiO <sub>2</sub> +10 мольн.% R1	0.65	13.7	4.19·10 <sup>-2</sup>
3 мас.% SiO <sub>2</sub> +5 мольн.% R2	0.88	12.6	3.57·10 <sup>-2</sup>
3 мас.% SiO <sub>2</sub> +10 мольн.% R2	0.73	10.5	3.19·10 <sup>-2</sup>
3 мас.% SiO <sub>2</sub> +5% ПФД	0.92	13.8	8.51·10 <sup>-2</sup>
3 мас.% SiO <sub>2</sub> +10% ПФД	0.91	12.7	1.65·10 <sup>-1</sup>

При модификации протоноакцепторными группами более высокая проводимость достигается в случае R1 и с ростом его количества на поверхности SiO<sub>2</sub> проводимость дополнительно растет (Таблица 9). При увеличении концентрации более объемного модификатора R2 проводимость, напротив, снижается. Изменения в данном случае определяются двумя конкурирующими факторами. С одной стороны, снижение количества свободных протонов, участвующих в ионном переносе, из-за взаимодействия с группами допанта должно приводить к уменьшению проводимости. С другой стороны –

стерический фактор (расширение пор и каналов сопровождается ростом проводимости, а закупоривание - снижением).

Наиболее высокие значения проводимости получены для образцов, содержащих гидрофобные группы ПФД (Таблица 9). Данный факт является не вполне тривиальным, принимая во внимание, что влагосодержание таких мембран ниже, чем МФ-4СК и МФ-4СК+3 мас.% SiO<sub>2</sub>. Поскольку получение мембран проводили методом отливки, частицы допанта с гидрофобными группами должны быть локализованы внутри пор. В этом случае ПФД группы на поверхности частицы будут отталкиваться от функциональных сульфогрупп мембраны, локализованных на внутренней поверхности стенок пор. Это приведет к дополнительному расширению пор и каналов, к увеличению протонной проводимости мембран, несмотря на снижение влагосодержания.

При содержании 5 мольн.% R1 и R2 на поверхности SiO<sub>2</sub> диффузионная проницаемость электролитов, а значит и скорость диффузии анионов, уменьшаются по сравнению с мембраной МФ-4СК+3 мас.% SiO<sub>2</sub> (от  $5.0 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с для МФ-4СК+3 мас.% SiO<sub>2</sub> до  $4.7 \cdot 10^{-7}$  и  $2.1 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с для МФ-4СК+3 мас.% SiO<sub>2</sub>+5 мольн.% R1 и МФ-4СК+3 мас.% SiO<sub>2</sub>+5 мольн.% R2 в 0.1М HCl). Поскольку для таких мембран наблюдается увеличение протонной проводимости (Таблица 9), модификация приводит к улучшению селективности переноса катионов. Причиной уменьшения диффузионной проницаемости является взаимодействие допанта с функциональными группами мембраны, что приводит к стягиванию стенок пор и поверхности частиц и создает стерические препятствия для переноса анионов. При модификации мембран SiO<sub>2</sub> с ПФД группами на поверхности снижение влагосодержания и объема электронейтрального раствора ограничивает скорость переноса анионов и приводит к снижению диффузионной проницаемости до  $1.1 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с для МФ-4СК+3 мас.% SiO<sub>2</sub>+5 мольн.% ПФД в 0.1М HCl.

Гибридные мембраны, содержащие ГПК и их кислые соли. Изучены свойства гидратов кислых солей ГПК в зависимости от катиона и атомов, входящих в состав аниона ( $Rb_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ,  $Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ ,  $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ,  $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ ,  $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ,  $Cs_xH_{4-x}SiMo_{12}O_{40}$ ). Максимальная проводимость получена для образцов с высокой степенью замещения протонов ( $\sigma = 5.3 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> для  $Rb_{2.3}H_{1.7}SiW_{12}O_{40}$  при 30°C и RH=30%).

Гибридные материалы на основе ПФСП, содержащие гидратированный оксид кремния, ГПК и их кислые соли, полученные методом *in situ*. Ввиду высокой растворимости ГПК существует риск их вымывания из мембран. В качестве способов стабилизации ГПК можно рассматривать их совместное введение с оксидом кремния, либо формирование в мембране нерастворимых солей ГПК. По данным элементного анализа образец Nafion 117+SiO<sub>2</sub>, полученный *in situ* методом, содержит 1 мас.% допанта, а образцы, модифицированные ГПК или ее кислыми солями, – 2.9 мас.% допанта (из которых 1 мас.% - SiO<sub>2</sub>).

Введение кислых солей ГПК приводит к снижению проводимости по сравнению с мембраной Nafion 117+SiO<sub>2</sub> при высокой влажности (Рисунок 4а). Максимальная проводимость среди трёхкомпонентных мембран достигнута для Nafion 117+SiO<sub>2</sub>+Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Снижение проводимости в этих условиях является результатом одновременного присутствия протонов и катионов щелочных металлов в мембране (полищелочной эффект).

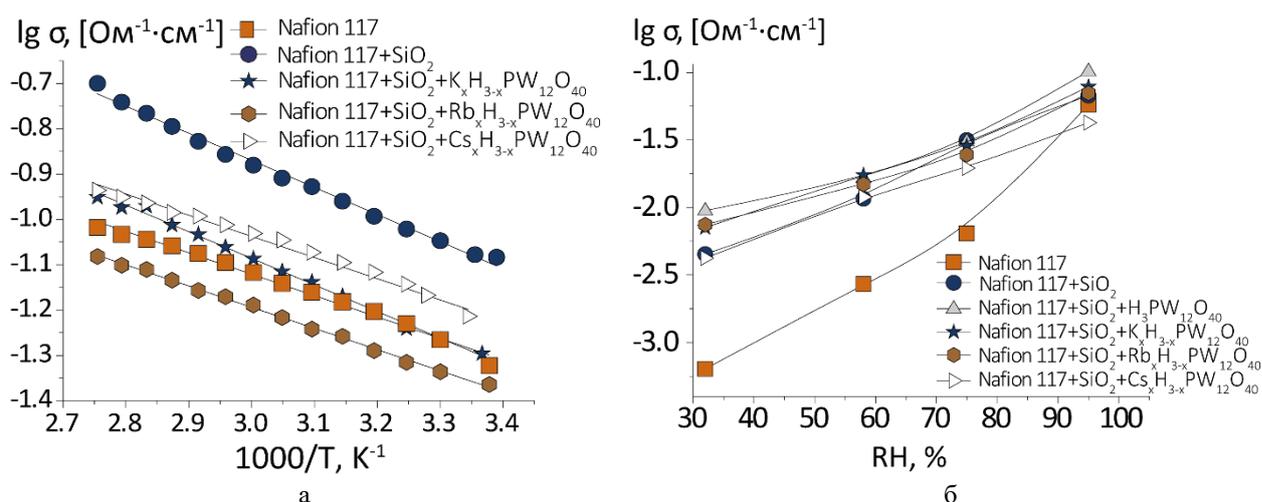


Рисунок 4 – Протонная проводимость гибридных мембран, полученных методом *in situ*, Nafion 117+SiO<sub>2</sub>+M<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (M=H, K, Rb, Cs) в зависимости от обратной температуры в контакте с водой (а) и от относительной влажности при 25°C (б)

Модификация приводит к значимому увеличению протонной проводимости при низкой влажности (Рисунок 4б). Гибридный эффект возрастает с понижением влажности. При RH=32% наиболее высокая проводимость получена для мембраны Nafion 117+SiO<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ( $9.45 \cdot 10^{-3} \text{Oм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Ее значение более чем на порядок выше, чем исходной Nafion 117 в аналогичных условиях ( $6.38 \cdot 10^{-4} \text{Oм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). При переводе фосфорно-вольфрамовой ГПК в нерастворимую солевую форму проводимость снижается на 20-25% для солей K<sup>+</sup> и Rb<sup>+</sup> и на 55% для солей Cs<sup>+</sup>. Введение ГПК или их солей приводит к дополнительному росту протонной проводимости при низкой влажности из-за

увеличения концентрации кислых протонов, участвующих в процессе ионного переноса. Возникновение стерических препятствий при увеличении ионного радиуса при переходе от калия к цезию приводит к снижению проводимости.

