

На правах рукописи



ПОНОМАРЬ МАРИЯ АЛЕКСЕЕВНА

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ИОНООБМЕННЫХ
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ИХ
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар – 2026

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

Научный руководитель:

Никоненко Виктор Васильевич

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты:

Сафронова Екатерина Юрьевна

доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионики функциональных материалов ФГБН ИИИТ общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Павлец Ангелина Сергеевна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Наноматериалы для электрохимической энергетики» ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Защита диссертации состоится «23» декабря 2026 г. в 10:30 на заседании диссертационного совета 24.2.320.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <https://vak.gisnauka.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «___» октября 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент

С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Области применения ионообменных мембран (ИОМ) постоянно расширяются, а экономическая и экологическая эффективность процессов с их использованием возрастает. Согласно данным ряда аналитических компаний, прогнозируется устойчивый рост рынка ИОМ, обусловленный глобальными тенденциями внедрения новых экологических норм, перехода к зеленой энергетике и к развитию производств с замкнутыми технологическими циклами. Это создаёт долгосрочную потребность в технологиях водоочистки и преобразования энергии, в которых ИОМ являются критически важным компонентом. Важнейшим представителем фторсодержащих ИОМ являются перфторированные сульфокислотные мембраны Nafion[®], успешно применяемые во многих мембранных процессах. Их высокая проводимость и селективность, механическая прочность, а также химическая стойкость в агрессивных средах обусловили использование Nafion[®] в качестве эталона при разработке новых мембранных материалов. Вместе с тем стремление к совершенствованию, повышению эффективности и удешевлению ИОМ, а также опасения по поводу негативного экологического влияния процессов синтеза и утилизации перфторированных полимеров создают потребность в разработке новых менее дорогих мембран с лучшими свойствами и меньшими экологическими рисками. Это подтверждается как ростом числа научных публикаций, посвященных синтезу новых ИОМ, так и расширением и обновлением ассортимента ключевых производителей мембран. Успешное решение этой прикладной задачи сдерживается недостаточным пониманием фундаментальной связи между химическим составом, структурной организацией и транспортными свойствами ионообменных мембран.

Степень разработанности темы.

Фундаментальные работы T.D. Gierke, W.G. Grot, K.A. Mauritz, G. Gebel и K.D. Kreuer заложили основу представлений о микроструктуре мембран на основе перфторированных сульфокислотных полимеров (ПФСП). Установлено, что их самоорганизация приводит к формированию наноразмерной системы кластеров и каналов, определяющей ион-проводящие свойства мембран, тогда как степень кристалличности полимера влияет на механические характеристики. В России значительный вклад в изучение транспортных и структурных свойств перфторированных ионообменных мембран внесли Н.П. Березина, А.Б. Ярославцев, Н.А. Кононенко, Е.Ю. Сафронова и другие исследователи.

Структура таких мембран существенно зависит от условий их получения и химического состава исходного полимера. В настоящее время коммерчески доступны материалы на основе ПФСП с различной длиной боковой цепи и эквивалентной массой. Отмечается, что ПФСП мембраны с короткой боковой цепью (например, Aquivion[®]) рассматриваются как перспективная альтернатива классическим мембранам Nafion[®]. Так, J. Li, K.D. Kreuer, А.Б. Ярославцев, С.М. Морозова и др. установили, что такие мембраны имеют более высокую проводимость, однако их система кластеров и каналов менее развита и упорядочена по сравнению с мембранами, содержащими длинные боковые цепи. При этом влияние условий изготовления мембран с короткими боковыми цепями на их свойства остается недостаточно изученным.

Для обеспечения более высокой эффективности электрохимических систем в последнее время разрабатываются все более тонкие гомогенные ПФСП мембраны. Однако по данным A. Kusoglu, A.Z. Weber, M. Vinothkannan и других авторов уменьшение толщины мембран, наряду со снижением их стоимости и сопротивления, может приводить к снижению селективности и механической стабильности. Для преодоления этих ограничений, а также для уменьшения расхода дорогостоящих ПФСП разрабатываются специальные армированные композиты. M. Wessling, J. Saleem, U. Dalal, B. Wu и другие авторы подчеркивают, что при корректном подборе состава и структуры армирующего материала возможно получение тонких и прочных композитных мембран, не уступающих коммерческим образцам по проводимости и селективности. Альтернативным подходом к созданию прочных тонких мембран является изготовление порозаполненных (pore-filling) мембран (ПЗМ), которые могут быть получены на основе трековых мембран (ТМ) с прямыми цилиндрическими порами. А.Б. Ярославцев, R. Gloukhovski и соавторы показали, что такие материалы характеризуются более низким сопротивлением по сравнению с традиционными ИОМ. Данный подход является перспективным путем получения новых эффективных мембран.

В связи с негативным воздействием ПФСП на окружающую среду, современные исследования многих ученых сосредоточены на снижении степени фторирования используемых полимеров. В качестве альтернативных вариантов рассматривается разработка ИОМ на основе сополимеров поливинилиденфторида (ПВДФ). Например, K. Li и Y. Gao отмечают, что такие мембраны дешевле, а их свойства легче варьировать при изготовлении. Переход к частично фторированным материалам может позволить сохранить химическую

и механическую стабильность при одновременном снижении экологической нагрузки.

Целью работы является комплексное исследование физико-химических и транспортных свойств ряда экспериментальных и коммерческих ионообменных мембран на основе фторсодержащих полимеров для изучения связи «состав-структура-свойства».

Задачи исследования:

1. Провести сравнительный анализ структуры и свойств коммерческих мембран Nafion® и экспериментальных мембран типа Aquivion® для оценки влияния длины боковой цепи на физико-химические и транспортные характеристики перфторированных сульфокислотных ионообменных мембран;

2. Исследовать влияние состава и структурной организации экспериментальных ионообменных мембран на основе привитых сополимеров ПВДФ на их физико-химические и транспортные свойства;

3. Провести сравнительный анализ свойств экспериментальной мембраны с армирующими нитями из ПВДФ с коммерческими аналогами с целью установления влияния армирующей подложки на свойства перфторированных сульфокислотных ионообменных мембран;

4. Получить и исследовать композитные порозаполненные ионообменные мембраны на основе трековых подложек и перфторированного сульфокислотного полимера.

Научная новизна.

Впервые установлено, что для мембран типа Aquivion® в растворах NaCl характерно поведение, необычное с точки зрения известного компромисса «селективность – проводимость»: с ростом концентрации внешнего раствора (0.5-1.5 М) наблюдается одновременное увеличение удельной электропроводности мембраны и ее селективности в отношении переноса противоиона. Показано, что выявленный эффект может быть обусловлен отличающейся от Nafion® структурной перестройкой мембран типа Aquivion® в концентрированных растворах. Вследствие наличия более коротких боковых цепей снижение влагосодержания в мембранах Aquivion® может вызвать слияние соседних ионных кластеров. Этот эффект, сопровождаемый сужением межкластерных проводящих каналов, приводит к антибатному изменению эффективных коэффициентов диффузии противоиона и коиона в гелевой фазе мембраны.

Впервые показано, что мембраны на основе сополимера поливинилиденфторида и 3-сульфопропилакрилата формируют бипористую

структуру, включающую макропоры, которые обеспечивают высокую ионную проводимость, и систему узких межкластерных каналов, определяющих селективность ионного транспорта. Установлено, что введение 1Н,1Н,2Н-перфтор-1-гексена в состав РМ-SPA-2 приводит к высокой степени сшивки и образованию закрытых пор, существенно ограничивающих ионный транспорт.

Установлено, что армирование перфторированных сульфокислотных мембран нановолокнами, полученными методом электропрядения, позволяет получать тонкие композитные мембраны, сочетающие высокую механическую прочность с улучшенными транспортными характеристиками (сопротивление, селективность).

Впервые методом фильтрации под давлением получены порозаполненные ионообменные мембраны на основе трековых мембран с низким содержанием фторсодержащего полимера. Показано, что, несмотря на невысокую удельную электропроводность, обусловленную низкой пористостью подложки, такие мембраны характеризуются низким сопротивлением, высокой селективностью и высоким предельным током.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в развитии фундаментальных представлений о связи состава и структуры перфторированных сульфокислотных мембран с их транспортными свойствами.

Получены теоретические и экспериментальные результаты, доказывающие, что морфология мембран типа Aquivion® претерпевает изменения в концентрированных растворах электролита из-за снижения влагосодержания и сжатия матрицы мембраны, что является причиной отклонения поведения таких мембран от классического компромисса между селективностью и электропроводностью.

Разработана и апробирована эффективная методика получения тонких (менее 30 мкм) порозаполненных мембран на основе трековых подложек методом фильтрации под давлением, обеспечивающая заполнение пор полимером и формирование селективного слоя. Полученные мембраны демонстрируют низкое сопротивление и высокую селективность.

Продemonстрирована перспективность использования нановолоконных материалов из ПВДФ для создания армированных ионообменных мембран. Мембрана PF-ES, изготовленная на основе ПФСП с армирующими нитями, полученными методом электропрядения из ПВДФ, сочетает высокую механическую прочность (в 2.5 раза выше, чем у Nafion® NRE 211) с низким электрическим сопротивлением (0.4 Ом см² в 0.5 М растворе NaCl), близким к

сопротивлению мембраны Nafion[®] NRE 211 той же толщины, не содержащей армирующей ткани (0.3 Ом см²). Установлено, что нановолоконная подложка обеспечивает высокую адгезию и отсутствие дефектных мезопор на границе фаз, что способствует сохранению высокой селективности ИОМ.

Показана эффективность мембраны PF-ES при электродиализной обработке растворов, содержащих многозарядные ионы Cr³⁺. Установлено, что ее применение позволяет снизить энергозатраты на деминерализацию хромсодержащего раствора практически в 1.5 раза по сравнению с коммерческой армированной мембраной Nafion[®] N438.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методологической основой диссертационного исследования послужили современные теоретические представления о закономерностях переноса ионов в системах с ионообменными мембранами; научные результаты российских и зарубежных исследователей в области экспериментального исследования структурных, физико-химических, транспортных и электрохимических характеристик ионообменных мембран. В основе экспериментальной части диссертационного исследования лежат классические методы характеристики ионообменных мембран, а также подходы к их синтезу и модификации, разработанные в современных исследованиях в данной области.

Положения, выносимые на защиту:

1. Предполагаемая структурная перестройка мембран типа Aquivion[®], выражающаяся в сопряжённом увеличении размера ионных кластеров и сужении межкластерных каналов, объясняет одновременное увеличение удельной электропроводности и селективности в диапазоне концентраций NaCl 0.5–1.5 М.

2. Сополимеризация поливинилиденфторида с 3-сульфопропилакрилатом позволяет получить катионообменные мембраны с бипористой структурой. Открытые макропоры обеспечивают высокую ионную проводимость между отдельными макро-фрагментами мембраны, тогда как система узких наноканалов определяет селективность ионного переноса внутри этих фрагментов.

3. Армирование перфторированных сульфокислотных мембран нановолокнами, изготовленными методом электропрядения, приводит к получению тонких композитных мембран, сочетающих высокую механическую прочность с улучшенными транспортными характеристиками.