Введение кислых солей фосфорно-вольфрамовой ГПК в мембраны Nafion 117+SiO<sub>2</sub> приводит к уменьшению диффузионной проницаемости 0.1М HCl (от  $5.60 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с для Nafion 117+SiO<sub>2</sub> до  $3.20 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с для Nafion 117+SiO<sub>2</sub>+Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>). В трёхкомпонентных мембранах Nafion 117+SiO<sub>2</sub>+M<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (M=K, Rb, Cs) на поверхности допанта появляется дебаевский слой, протоны в котором направлены на встречу дебаевскому слою вблизи стенок пор мембраны. Он ограничивает перенос анионов, что приводит к снижению диффузионной проницаемости. При переходе от калия к цезию с ростом ионного радиуса наблюдается снижение диффузионной проницаемости в 1.5 раза. Как и в случае протонной проводимости увеличение размера катионов уменьшает пространство для диффузии аниона из-за стерических препятствий.

Гибридные мембраны Nafion, содержащие кислые соли ГПК M<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, M<sub>x</sub>H<sub>4-x</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (M=Rb, Cs), полученные методом отливки. Исследовано влияние количества кислых солей ГПК на свойства мембран Nafion, полученных методом отливки в присутствии готовых допантов. Влагосодержание мембраны Nafion и гибридных образцов, содержащих 3 мас.% соли ГПК, составляет 20% (при RH=95%) и уменьшается до 17% при введении 7 мас.% допанта.

Зависимость протонной проводимости при высокой и низкой влажности от количества кислой соли ГПК в мембране проходит через максимум при 3-5 мас.%, а при содержании  $\geq 7$  мас.% проводимость гибридных мембран снижается и для Nafion+7 мас.% Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, становится ниже, чем Nafion. При модификации мембраны кислыми солями ГПК увеличивается количество кислых протонов, являющихся носителями заряда, что приводит к увеличению проводимости. Более высокая проводимость мембран получена при их модификации солями кремний-вольфрамовой ГПК (Таблица 10). Максимальной проводимостью обладают мембраны, содержащие Cs<sub>x</sub>H<sub>4-x</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Ее значение в 1.7 раз выше, чем исходной мембраны Nafion из-за большего количества

Таблица 10 – Протонная проводимость ( $\sigma$ , Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) мембран Nafion+ 3 мас.% кислых солей ГПК (в контакте с водой при 40°C)

Допант	$\sigma \cdot 10^3$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>
-	39.5
Rb <sub>x</sub> H <sub>3-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	48.5
Cs <sub>x</sub> H <sub>3-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	45.5
Rb <sub>x</sub> H <sub>4-x</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	61.6
Cs <sub>x</sub> H <sub>4-x</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	68.9

кислых протонов. Столь существенный рост проводимости объясняется высокой степенью замещения катионов  $\text{Cs}^+$  на протоны из-за маленького размера частиц. При модификации мембран наночастицами  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  максимальная проводимость при низкой влажности достигается при 5 мас.%, и ее величина составляет  $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $\text{RH}=32\%$  и  $25^\circ\text{C}$ . Это значение более чем в три раза выше, чем проводимость немодифицированной мембраны Nafion.

Отливка мембран Nafion с наночастицами кислых солей ГПК приводит к снижению диффузионной проницаемости с ростом концентрации допанта. Диффузионная проницаемость 0.1М HCl раствора через мембрану Nafion+7 мас.%  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $0.89 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ) в 5.5 раз ниже, чем через Nafion ( $4.9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ).

Мембраны с асимметрией ионного переноса, полученные методом послойной отливки. Для оптимизации водного баланса в ТЭ интересным представляется использование мембран с градиентным распределением допанта по толщине. Протонная проводимость двухслойных мембран выше, чем исходной Nafion и практически не зависит от состава соли. Зависимость протонной проводимости от толщины модифицированного слоя имеет максимум при 35%.

Диффузионная проницаемость модифицированных образцов понижается по сравнению с исходной Nafion. Образцы обладают асимметрией диффузионной проницаемости: ее значение выше, когда раствор электролита диффундирует с немодифицированной стороны ( $P_{\text{немод.}}$ ), чем с модифицированной стороны ( $P_{\text{мод.}}$ ). Коэффициент асимметрии ( $\chi=(P_{\text{немод.}}-P_{\text{мод.}})/P_{\text{мод.}} \cdot 100$ ) слабо зависит от типа допанта и при толщине модифицированного слоя 20% составляет  $14 \pm 3\%$  для Nafion + 3 мас.%  $\text{Rb}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $19 \pm 2\%$  для Nafion + 3 мас.%  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Рост общей концентрации допанта за счет увеличения толщины модифицированного слоя приводит к более выраженной асимметрии (до  $28 \pm 3\%$  для мембраны Nafion + 3 мас.%  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  с толщиной модифицированного слоя 65%). Асимметрия ионного переноса возникает из-за градиента концентрации анионов, который направлен от модифицированной стороны к немодифицированной.

Гибридные мембраны, модифицированные УНТ с функционализированной поверхностью. Получены УНТ с поверхностью, содержащей сульфогруппы (УНТ- $\text{SO}_3\text{H}$ , ИОЕ=0.27 мг-экв/г) и аминогруппы (УНТ- $\text{NH}_2$ , ИОЕ=0.65 мг-экв/г). Методом отливки получены гибридные мембраны МФ-4СК, содержащие 0-3 мас.% УНТ, УНТ- $\text{SO}_3\text{H}$  и УНТ- $\text{NH}_2$ . По данным ПЭМ внешний диаметр УНТ в матрице мембран составляет 7-10 нм, однако встречаются и более крупные

частицы. Модификация приводит к снижению ИОЕ гибридных мембран за счет уменьшения доли ПФСП. Наиболее низкие величины ИОЕ наблюдаются для допанта УНТ-NH<sub>2</sub> (0.68 мг-экв/г для МФ-4СК-3 мас.% УНТ-NH<sub>2</sub> по сравнению с 0.75 мг-экв/г для МФ-4СК), что свидетельствует о взаимодействии амино-групп УНТ и функциональных сульфогрупп мембраны. Влагосодержание гибридных мембран (11.2-13.6% при RH=95%) ниже, чем МФ-4СК (13.6% при RH=95%).