4. Заполнение пор трековых мембран, используемых в качестве подложек, дисперсией ПФСП методом фильтрации под давлением обеспечивает формирование ионообменных мембран с пониженным содержанием

фторсодержащего полимера, низким сопротивлением и высокой селективностью.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных источников по теме диссертационного исследования; выполнении основной части экспериментальных работ по определению приводимых в диссертации физико-химических, транспортных и электрохимических свойств коммерческих и экспериментальных ионообменных мембран, а также в обработке, анализе и обобщении результатов. Разработка ионообменных мембран, полученных методом заполнения пор, проводилась совместно с канд. хим. наук В.В. Сарапуловой. Постановка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, формулирование выводов осуществлялись совместно с научным руководителем профессором, доктором химических наук В.В. Никоненко. Основные публикации по теме диссертации подготовлены в соавторстве.

Степень достоверности результатов проведённых исследований. Достоверность результатов, научных положений и выводов работы обеспечивается использованием современных экспериментальных методов и теоретических подходов. Полученные в работе результаты согласуются с независимыми литературными данными, опубликованными в рецензируемых научных изданиях.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2024, 2025, 2026); Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023» (Москва, Россия, 2023); Конференция с международным участием «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, Россия, 2026).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ, 6 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы. Материал работы изложен на 164 страницах машинописного текста, включая 46 рисунков, 15 таблиц и список литературы из 231 наименования.

Плановый характер работы. Исследования по теме диссертации были поддержаны Российским научным фондом (проект № 23-79-01261) и Министерством науки и высшего образования РФ (проект № FZEN-2024-0002).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, а также представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Первая глава посвящена анализу современной научной литературы в области перфторированных ионообменных мембран. Рассмотрены основные направления исследований и тенденции развития мембранных материалов. Отдельное внимание уделено областям применения ПФСП мембран. Проведен анализ работ, описывающих связь «структура-свойства» ПФСП мембран, а также рассмотрены модельные подходы к описанию их транспортных характеристик. Литературный обзор позволил выявить пробелы в современном понимании влияния химической структуры ПФСП мембран на их ключевые характеристики, определяющие эффективность электрохимических процессов. Кроме того, остаются недостаточно изученными вопросы получения армированных ПФСП мембран, свойства которых не уступали бы неармированным гомогенным мембранам. На основе проведенного анализа литературы обоснованы актуальность, цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлены объекты исследования и подробно описаны методики экспериментов, проводимых в рамках диссертационной работы. Описаны схемы экспериментальных установок по измерению диффузионной проницаемости, электропроводности, вольтамперных и массообменных характеристик, а также визуализации электроконвективных структур в растворе у поверхности ионообменной мембраны. Изложены методики по определению основных структурных и физико-химических свойств мембран.

В работе последовательно рассмотрены три подхода к управлению транспортными свойствами фторсодержащих ионообменных мембран, основанные на изменении (1) химического строения полимера, (2) химического состава полимера и (3) архитектуры композитного материала. Это позволило выявить общие закономерности влияния состава и структуры мембран на их транспортные характеристики. Для этого исследованы новые экспериментальные ионообменные мембраны, описан способ их изготовления. Перфторированные ионообменные мембраны AQ-1, AQ-2, AQ-3, AQ-4 с различной степенью отжига были разработаны канд. хим. наук С.М. Морозовой (Московский физико-технический институт, Россия) в сотрудничестве с компанией «ИнЭнерджи» (Россия) на основе полимера типа Aquivion® с короткими боковыми цепями и предоставлены для исследования. Мембраны на основе поливинилиденфторида (PM-SPA-1, PM-SPA-2) получены проф.

V. Kulshrestha (Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, Индия) при сополимеризации с 3-сульфопропилакрилатом (СПА) и 1Н, 1Н, 2Н-перфтор-1-гексеном (ПФГ). В качестве армированного композита исследовали мембрану PF-ES, изготовленную канд. хим. наук Е.С. Коржовой в сотрудничестве с ООО «Краснодарский компрессорный завод» (Россия) на основе изотропной подложки из ПВДФ, заполненной сульфированным политетрафторэтиленом. Порозаполненные мембраны были получены на основе трековых мембран из полиэтилентерефталата с использованием перфторированного сульфокислотного полимера. Образцы трековых мембран предоставлены д-р. хим. наук, профессором П.Ю. Апелем (Объединенный институт ядерных исследований, Россия).

Все исследуемые мембраны содержат фиксированные сульфогруппы. В качестве референсных материалов использовались коммерческие ионообменные мембраны Nafion[®] 117, Nafion[®] NRE 211, Nafion[®] N438 (The Chemours Company, США), Fujifilm CEM Type 1 (Fujifilm, Япония), CJMC-4 (Hefei Chemjoy Polymer Materials, Китай), МФ-4СК (Пластполимер, Россия).

Третья глава посвящена исследованию ПФСП мембран с короткими боковыми цепями, а также интерпретации полученных экспериментальных данных. Метод получения мембран включает стадию отжига. Показано (табл. 1), что с увеличением степени отжига влагосодержание мембран типа Aquivion[®] снижается. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) установлено, что размер пор исследуемых мембран¹ составляет 3-5 нм, что сопоставимо с мембраной Nafion[®] 117, ранее исследованной T.D. Gierke и соавторами². Установлено, что обменная емкость мембран типа Aquivion[®] (*Q*) выше, чем у мембран Nafion[®], при этом отжиг не приводит к потере доступных функциональных групп. Сопротивление единицы поверхности исследованных образцов на порядок ниже, чем у коммерческой Nafion[®] 117, что связано, главным образом, с меньшей толщиной, и сопоставимо с сопротивлением Nafion[®] NRE 211 (табл. 3). Предполагаемая структурная модель ПФСП мембран с короткими боковыми цепями представлена на рис. 1. Показано, что сокращение длины боковых цепей в мембранах типа Aquivion[®] приводит к уменьшению доли гидрофобного материала в составе мембраны по сравнению с Nafion[®], что согласуется с более высокой обменной емкостью (табл. 1).