Зависимость проводимости мембран от содержания допанта при высокой и низкой влажности проходит через максимум при 0.5-1.0 мас.% (Рисунок 5). При введении >1 мас.% проводимость снижается и для МФ-4СК-3мас.% УНТ становится почти в 2 раза ниже, чем для МФ-4СК. Проводимость мембран увеличивается в ряду УНТ < УНТ-NH<sub>2</sub> < УНТ-SO<sub>3</sub>H. При RH=32% проводимость МФ-4СК-1 мас.% УНТ-SO<sub>3</sub>H составляет  $5.45 \cdot 10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, что в 2.4 раза выше, чем МФ-4СК. При введении УНТ в матрицу мембраны МФ-4СК диффузионная проницаемость снижается (Таблица 11). Наиболее низкие значения получены для мембран, содержащих УНТ-SO<sub>3</sub>H. Таким образом, селективность гибридных мембран с небольшим содержанием функционализированных и нефункционализированных УНТ выше по сравнению с исходной МФ-4СК.

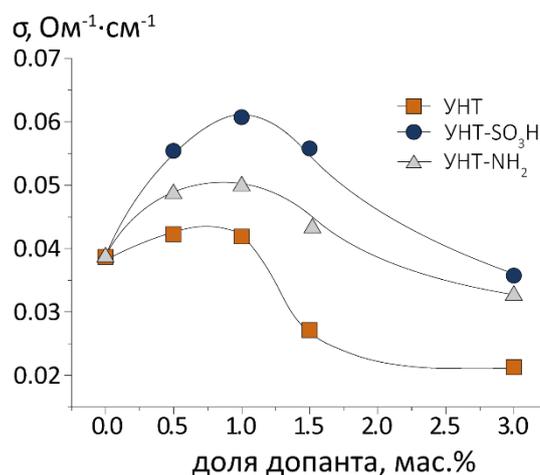


Рисунок 5 - Зависимость протонной проводимости в контакте с водой для гибридных мембран МФ-4СК от массовой доли допанта при 30°C

Таблица 11 - Диффузионная проницаемость 0.1 М раствора HCl через гибридные мембраны МФ-4СК, содержащие УНТ

Массовая доля допанта, %	Диффузионная проницаемость, $P \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /с		
	УНТ	УНТ-SO <sub>3</sub> H	УНТ-NH <sub>2</sub>
0	4.9		
0.5	3.5	0.85	5.9
1.0	1.9	0.75	3.5
3.0	1.9	1.2	2.9

Модификация мембран МФ-4СК УНТ влияет на их механические свойства. Для гибридных мембран величины деформации и прочности на разрыве меньше, чем для исходной МФ-4СК в аналогичных условиях (прочность на разрыве 8.8-15.1 МПа для гибридных и 16 МПа для МФ-4СК). Несмотря на это, величина модуля Юнга для гибридных мембран повышается с ростом содержания допанта

до 20% по сравнению с исходной МФ-4СК, что свидетельствует об увеличении жесткости мембран при введении УНТ.

При отливке ПФСП мембран УНТ локализуются не только в гидрофобной области, но и частично в гидрофильной. Подтверждением этого предположения является влияние присутствия такого допанта в матрице мембран на диффузионную проницаемость. При этом функционализация поверхности УНТ приводит к более существенному влиянию модификации на протонную проводимость и диффузионную проницаемость мембран.

На основании систематического исследования влияния способа получения гибридных ПФСП мембран, количества и типа вводимых допантов, их морфологии и сорбционных свойств на характеристики мембран (Таблица 6) можно заключить, что изменение свойств вызвано влиянием модификации на внутриспоровое пространство: размер пор и соединяющих их каналов, объем свободного раствора и распределение ко- и противоионов. Показано, что изменение проводимости преимущественно определяется расширением пор и соединяющих их каналов. Скорость переноса анионов и неполярных молекул можно варьировать за счет перераспределения ионов в порах мембран за счет введения допантов с различными сорбционными свойствами поверхности.

## **Глава 5. О возможностях практического применения материалов на основе ПФСП с оптимизированными свойствами.**

В главе представлены результаты исследования некоторых полученных материалов в качестве электролита в ТЭ и в ПД-сенсорах<sup>1</sup>. Обоснование выбора материалов и их получение проводилось соискателем самостоятельно или под его непосредственным руководством.

Испытание ПФСП мембран в режиме работы ТЭ. Показано влияние модификации методом *in situ* мембран Nafion 212 наночастицами гидратированных оксидов кремния, циркония и титана на химическую стабильность и характеристики МЭБ. Химическую деградацию мембран изучали по изменению их массы в сухом состоянии после обработки реагентом Фентона при 70°C. После 240 часов обработки степень деградации увеличивается в ряду: Nafion+TiO<sub>2</sub> < Nafion 212 < Nafion+ZrO<sub>2</sub> < Nafion+SiO<sub>2</sub>. После 240 часов обработки немодифицированная мембрана Nafion теряет около 3.5% массы, а Nafion+SiO<sub>2</sub> – 5.8%.

---

<sup>1</sup> Тестирование МЭБ проводили сотрудники отдела функциональных материалов для химических источников энергии ИПХФ РАН и лаборатории электрокатализа ИФХЭ РАН. Исследование материалов в ПД-сенсорах проводили на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВО «ВГУ» под руководством д.х.н. Бобрешовой О.В. и д.х.н. Паршиной А.В.

Введение наночастиц  $\text{TiO}_2$  стабилизирует мембрану и предотвращает ее химическую деградацию в контакте с реагентом Фентона, генерирующим пероксидные радикалы. Природа защитного эффекта сводится к захвату наночастицами  $\text{TiO}_2$  радикалов. Мембраны  $\text{Nafion}+\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nafion}+\text{TiO}_2$  и  $\text{Nafion 212}$  были протестированы в МЭБ (при  $\text{RH}=100\%$  и  $65^\circ\text{C}$ ). Максимальная мощность МЭБ на основе гибридных мембран (708 и 730  $\text{мВт}/\text{см}^2$  для  $\text{Nafion}+\text{TiO}_2$  и  $\text{Nafion}+\text{SiO}_2$ ) выше, чем на основе  $\text{Nafion 212}$  (657  $\text{мВт}/\text{см}^2$ ).

Изучено влияние предварительной УЗ обработки раствора  $\text{Nafion}$  на характеристики МЭБ на основе мембран, полученных методом отливки. УЗ обработка высокой мощности растворов  $\text{Nafion}$  в течение 60 мин позволяет повысить максимальную мощность МЭБ с 520 до 558  $\text{мВт}/\text{см}^2$ . Увеличение подвижности звеньев и боковых цепей ПФСП после УЗ обработки приводит к формированию мембран с улучшенной связанностью пор и каналов. Несмотря на потерю части сульфогрупп и уменьшение влагосодержания, протонная проводимость мембран и мощность МЭБ увеличиваются.

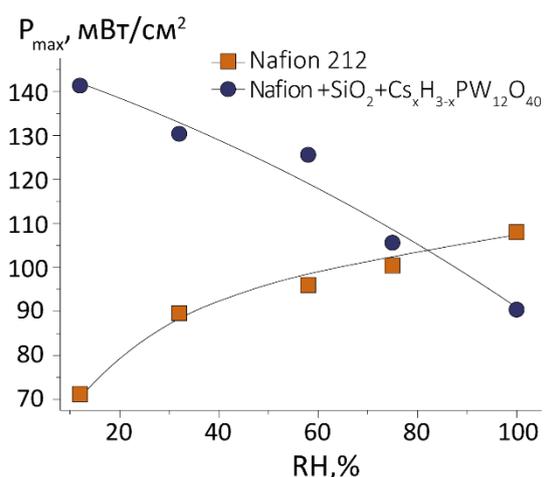


Рисунок 6 - Зависимость максимальной мощности МЭБ (при  $25^\circ\text{C}$ ) на основе мембран  $\text{Nafion 212}$  и  $\text{Nafion}+\text{SiO}_2+\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  от влажности входящих газов

Высокая протонная проводимость гибридных мембран, содержащих оксид кремния и кислые соли ГПК, обуславливает интерес к тестированию МЭБ на их основе. Сопоставлены характеристики МЭБ на основе  $\text{Nafion 212}$  и гибридной мембраны, полученной методом *in situ* ( $\text{Nafion}+\text{SiO}_2+\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ), при различной влажности. Оценены вклады сопротивления мембран ( $R_m$ ) и сопротивления реакции электровосстановления кислорода ( $R_F$ ) в

МЭБ при различной нагрузке. Установлено, что величина  $R_F$  лимитирует скорость процессов переноса в МЭБ и определяет эффективность их работы.

Модификация мембраны приводит к изменению хода зависимости максимальной мощности МЭБ от влажности газов (Рисунок 6). С понижением влажности газов мощность МЭБ на основе гибридной мембраны возрастает, а на основе исходной  $\text{Nafion}$  – снижается. Более низкие значения мощности МЭБ на основе гибридной мембраны по сравнению с исходной при высокой влажности

можно объяснить «затоплением» каталитических центров вследствие более высокого влагосодержания в присутствии гидрофильных частиц, что приводит к снижению скорости протекания реакции электровосстановления кислорода. Понижение влажности газов приводит к уменьшению влагосодержания мембран и понижению негативного эффекта для МЭБ на основе гибридных мембран, вызванного «затоплением» каталитического слоя. При  $RH \leq 75\%$  мощность МЭБ на основе гибридной Nafion выше за счет более высокой проводимости мембран (снижения  $R_m$ ) и снижения величины  $R_f$ . Разница в мощности МЭБ увеличивается с понижением влажности и при  $RH=10\%$  становится двухкратной.

В качестве электролита в МЭБ использована мембрана Nafion, полученная методом отливки, и гибридная мембрана Nafion+3 мас.%  $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ , полученная методом послойной отливки (толщина модифицированного слоя 50%). Ориентация мембраны влияет на характеристики МЭБ: при обращении модифицированной стороной к аноду (со стороны подачи водорода) мощность выше. При  $RH=30\%$  максимальная мощность МЭБ составляет 33 и 19.5 мВт/см<sup>2</sup> при ориентации модифицированной стороны мембраны к аноду и катоду, соответственно<sup>1</sup>. Со стороны катода влагосодержание мембраны всегда выше за счет образования воды и переноса воды вместе с протонами. Со стороны анода, напротив, наблюдается понижение влагосодержания из-за направленного потока протонов и молекул воды. Присутствие допанта в слое мембраны вблизи анода приводит к увеличению мощности МЭБ.

Использование ПФСП мембран с различными свойствами в ПД-сенсорах для определения органических и неорганических ионов. На основе исследования растворов ряда аминокислот (кислых растворов валина (Val+HCl), фенилаланина (Phe+HCl) и метионина (Met+HCl)), отличающихся размером ионов и гидрофильностью их радикала, показано влияние способа получения ПФСП мембран на чувствительность ПД-сенсоров к родственным анализам. При получении мембран методом отливки (МФ-4СК), размер пор выше, чем в образцах, полученных методом экструзии (Nafion 115). Чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК к объемным катионам аминокислот слабо зависит от размера иона. В случае мембраны Nafion 115, размер пор которой из-за способа получения меньше, чем МФ-4СК, с увеличением гидрофильности

---

<sup>1</sup> Более низкие характеристики МЭБ в данном случае по сравнению с другими, связаны с особенностями их формирования: нанесение каталитического слоя проводили с помощью кисточки, что снижает равномерность его распределения.

радикалов аминокислот возрастает чувствительность ПД-сенсоров к катионам в ряду  $\text{Phe}^+ < \text{Val}^+ < \text{Met}^+$  (от  $23.5 \pm 1.3$  до  $41.0 \pm 1.2$  мВ/рс) и снижается чувствительность к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  (от  $22.6 \pm 0.9$  до  $2.4 \pm 1.0$  мВ/рс). Таким образом, направленную модификацию ПФСП мембран путем изменения их внутрипорового пространства за счет обработки и модификации неорганическими допантами, можно рассматривать в качестве возможности существенного расширения количества объектов исследования и точности их определения с помощью ПД-сенсоров. Варьируемыми факторами, влияющими на ионообменное равновесие на границе мембраны сенсора с исследуемым раствором, могут быть тип исходного материала, способы его получения, обработки и модификации, концентрация и природа вводимых допантов. В диссертации кратко показаны примеры реализации такого подхода.

На примере мембран МФ-4СК, которые подвергались механической деформации и термической обработке при  $\text{RH} < 95\%$  и в контакте с водой при  $t > 100^\circ\text{C}$ , показана взаимосвязь между влагосодержанием, транспортными свойствами мембран и чувствительностью ПД-сенсоров к ионам в растворах гистидина гидрохлорида ( $\text{HisHCl}$ ). Уменьшение влагосодержания мембран приводит к постепенному снижению чувствительности ПД-сенсора к ионам  $\text{HisH}^+$ . В то же время зависимость чувствительности ПД-сенсоров к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  от влагосодержания мембран проходит через минимум при 5.3-6.0 мас.% (влагосодержание мембран в  $\text{K}^+$ -форме) за счет их исключения из ионного обмена в результате взаимодействия объемных органических катионов с фиксированными группами мембраны при малом объеме внутрипорового пространства. Дальнейшее снижение влагосодержания мембран затрудняет переход аналита в фазу мембраны, и чувствительность к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$ , беспрепятственно проникающим в мембрану, вновь возрастает.

Предложено использовать в ПД-сенсорах ПФСП мембраны с неоднородным распределением допанта по длине образца (отсутствие допанта в части пленки, контактирующей с раствором сравнения ПД-сенсора, было необходимо для устранения возможной систематической ошибки, обусловленной влиянием состава мембраны на межфазный потенциал на границе). Основаниями для выбора способа модификации мембран и природы допанта являлись размеры определяемых ионов и их сродство к компонентам материала. Чувствительность ПД-сенсоров к аминокислотам с различной гидрофильностью радикала можно варьировать за счет использования мембран, содержащих допант с гидрофобной

поверхностью (УНТ или оксид кремния с группами ПФД на поверхности). На примере кислых растворов аланина, валина и фенилаланина установлено, что различия в ходе зависимостей чувствительности ПД-сенсоров к ионам аминокислот, отличающихся размером и степенью гидрофобности, являются результатом противоположного действия двух факторов: повышения сродства мембраны к гидрофобным анализам при увеличении числа сорбционных центров за счет внедрения допантов с гидрофобной поверхностью, а также стерических ограничений сорбции объемных катионов и цвиттерионов. Наиболее высокая чувствительность ПД-сенсоров к органическим ионам и низкая к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  достигается для мембран с высоким содержанием гидрофобных допантов (3 мас.%  $\text{SiO}_2$  (15 мольн.% ПФД) и 3 мас.% УНТ). Для мембран МФ-4СК+3 мас.% УНТ чувствительность к органическим ионам (45-46 мВ/рс) почти на порядок выше, чем к  $\text{H}_3\text{O}^+$  (5-7 мВ/рс). Тогда как чувствительность исходной МФ-4СК к органическим ионам (28-30 мВ/рс) ниже, а к  $\text{H}_3\text{O}^+$  (17-22 мВ/рс), напротив, выше.