¹Измерения и оценка размеров пор выполнены д-р. хим. наук Д.А. Ивановым на дифрактометре Xeuss 3.0 (Xenocs, Франция).

²T. D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson // J. Polym. Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19(11). P. 1687-1704.

Таблица 1 – Основные характеристики исследуемых мембран

Мембрана	Отжиг	Толщина, мкм	Размер пор, нм	Q , ммоль / г сух. мб.	Влагосодержание, г H ₂ O / г сух. мб.	Сопротивление, Ω см ²
AQ-1	-	14±4	3.9	1.69±0.15	0.33	0.14±0.03
AQ-2	140°C, 3 ч	14±2	4.2	1.76±0.14	0.31	0.15±0.01
AQ-3	150°C, 3 ч	13±3	5.1	1.83±0.16	0.32	0.15±0.01
AQ-4	150°C, 8 ч	12±2	5.0	1.68±0.10	0.25	0.15±0.02
Nafion [®] 117	-	186±3	5.5	1.23±0.07	0.27	1.90±0.15

Согласно данным МУРР, среднее расстояние между двумя соседними кластерами в обоих типах мембран является близким (табл. 1). При этом укороченные боковые цепи в Aquivion[®] ограничивают подвижность функциональных групп. Это должно привести к уменьшению длины каналов, соединяющих два соседних кластера и формированию менее разветвлённой, но более компактной и упорядоченной системы пор и каналов.

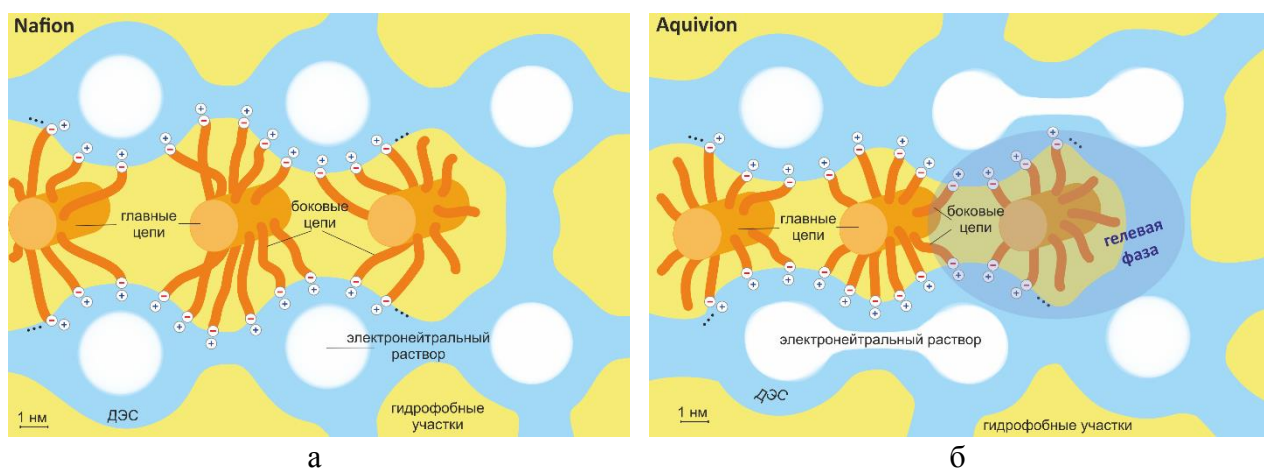


Рисунок 1 – Схематическое изображение кластерно-канальной структуры мембран типа Nafion[®] (а) и Aquivion[®] (б)

Установлено, что с ростом концентрации внешнего раствора как электропроводность, так и селективность переноса противоионов увеличиваются в мембранах типа Aquivion[®] (рис. 2). Селективность исследуемых мембран оценивали с помощью чисел переноса противоионов, рассчитанных по формуле:

$$t_+^* = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{P^* F^2 C}{2 R_g T \kappa^*}}, \quad t_A^* = 1 - t_+^*, \quad (1)$$

где t_+^* и t_A^* - число переноса противоиона и коиона в мембране, соответственно; P^* - дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости; F – постоянная Фарадея; C – равновесная концентрация электролита; R_g –

универсальная газовая постоянная, T – температура, κ^* – удельная электропроводность.

В то же время для мембран Nafion® 117 и Nafion® NRE 211, как и для большинства других ИОМ, наблюдается известный компромисс между этими двумя параметрами. Такое поведение мембран типа Aquivion® представляет интерес с точки зрения поиска путей преодоления компромисса между проводимостью и селективностью и открывает новые возможности для разработки высокоэффективных мембранных материалов.