Модификация ПФСП мембран допантами с протондонорными свойствами снижает чувствительность ПД-сенсоров к мешающим ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  в кислой среде. Чувствительность к  $\text{H}_3\text{O}^+$  при использовании гибридных мембран МФ-4СК с наночастицами  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , полученных методом отливки, в растворах тиамин хлорида ( $\text{ThiaminHCl}$ ) на порядок ниже, чем исходной МФ-4СК. Взаимодействие объемных ионов тиамин с сульфогруппами мембраны приводит к снижению чувствительности к  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Это позволяет уменьшить ошибки определения органических ионов. В то же время чувствительность к катионам  $\text{Thiamin}^+$  для всех исследованных образцов ниже, чем для немодифицированной мембраны за счет частичной блокировки пор объемными ионами тиамин. Аналогичные результаты были получены при исследовании растворов гидрохлоридов гистидина и метионина в кислой среде с помощью ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК, содержащих  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  с сульфогруппами на поверхности.

Мембраны МФ-4СК, содержащие  $\text{SiO}_2$  с протоноакцепторными группами на поверхности, использованы в ПД-сенсорах для определения аспарагиновой ( $\text{Asp}$ ) и глутаминовой ( $\text{Glu}$ ) аминокислот в растворах, содержащих щелочь ( $\text{Asp}+\text{KOH}$ ,  $\text{pH}=3.84-8.67$  и  $\text{Glu}+\text{KOH}$ ,  $\text{pH} 4.60-9.13$ ), в которых аминокислоты присутствуют в форме однозарядных анионов. Чувствительность к анионам аминокислот увеличивается при переходе от  $\text{Glu}^-$  к  $\text{Asp}^-$  и с ростом количества протоноакцепторных групп на поверхности оксида и диффузионной проницаемости

мембран. Различия обусловлены объемом внутрипорового пространства и особенностями взаимодействия анионов и цвиттер-ионов аминокислот с азотсодержащими фрагментами на поверхности допанта.

Введение функционализированных УНТ в ПФСП мембраны с использованием предварительной УЗ обработки раствора полимера и допанта повышает чувствительность ПД-сенсоров к анализам с ароматическими свойствами, которые поступают в мембрану по необменному механизму (цвиттер-ионам никотиновой кислоты, анионам сульфациетамида). Это обусловлено формированием более развитой структуры мембран и вкладом в сорбцию анализов стэкинг-взаимодействий.

С использованием гибридных мембран различного состава разработаны мультисенсорные системы для определения ионов в водорастворимых лекарственных препаратах (растворах новокаина и лидокаина, таблетках и растворах для инъекций никотиновой кислоты, аспарагинатов, сульфаниамидов). Правильность и воспроизводимость определения компонентов лекарственных препаратов с помощью массивов перекрестно чувствительных ПД-сенсоров находятся в тех же диапазонах, что и для методов, рекомендованных в фармакопейных статьях. В то же время преимуществами разработанных мультисенсорных систем являются возможность совместного определения действующего и вспомогательного веществ в препарате, экспрессность анализа и отсутствие реагентов.

### **Выводы**

1. Разработаны фундаментальные подходы для направленного получения ионообменных мембран на основе ПФСП с заданным комплексом улучшенных свойств посредством физико-химической обработки и создания гибридных материалов, основанные на установлении закономерностей взаимовлияния состава, сорбционных, транспортных свойств и микроструктуры ПФСП мембран.

2. При изучении влияния механической деформации, ультразвукового воздействия и термической обработки при различной влажности установлена взаимосвязь между составом, микроструктурой, сорбционными и транспортными свойствами материалов на основе ПФСП.

3. Предложено описание наблюдаемых эффектов при механической деформации и термической обработке мембран с точки зрения изменения геометрии пор и каналов. Выявлены условия обработки мембран, влияющие на увеличение влагосодержания, ионную проводимость и рост неселективного ионного переноса в результате расширения внутрипорового пространства.

4. Установлено, что одноосное растяжение ПФСП мембран приводит к появлению анизотропии ионного переноса. Проводимость увеличивается в направлении, параллельном одноосному растяжению за счет ориентации системы пор и каналов вдоль направления приложенной нагрузки.

5. Выявлено влияние УЗ обработки растворов ПФСП на свойства мембран, получаемых методом отливки. Обработка раствора полимера способствует получению пленок с высокой степенью связанности пор и каналов и позволяет увеличить протонную проводимость на 40-45%.

6. Установлено влияние внедрения гидратированных оксидов, в том числе с функционализированной поверхностью с протондонорными, протоноакцепторными и гидрофобными группами, кислых солей ГПК и УНТ, на свойства ПФСП мембран. Разработаны материалы на основе ПФСП мембран с высокой протонной проводимостью при высокой и низкой влажности, высокой селективностью переноса катионов и низкой газопроницаемостью.

7. Установлено, что свойства гибридных мембран на основе ПФСП определяются влиянием допанта на внутрипоровое пространство. Для всех типов допантов зависимость протонной проводимости и влагосодержания от их содержания проходит через максимум при 1-5 мас.%.

8. Направленное изменение морфологии мембран на основе ПФСП путем их обработки и внедрения допантов позволяет увеличить мощность МЭБ, чему способствуют повышение связанности пор и каналов, повышение проводимости и снижение газопроницаемости мембран. Присутствие кислых солей ГПК в порах мембран оптимизирует водный баланс в режиме работы ТЭ и позволяет повысить мощность МЭБ при низкой влажности.

9. Выявлено влияние объема и распределения ионов во внутрипоровом пространстве ПФСП мембран на чувствительность потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана. Показана возможность увеличения чувствительности сенсоров в растворах аминокислот и лекарственных препаратов за счет направленной модификации ПФСП мембран.

## Список публикаций, в которых отражены основные научные результаты диссертационной работы:

### Статьи

1. Ярославцев, А.Б. Ионная проводимость гибридных мембран / А.Б. Ярославцев, Ю.А. Караванова, **Е.Ю. Сафронова** // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 3-10.
2. **Сафронова, Е.Ю.** Синтез композиционных мембран МФ-4СК с анизотропным распределением оксида циркония и асимметрия ионного транспорта в них / Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. №1. С. 76-80.
3. **Сафронова, Е.Ю.** О механизме увеличения ионной проводимости в гибридных мембранах / Е.Ю. Сафронова, А.А. Лысова, С.А. Новикова, А.Б. Ярославцев // Известия РАН. 2011. № 1. С. 21-28.
4. **Сафронова, Е.Ю.** О механизме ионного переноса в гибридных мембранах МФ-4СК, модифицированных оксидом кремния и фосфорно-вольфрамовой гетерополикислотой / Е.Ю. Сафронова, И.А. Стенина И.А., А.А. Павлов, В.И. Волков, Г.Ю. Юрков, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 187-191.
5. **Сафронова, Е.Ю.** Особенности гидратации ионов  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$  в перфторированных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами / Е.Ю. Сафронова, И.А. Стенина, А.А. Павлов, В.И. Волков, Г.Ю. Юрков, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 192-198.
6. **Safronova, E.Yu.** Ion mobility and conductivity of hybrid ion-exchange membranes incorporating inorganic nanoparticles / E.Yu. Safronova, V.I. Volkov, A.B. Yaroslavtsev // Solid state ionics. 2011. V. 128. P. 129-131.
7. Кузнецова, Е.В. Синтез и исследование транспортных свойств гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК, модифицированных оксидом церия / Е.В. Кузнецова, **Е.Ю. Сафронова**, В.К. Иванов, Г.Ю. Юрков, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 4. С. 276-281.
8. Yaroslavtsev, A.B. Ion conductivity of hybrid ion exchange membranes incorporating nanoparticles / A.B. Yaroslavtsev, **E.Yu. Safronova**, A.A. Lysova, S.A. Novikova, I.A. Stenina, V.I. Volkov // Desalination water treatment. 2011. V. 35. № 1-3. P. 202-208.
9. Перепелкина, А.И. Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК, модифицированных карбидом кремния и углеродными нанотрубками / А.И. Перепелкина, **Е.Ю. Сафронова**, А.С. Шалимов, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 1. С. 27-32.
10. Bobreshova, O.V. Perfluorinated sulfocation-exchange membranes modified with zirconia for sensors sensible for organic anions in multiionic aqueous solutions / O.V. Bobreshova, A.V. Parshina, K.A. Polumestnaya, **E.Yu. Safronova**, K.Yu. Yankina, A.B. Yaroslavtsev // Mendeleev communications. 2012. V. 22. P. 83-84.
11. Бобрешова, О.В. Сенсоры на основе перфторированных сульфокислотных мембран, модифицированных оксидом циркония (IV), чувствительные к органическим анионам в мультиионных водных растворах / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, К.А. Полуместная, **Е.Ю. Сафронова**, К.Ю. Янкина, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 2. С. 67-73.
12. **Safronova, E.Yu.** Nafion-type membranes doped with silica nanoparticles with modified surface / E.Yu. Safronova, A.B. Yaroslavtsev // Solid state ionics. 2012. V. 221. P. 6-10.

13. Gerasimova, E.V. Electrocatalytic properties of the nanostructured electrodes and membranes in hydrogen-air fuel cells / E.V. Gerasimova, **E.Yu. Safronova**, A.A. Volodin, A.E. Ukshe, Yu.A. Dobrovolsky, A.B. Yaroslavtsev // *Catalysis today*. 2012. V. 193. P. 81-86.

14. Mikheev, A.G. Hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated sulfo cation-exchange membranes and silica with proton acceptor properties / A.G. Mikheev, **E.Yu. Safronova**, G.Yu. Yurkov, A.B. Yaroslavtsev // *Mendeleev communications*. 2013. V. 23. P. 66-68.

15. Кузнецова, Е.В. Транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированной ионообменной мембраны МФ-4СК и наноразмерного оксида церия / Е.В. Кузнецова, **Е.Ю. Сафронова**, В.К. Иванов, Г.Ю. Юрков, А.Е. Михеев, Д.В. Голубенко, А.Б. Ярославцев // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. №7-8. С. 31-35.

16. **Сафронова, Е.Ю.** Асимметрия ионного транспорта в гибридных мембранах МФ-4СК с градиентным распределением гидратированного оксида циркония / **Е.Ю. Сафронова**, И.А. Прихно, Ж. Пурсели, А.Б. Ярославцев // *Мембраны и мембранные технологии*. 2013. Т. 3. № 4. С. 308-313.

17. **Safronova, E.Yu.** Relationship between properties of hybrid ion-exchange membranes and dopant nature / **E.Yu. Safronova**, A.B. Yaroslavtsev // *Solid state ionics*. 2013. V. 251. P. 23-27.

18. Бобрешова, О.В. Гибридные перфторированные сульфосодержащие мембраны с наночастицами оксида циркония (IV) - электродноактивный материал потенциометрических сенсоров / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, К.Ю. Янкина, **Е.Ю. Сафронова**, А.Б. Ярославцев // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 11-12. С. 58-64.

19. Филиппов, А.Н. Теоретическое и экспериментальное исследование взаимной диффузии мембраны МФ-4СК / А.Н. Филиппов, **Е.Ю. Сафронова**, А.В. Ярославцев // *Мембраны и мембранные технологии*. 2014. Т. 4. № 2. С. 101-106.

20. Прихно, И.А. Синтез и исследование гибридных материалов на основе мембран Nafion, гидратированного оксида кремния, фосфорно-вольфрамовой гетерополиоксидной кислоты и ее кислых солей / И.А. Прихно, **Е.Ю. Сафронова**, А.Б. Ярославцев, В. Ву // *Мембраны и мембранные технологии*. 2014. Т. 4. № 2. С. 107-113.

21. Filippov, A.N. Theoretical and experimental investigation of diffusion permeability of hybrid MF-4SC membranes with silica nanoparticles / A.N. Filippov, **E.Yu. Safronova**, A.B. Yaroslavtsev // *Journal of membrane science*. 2014. V. 471. P. 110-117.

22. Бобрешова, О.В. Совместное потенциометрическое определение катионов и анионов в мультиионных растворах с использованием ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК и Nafion, наномодифицированных оксидами циркония и кремния / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, К.Ю. Янкина, Т.С. Денисова, **Е.Ю. Сафронова**, А.Б. Ярославцев // *Российские нанотехнологии*. 2014. Т. 9. № 9-10. С. 5-10.

23. **Safronova, E.** Mechanical properties and influence of straining on ion conductivity of perfluorosulfonic acid Nafion-type membranes depending on water uptake / **E. Safronova**, D. Golubenko, G. Pourcelly, A. Yaroslavtsev // *Journal of membrane science*. 2015. V. 473. P. 218-225.

24. **Safronova, E.Yu.** Relationships between water uptake, conductivity and mechanical properties of hybrid MF-4SC membranes doped by silica nanoparticles / E.Yu. Safronova, O.V. Bobreshova, W. Garcia-Vasques, A.B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Communications*. 2015. V. 25. № 1. P. 54-55.

25. Бобрешова, О.В. Потенциометрическое определение анионов глицина, аланина, лейцина и катионов калия в щелочных растворах с использованием мембран Nafion и МФ-4СК, модифицированных  $ZrO_2$  / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, **Е.Ю. Сафронова**, Т.С. Титова, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 2. С. 125-130.

26. Бобрешова, О.В. ПД-сенсоры на основе модифицированных  $ZrO_2$  перфторированных мембран для определения новокаина и лидокаина в полиионных растворах / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, **Е.Ю. Сафронова**, К.Ю. Янкина, А.Б. Ярославцев // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 5. С. 543-549.

27. **Safronova, E.** Nanocomposite membrane materials based on Nafion and cesium acid salt of phosphotungstic heteropolyacid / E. Safronova, I. Prikhno, G. Yurkov, A. Yaroslavtsev // Chemical Engineering Transactions. 2015. V. 43. P. 679-684.

28. **Сафронова, Е.Ю.** Протонная проводимость кислых солей гетерополикислот состава  $M_xH_{3-x}PX_{12}O_{40}$ ,  $M_xH_{4-x}SiX_{12}O_{40}$  ( $M=Rb, Cs, X=W, Mo$ ) / Е.Ю. Сафронова, А.К. Осипов, А.Е. Баранчиков, А.Б. Ярославцев // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1157-1162.

29. Паршина, А.В. Влияние протоноакцепторной способности допантов на характеристики ПД-сенсоров на основе гибридных перфторированных мембран в смешанных водных растворах лидокаина и новокаина / А.В. Паршина, Т.С. Денисова, Е.Ю. Сафронова, О.В. Бобрешова, А.Б. Ярославцев // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 9-10. С. 62-68.

30. Паршина, А.В. Характеристики ПД-сенсоров на основе гибридных перфторированных мембран в водных растворах неорганических электролитов и лизина / А.В. Паршина, А.А. Лысова, Е.А. Рыжкова, Д.В. Сафронов, **Е.Ю. Сафронова**, О.В. Бобрешова, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 4. С. 304-309.