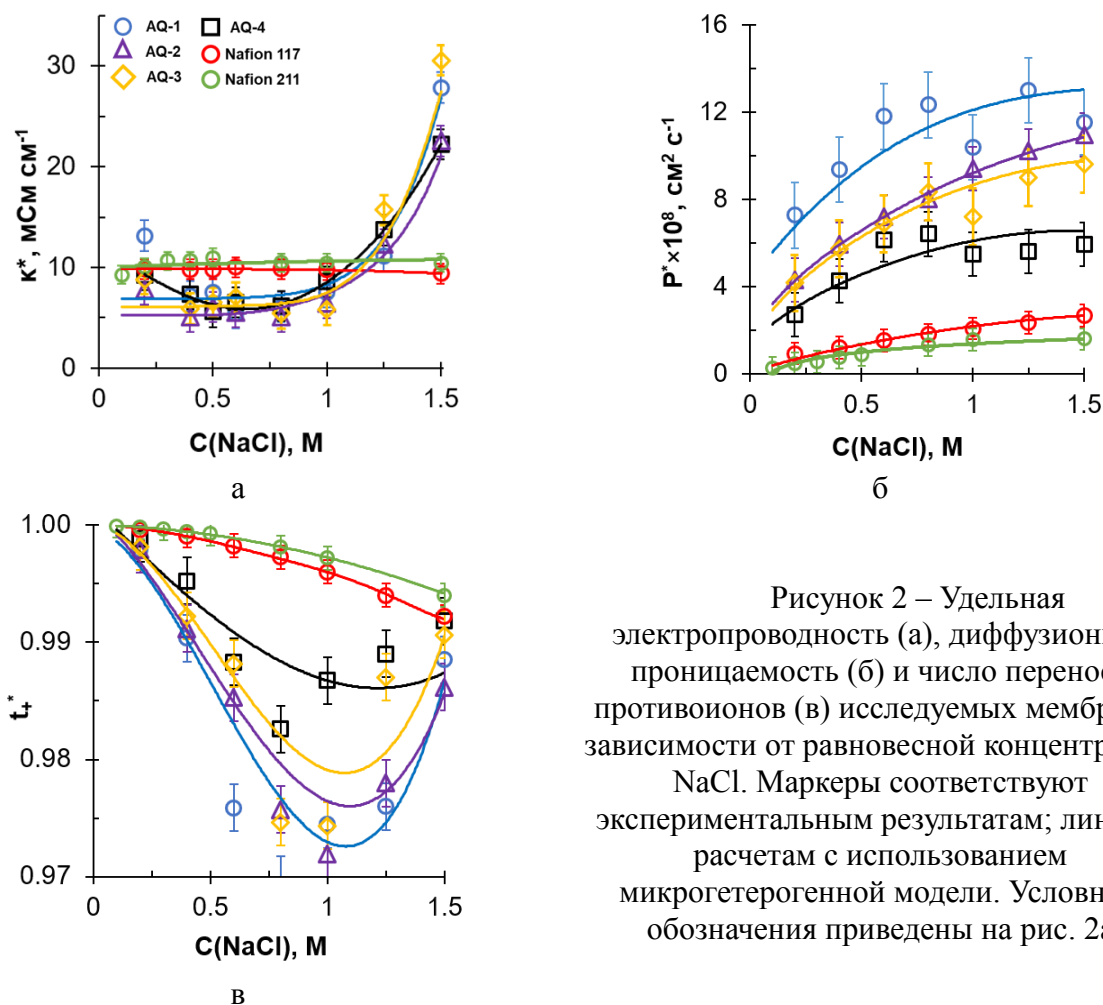


Рисунок 2 – Удельная электропроводность (а), диффузионная проницаемость (б) и число переноса противоионов (в) исследуемых мембран в зависимости от равновесной концентрации NaCl. Маркеры соответствуют экспериментальным результатам; линии – расчетам с использованием микрогетерогенной модели. Условные обозначения приведены на рис. 2а

Обработка экспериментальных данных с использованием математической модели (сплошные линии на рис. 2), разработанной канд. хим. наук А.Э. Козмаем и А.Г. Кислым на основе микрогетерогенной модели, показала, что для того, чтобы добиться согласования между расчетными и экспериментальными значениями κ^* , P^* и t_+ необходимо принять, что коэффициенты диффузии противоионов в гелевой фазе мембраны ($\bar{D}_+$) возрастают с ростом концентрации внешнего раствора. Для мембраны Nafion® 117, напротив, наблюдается снижение $\bar{D}_+$ при увеличении концентрации, что связано с сужением и удлинением

межкластерных каналов вследствие уменьшения влагосодержания. Для мембран типа Aquivion® также происходит снижение влагосодержания; однако предполагается, что сжатие матрицы мембраны с увеличением концентрации внешнего раствора может привести к слиянию двух соседних кластеров (например, 2 и 3 на рис. 3), что устраняет один узкий межкластерный канал и сокращает траекторию движения катионов. В то же время, сжатие матрицы приводит к сужению части межкластерных каналов, часть из которых становится практически непроницаемой для коионов (рис. 3).