31. **Сафронова, Е.Ю.** Синтез и исследование гибридных материалов на основе мембраны Nafion и гидратированного диоксида титана / Е.Ю. Сафронова, Д.В. Сафронов, А.А. Лысова, О.В. Бобрешова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 4. С. 310-314.

32. **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.

33. Паршина, А.В. Определение глицина, аланина и лейцина при различных рН раствора с помощью ПД-сенсоров на основе гибридных мембран / А.В. Паршина, Т.С. Титова, **Е.Ю. Сафронова**, О.В. Бобрешова, А.Б. Ярославцев // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71. № 3. С. 272-281.

34. Стенина, И.А. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки / И.А. Стенина, **Е.Ю. Сафронова**, А.В. Левченко, Ю.А. Добровольский, А.Б. Ярославцев // Теплоэнергетика. 2016. № 6. С. 4-18.

35. Паршина, А.В. ПД-сенсоры на основе мембраны МФ-4СК и оксида кремния с гидрофобной поверхностью для определения катионов фенилаланина, валина и метионина / А.В. Паршина, Е.Ю. Сафронова, Т.С. Титова, О.В. Бобрешова, И.А. Прихно, А.Б. Ярославцев // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 6. С. 1035-1044.

36. Prikhno, I.A. Hybrid materials based on perfluorosulfonic acid membrane and functionalized carbon nanotubes: Synthesis, investigation and transport properties / I.A. Prikhno,

**E.Yu. Safronova**, A.B. Yaroslavtsev // International journal of hydrogen energy. 2016. V. 41. P. 15585-15592.

37. Porozhnyy, M. Mathematical modeling of transport properties of proton-exchange membranes containing immobilized nanoparticles / M. Porozhnyy, P. Huguet, M. Cretin, **E. Safronova**, V. Nikonenko // International journal of hydrogen energy. 2016. V. 41. P. 15605-15614.

38. Осипов, А.К. Гибридные материалы на основе мембраны Nafion и кислых солей гетерополикислот  $M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ,  $M_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$  (M=Rb, Cs) / А.К. Осипов, **Е.Ю. Сафронова**, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 6. № 4. С. 359-365.

39. Gerasimova, E. Electrocatalytic and transport properties of hybrid Nafion® membranes doped with silica and cesium acid salt of phosphotungstic acid in hydrogen fuel cells / E. Gerasimova, **E. Safronova**, A. Ukshe, Yu. Dobrovolsky, A. Yaroslavtsev // Chemical engineering journal. 2016. V. 305. P. 121-128.

40. **Сафронова, Е.Ю.** Влияние модификации мембран МФ-4СК кислыми солями гетерополикислот на их свойства в калиевой форме и характеристики ПД-сенсоров на их основе / Е.Ю. Сафронова, А.В. Паршина, Е.А. Рыжкова, О.В. Бобрешова, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 12. С. 1573-1578.

41. Parshina, A.V. Effect of the treatment of MF-4SC membranes on the cross sensitivity of Donnan potential sensors to cations in the aqueous solutions of organic ampholytes / A.V. Parshina, **E.Yu. Safronova**, E.A. Ryzhkova, S.S. Chertov, D.V. Safronov, O.V. Bobreshova, A.B. Yaroslavtsev // Mendeleev communications. 2016. V. 26. P.505-507.

42. **Safronova, E.** Sensitivity of potentiometric sensors based on Nafion®-type membranes and effect of the membranes mechanical, thermal, and hydrothermal treatments on the on their properties / E. Safronova, D. Safronov, A. Lysova, A. Parshina, O. Bobreshova, G. Pourcelly, A. Yaroslavtsev // Sensors and actuators B. 2017. V. 240. P. 1016-1023.

43. **Сафронова, Е.Ю.** О возможности изменения транспортных свойств ионообменных мембран посредством обработки / Е.Ю. Сафронова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 2. С. 77-85.

44. **Сафронова, Е.Ю.** Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК и гидратированных оксидов кремния и циркония с функционализированной поверхностью, содержащей сульфогруппы: транспортные свойства и характеристики ПД-сенсоров в растворах аминокислот при различных рН / Е.Ю. Сафронова, А.В. Паршина, К.Ю. Янкина, Е.А. Рыжкова, А.А. Лысова, О.В. Бобрешова, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 2. С. 110-116.

45. Осипов, А.К. Асимметрия ионного переноса в мембранах Nafion с градиентным распределением кислых солей гетерополикислот / А.К. Осипов, А.О. Волков, **Е.Ю. Сафронова**, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 737-742.

46. Прихно, И.А. Гибридные мембраны МФ-4СК, допированные углеродными нанотрубками с протоноакцепторными группами на поверхности / И.А. Прихно, **Е.Ю. Сафронова**, А.Б. Ильин, А.Б. Ярославцев // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 5-6. С. 236-242.

47. Паршина, А.В. Ярославцев А.Б. Потенциометрические перекрестно чувствительные ПД-сенсоры на основе мембран МФ-4СК, подвергшихся обработке при различной влажности для совместного определения катионов и анионов в растворах аминокислот при рН>7 / А.В. Паршина, **Е.Ю. Сафронова**, Т.С. Титова, Д.В. Сафронов,

А.А. Лысова, О.В. Бобрешова, А.Б. Ярославцев // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 11. С. 1464-1470.

48. Прихно, И.А. Гибридные мембраны на основе порошка Nafion и неорганических допантов, полученные путем горячего прессования / И.А. Прихно, **Е.Ю. Сафронова**, А.Б. Ильин // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 6. С. 408-413.

49. **Сафронова, Е.Ю.** ПД-сенсоры для определения аминокислот с несколькими азотсодержащими группами на основе мембран Nafion с оксидом циркония, обработанных в различных условиях / Е.Ю. Сафронова, А.В. Паршина, Е.А. Рыжкова, Д.В. Сафронов, О.В. Бобрешова, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. №6. С. 432-440.

50. Паршина, А.В. Определение серосодержащих анионов в щелочных растворах с помощью массивов ПД-сенсоров на основе гибридных перфторированных мембран с допантами с протонодонорными свойствами / А.В. Паршина, Т.С. Денисова, **Е.Ю. Сафронова**, Ю.А. Караванова, Д.В. Сафронов, О.В. Бобрешова, А.Б. Ярославцев // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 12. С. 1104-1112.

51. **Сафронова, Е.Ю.** Перфторированные протонпроводящие сульфосодержащие мембраны с короткой боковой цепью Aquivion: транспортные и механические свойства / Е.Ю. Сафронова, А.К. Осипов, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 1. С. 34-41.

52. **Safronova, E.** Potentiometric sensors arrays based on perfluorinated membranes and silica nanoparticles with surface modified by proton-acceptor groups, for the determination of aspartic and glutamic amino acids anions and potassium cations / E. Safronova, A. Parshina, T. Kolganova, O. Bobreshova, G. Pourcelly, A. Yaroslavtsev // Journal of electro analytical chemistry. 2018. V. 816. P. 21-29.

53. Паршина, А.В. Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК и углеродных нанотрубок: транспортные свойства и характеристики ПД-сенсоров в растворах гидрофобных аминокислот / А.В. Паршина, Т.С. Титова, Д.Д. Евдокимова, О.В. Бобрешова, **Е.Ю. Сафронова**, И.А. Прихно, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 4. С. 256-265.

54. Parshina, A. Perfluorosulfonic acid membranes thermally treated and modified by dopants with proton-acceptor properties for asparaginate and potassium ions determination in pharmaceuticals / A. Parshina, T. Kolganova, **E. Safronova**, A. Osipov, E. Lapshina, A. Yelnikova, O. Bobreshova, A. Yaroslavtsev // Membranes (Basel). 2019. V. 9. Art. N 142 (16 p).

55. **Safronova, E.Yu.** The transformation and degradation of Nafion® solutions under ultrasonic treatment. The effect on transport and mechanical properties of the resultant membranes / E.Yu. Safronova, G. Pourcelly, A.B. Yaroslavtsev // Polymers degradation and stability. 2020. V. 178. Art. N 109229 (9 p).

56. Паршина, А.В. Потенциометрические сенсоры на основе мембран МФ-4СК и углеродных нанотрубок для определения никотиновой кислоты в водных растворах и фармацевтических препаратах / А.В. Паршина, **Е.Ю. Сафронова**, Х.Е. Зевельди, Е.И. Рыжих, И.А. Прихно, О.В. Бобрешова, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 4. С. 263-272.

57. Прихно, И.А. Зависимость транспортных свойств перфторированных сульфокатионитных мембран от ионообменной емкости / И.А. Прихно, **Е.Ю. Сафронова**, И.А. Стенина, П.А. Юрова, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 4. С. 273-280.

58. **Safronova, E.** Potentiometric multisensory system based on perfluorosulfonic acid membranes and carbon nanotubes for sulfacetamide determination in pharmaceuticals / E. Safronova, A. Parshina, T. Kolganova, A. Yelnikova, O. Bobreshova, G. Pourcelly, A. Yaroslavtsev // *Journal of electroanalytical chemistry*. 2020. V. 873. Art. N 114435 (9p).

59. **Сафронова, Е.Ю.** Влияние ультразвуковой обработки растворов полимера Nafion® на свойства мембран, получаемых методом отливки / Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. № 1. С. 10-17.

60. Porozhnyu, M.V. Physicochemical and electrochemical characterization of Nafion-type membranes with embedded silica nanoparticles: Effect of functionalization / M.V. Porozhnyu, S.A. Shkirskaia, D.Yu. Butylskii, V.V. Dotsenko, **E.Yu. Safronova**, A.B. Yaroslavtsev, S. Deabate, P. Huguet, V.V. Nikonenko // *Electrochimica acta*. 2021. V. 370. Art. N 137689 (13 p.).

61. Паршина, А.В. Потенциометрическая мультисенсорная система на основе мембран МФ-4СК и поверхностно модифицированных оксидов для анализа препаратов никотиновой кислоты / А.В. Паршина, Г.З. Хабтемариам, Т.С. Колганова, **Е.Ю. Сафронова**, О.В. Бобрешова // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. № 3. С. 175-184.

62. **Safronova, E.Yu.** The effect of ultrasonication of polymer solutions on the performance of hybrid perfluorinated sulfonic acid membranes with SiO<sub>2</sub> nanoparticles / E.Yu. Safronova, P.A. Yurova, A.M. Ashrafi, A.V. Chernyak, A.V. Khoroshilov, A.B. Yaroslavtsev // *Reactive and functional polymers*. 2021. V. 165. Art. N 104959 (11 p.).

63. **Сафронова, Е.Ю.** О влиянии растворителя и предварительной ультразвуковой обработки на свойства мембран Nafion®, полученных методом отливки / Е.Ю. Сафронова, Д.Ю. Воропаева, С.А. Новикова, А.Б. Ярославцев // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 1. С. 47-56.

64. Паршина, А.В. Перфторсульфокатионообменные мембраны с функционализированными углеродными нанотрубками в потенциометрических сенсорах для анализа фармацевтических препаратов никотиновой кислоты / А.В. Паршина, **Е.Ю. Сафронова**, Т.С. Колганова, Г.З. Хабтемариам, О.В. Бобрешова // *Журнал аналитической химии*. 2022. Т. 77. № 2. С. 176-184.

65. **Safronova, E.Yu.** Effect of ultrasonic treatment of Nafion® solution on the performance of fuel cells / E.Yu. Safronova, O.V. Korchagin, V.A. Bogdanovskaya, A.B. Yaroslavtsev // *Mendeleev communications*. 2022. V. 32. P. 224-275.

66. Паршина, А.В. Мембраны МФ-4СК, модифицированные карбоксилированными углеродными нанотрубками, для потенциометрического определения аланина, валина и фенилаланина в щелочных растворах / А.В. Паршина, **Е.Ю. Сафронова**, Т.С. Колганова, В.А. Кулешова, О.В. Бобрешова // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 4. С. 245-253.

67. **Сафронова, Е.Ю.** Химическая стабильность гибридных материалов на основе мембраны Nafion® и гидратированных оксидов / Е.Ю. Сафронова, О.В. Корчагин, В.А. Богдановская, А.Б. Ярославцев // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 6. С. 470-479.

68. Parshina, A. Multisensory systems based on perfluorosulfonic acid membranes modified with functionalized CNTs for determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in pharmaceuticals / A. Parshina, A. Yelnikova, **E. Safronova**, T. Kolganova, V. Kuleshova, O. Bobreshova, A. Yaroslavtsev // *Membranes (Basel)*. 2022. V. 12. Art. N 1091 (20 p).

## Патенты

1. Пат. 134655 РФ. Потенциометрический перекрестно чувствительный к катионам и анионам ПД-сенсор на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, **Е.Ю. Сафронова**, К.Ю. Янкина, Т.С. Титова, А.Б. Ярославцев; заявитель и патентообладатель Воронеж, гос. ун-т. - № 2013112405; заявл. 19.03.13; опубл. 16.04.13, Бюл. № 19. - 2 с.

2. Пат. 160133 РФ. Твердополимерный топливный элемент / Стенина И.А., Левченко А.В., **Сафронова Е.Ю.**, Ильин А.Б., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б.; заявитель и патентообладатель ИОНХ РАН - № 2015142871; заявл. 08.10.15; опубл. 10.03.16, Бюл. № 7. - 2 с.

3. Пат. 2615601 РФ. Способ определения удельной электропроводности ионпроводящих материалов / **Е.Ю. Сафронова**, Д.В. Голубенко, А.К. Осипов, А.Б. Ярославцев; заявитель и патентообладатель ИОНХ РАН - № 2016111150; заявл. 25.03.16; опубл. 05.04.17, Бюл. № 10. - 11 с.

4. Пат. 206250 РФ. Устройство для потенциометрического Определения никотиновой кислоты в фармацевтических препаратах / А.В. Паршина, **Е.Ю. Сафронова**, Т.С. Колганова, Г.З. Хабтемариам, О.В. Бобрешова, А.Б. Ярославцев; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т - № 2021105720; заявл. 04.03.20; опубл. 02.09.21, Бюл. № 25. - 16 с.

## Список сокращений:

ГО	гидротермальная обработка	ГПК	гетерополикислота
ДМА	<i>N,N</i> -диметилацетамид	ДМФА	<i>N,N</i> -диметилформамид
ИОЕ	ионообменная емкость	МЭБ	мембранно-электродный блок
ПД	потенциал Доннана	ПФД	1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецил
ПФСП	перфторсульфополимер	ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия	ТЭ	топливный элемент
УЗ	ультразвук	УНТ	углеродные нанотрубки
ЭМ	эквивалентная масса		
R1	3-аминопропил	R2	3-(2-имидазолин-1-ил)пропил