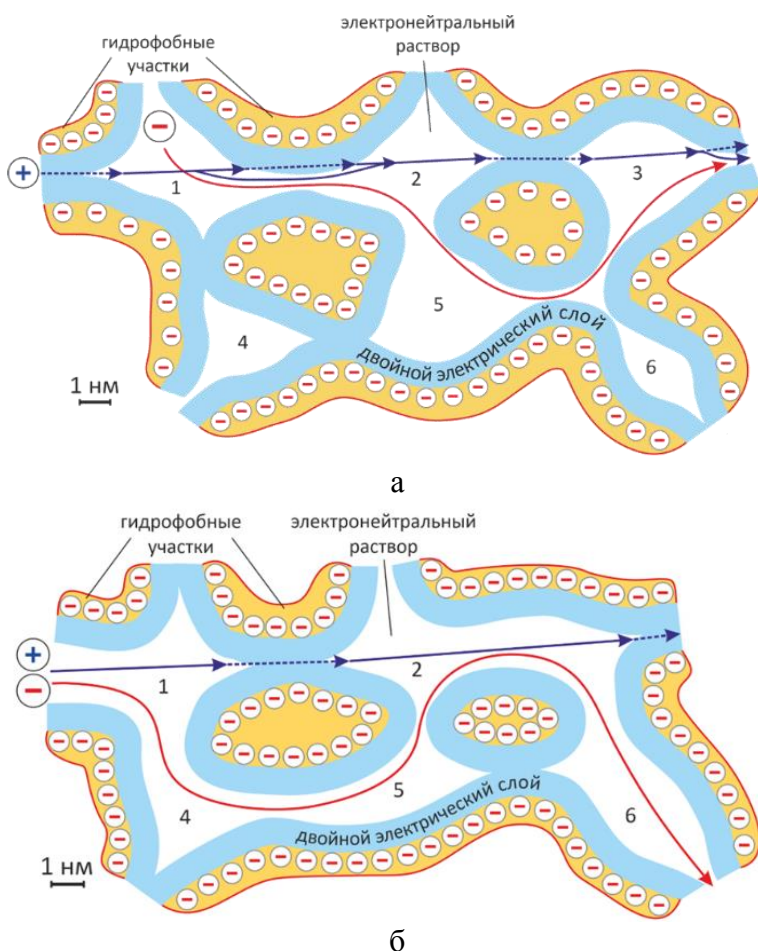


Рисунок 3 – Схематическое представление структурных изменений, происходящих в мембране Aquivion при изменении концентрации внешнего раствора от более низкого (а) до более высокого (б) значения

В результате извилистость траектории миграции коионов увеличивается, что снижает эффективный коэффициент диффузии этих ионов в мембране. По-видимому, более низкая концентрация фиксированных ионов в Nafion® не способствует слиянию кластеров. Показано, что все исследуемые мембраны демонстрируют более высокий экспериментальный предельный ток по сравнению с коммерческими мембранами Nafion®. При этом минимальная скорость реакции генерации H^+/OH^- ионов наблюдается в случае мембраны AQ-2.

Полученные результаты показывают, что самопроизвольный процесс формирования морфологии мембраны зависит от способа получения мембраны и ее состава. Это необходимо учитывать при разработке ионообменных мембран и изучении фундаментальной связи «состав – структура – свойства», что позволит формулировать подходы к преодолению ограничений коммерческих мембран.

В четвертой главе представлены и интерпретированы результаты характеристики мембран на основе поливинилиденфторида, полученных при сополимеризации с СПА и ПФГ. Анализ изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4), показал, что исследуемые образцы обладают развитой пористой структурой. Мембрана РМ-SPA-1 обладает диаметром пор на поверхности в диапазоне 56-138 нм. Подобная морфология поверхности качественно близка к структуре известных трековых мембран.

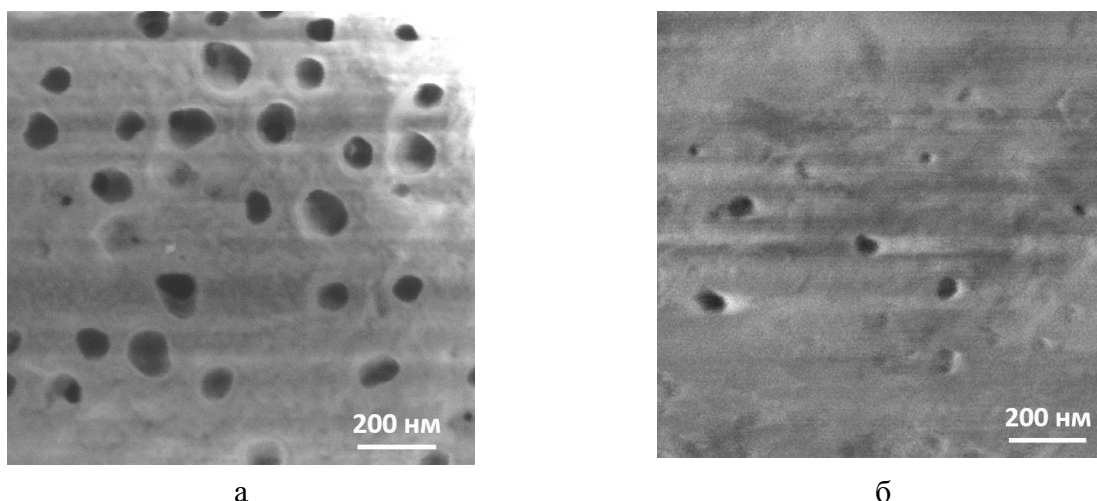


Рисунок 4 – Изображения поверхности РМ-SPA-1 (а) и РМ-SPA-2 (б), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа¹

Сравнение физико-химических свойств (табл. 1 и 2) показывает, что РМ-SPA-1 характеризуется высоким влагосодержанием при низкой обменной емкости. В то же время РМ-SPA-2, имеющая низкую обменную емкость, отличается также низким влагосодержанием и чрезвычайно высоким сопротивлением. По-видимому, введение ПФГ в РМ-SPA-2 приводит к высокой степени сшивки и образованию закрытых пор, недоступных для транспорта ионов.

Таблица 2 – Основные характеристики исследуемых мембран

Мембрана	d, мкм	Размер пор, нм	Q , ммоль / г сух. мб.	Влагосодержание, г H ₂ O / г сух. мб.	Сопротивление, Ω см ²
PM-SPA-1	33±1	56-138	0.18±0.02	0.35	0.90±0.05
PM-SPA-2	88±1	20-58	0.09±0.02	0.08	571±3
² TM #811	10±1	50	0.067±0.003	0.053	0.3
CJMC-4	132±1	-	2.07±0.05	0.47	2.1±0.1

¹Результаты получены канд. хим. наук А.В. Марясевской (МГУ имени М.В. Ломоносова).

²V. V. Sarapulova, E. L. Pasechnaya, V. D. Titorova et al. // Membr. Membr. Tech. 2020. V. 2(5). P. 332-350.

Для PM-SPA-1 наблюдается линейный рост электропроводности с увеличением концентрации внешнего раствора, что повторяет поведение трековой мембраны ТМ #811 (рис. 5а). Согласно микрогетерогенной модели, линейная зависимость электропроводности от концентрации указывает на преобладающий вклад межгелевого электронеutralного раствора, заполняющего протяженные открытые макропоры в объеме мембраны. В отличие от ТМ #811, для которой экстраполяция зависимости κ^* – c проходит через начало координат, для PM-SPA-1 наблюдается пересечение вертикальной оси при положительном значении κ^* .

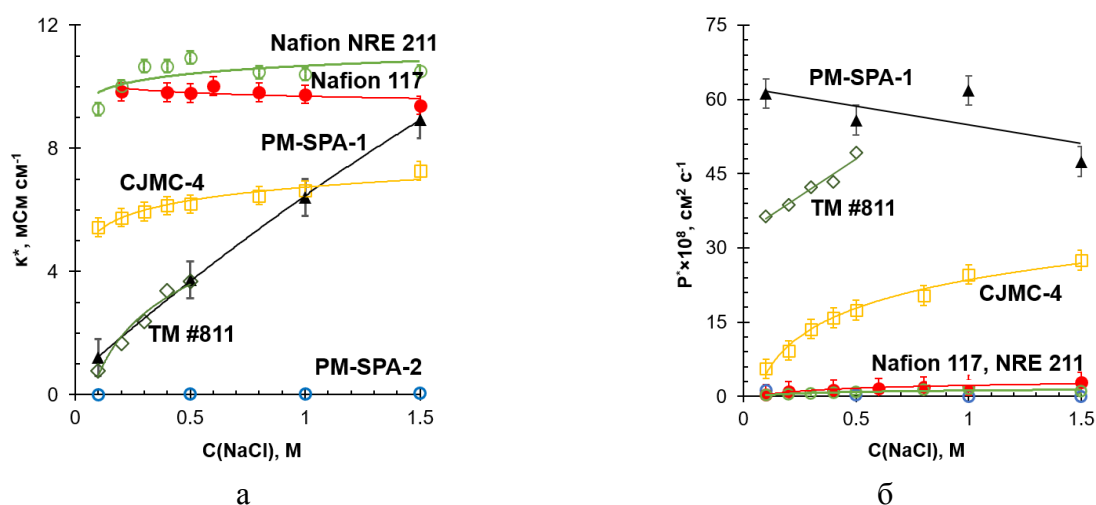


Рисунок 5 – Зависимости удельной электропроводности (а) и дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости (б) исследуемых мембран от концентрации NaCl

Это свидетельствует о наличии дополнительного вклада микропористой структуры, обладающей ненулевой проводимостью при любой концентрации внешнего раствора. Увеличение концентрации внешнего раствора обычно приводит к росту диффузионной проницаемости ИОМ (P^*), что наблюдается для всех исследованных мембран, за исключением PM-SPA-1 (рис. 5б). Снижение влагосодержания при увеличении концентрации внешнего раствора приводит к уменьшению радиуса межкластерных каналов, что, по-видимому, обуславливает снижение коэффициента диффузии ионов в мембране PM-SPA-1. Вольтамперные характеристики данной мембраны также демонстрируют качественное сходство с поведением трековой мембраны ТМ #811 (рис. 6).

Анализ экспериментальных образцов на основе ПВДФ показывает, что их практическое применение ограничено по сравнению с традиционными ИОМ. В то же время сформированная бипористая структура представляет интерес с точки зрения управления ионным транспортом: крупные поры обеспечивают быстрый перенос ионов между кластерами, тогда как узкие каналы в микропорах

регулируют селективность мембраны. Оптимизация соотношения макро- и микропор потенциально может позволить получить эффективные мембраны, преимуществом которых будет относительно низкая себестоимость и меньшее техногенное воздействие на окружающую среду по сравнению с мембранами на основе ПФСП.

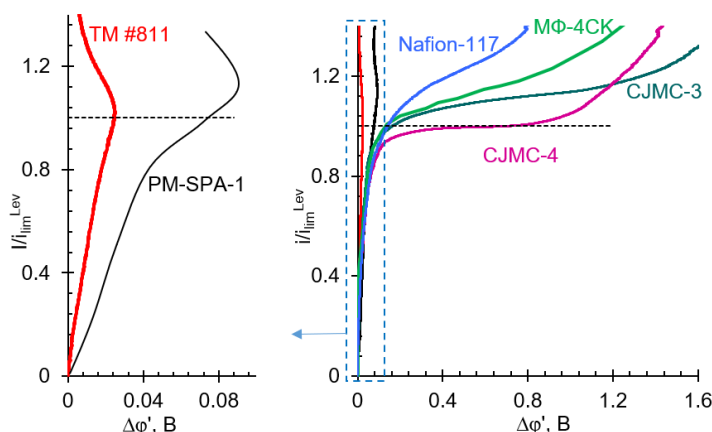


Рисунок 6 – Вольтамперные характеристики образца PM-SPA-1 и коммерческих ионообменных мембран. Черная пунктирная линия соответствует i_{lim}^{Lev}

Пятая глава посвящена исследованию ПФСП мембран, армированных нановолокнами из ПВДФ для обеспечения механической прочности (мембрана PF-ES), а также порозаполненных мембран, изготовленных на основе анизотропных подложек (трековых мембран из полиэтилентерефталата) и сульфированного политетрафторэтилена (ЛФ-4СК). Ключевым вопросом при создании армированного композита является степень заполнения подложки ион-проводящим полимером, его распределение в объеме мембраны и адгезия к армирующим волокнам. Показано (рис. 7а), что в мембране PF-ES нановолокна формируют хаотичную пространственную структуру; при этом наблюдается равномерное распределение проводящего иономера и высокая степень заполнения пространства между волокнами. Предполагается, что это обусловлено малым диаметром (порядка 150 нм) волокон. Для сравнения, в мембране Fujifilm CEM Type 1 (рис. 7б) средний диаметр армирующих нитей составляет около 15 мкм. При этом на границах нить/ионообменный материал заметны трещины и пустоты. Мембрана PF-ES обладает малой толщиной (27 мкм), близкой по величине к толщине Nafion® NRE 211 (30 мкм) (рис. 7г).

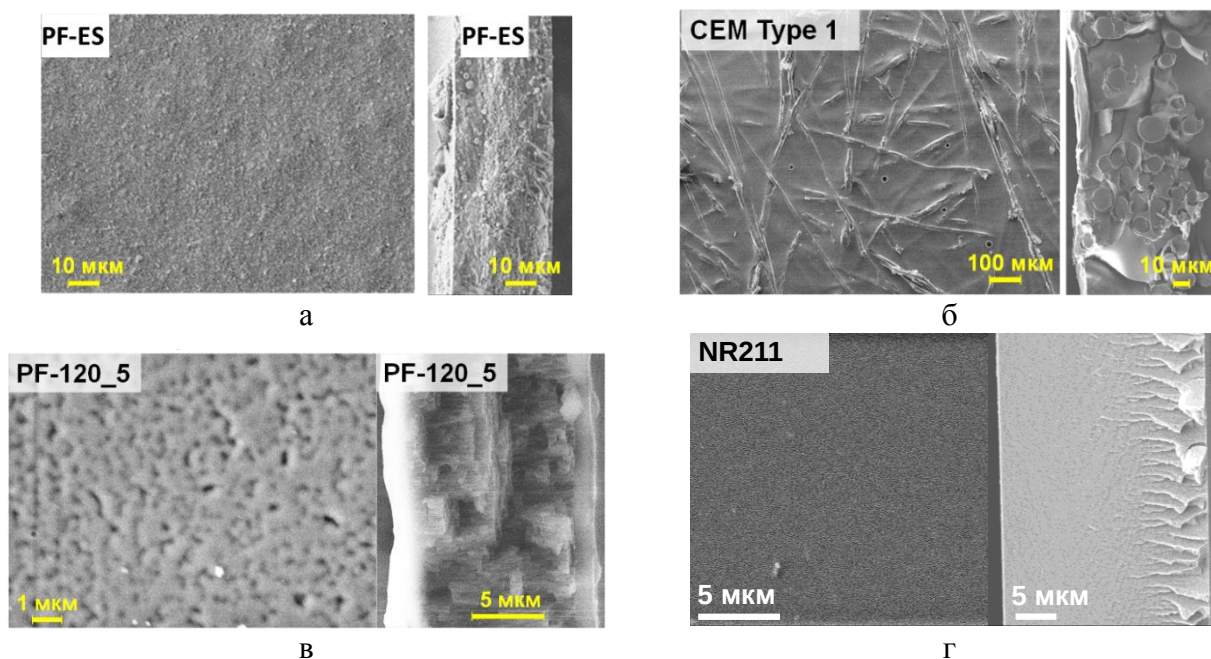


Рисунок 7 – Изображения поверхности и среза мембран, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

Предварительные исследования канд. хим. наук Сарапуловой В.В. и соавторов показали, что в качестве подложек для создания ПЗМ могут быть использованы трековые мембраны. Мембраны данного типа обладают прямыми цилиндрическими порами, ориентированными перпендикулярно поверхности и создающими прямой путь для ионов через мембрану. В работе исследованы четыре метода внедрения ион-проводящего полимера в поры подложки: выпаривание, вакуумная фильтрация, фильтрация под давлением и вымачивание.

При апробации каждого метода в процессе получения экспериментальных образцов ПЗМ варьировалась концентрация вводимой дисперсии иономера в изопропиловом спирте. На основе данных первичной характеристики образцов, полученных в разных условиях, была выбрана методика получения ПЗМ, основанная на внедрении ион-проводящего полимера ЛФ-4СК в поры трековой мембраны методом фильтрации под давлением при его концентрации в изопропиловом спирте 5 мас. %.

С использованием данной методики была получена серия ПЗМ, включая образец PF-120_5 (рис. 7в), изготовленный на основе подложки ТМ #120. Энергодисперсионный анализ показал, что на поверхности всех ПЗМ мембран доминирует фтор – ключевой элемент ион-проводящего полимера. В объеме мембраны содержание фтора ниже, однако его наличие подтверждает проникновение иономера в пористую структуру. Установлено формирование сплошного поверхностного слоя на стороне I, обращенной к раствору дисперсии иономера при изготовлении, и заполнение пор трековой подложки полимером.

Сопротивление единицы поверхности и влагосодержание мембран PF-ES и PF-120_5 (табл. 3) сопоставимы с аналогичными характеристиками коммерческой мембраны Nafion® NRE 211. Мембрана PF-ES обладает высокой обменной емкостью, тогда как для PF-120_5 эта величина ниже, что связано с низкой пористостью мембраны-подложки. Важно отметить, что прочность на разрыв (табл. 3) мембраны PF-ES в 2.5 раза превышает этот показатель для Nafion® NRE 211. По-видимому, ПВДФ подложка, полученная электропрядением, может эффективно воспринимать нагрузку и ограничивать распространение трещин.

Таблица 3 – Основные характеристики исследуемых мембран

Мембрана	d, мкм	Q , ммоль / г сух. мб.	Влагосодер- жание, г H ₂ O / г сух. мб.	Сопроти- вление, Ω см ²	f_2	Прочность на разрыв, МПа
PF-ES	27±2	1.27±0.10	0.12	0.40±0.05	0.03	¹ 40.3±2.0
PF-120_5	21±1	0.27±0.05	0.15	0.39±0.05	0.37	^{2*} 50-120
МФ-4СК	297±3	1.20±0.05	0.19	3.70±0.10	0.02	-
Fujifilm CEM Type 1	141±4	2.64±0.05	0.51	1.95±0.10	0.16	-
Nafion® N438	339±4	1.07±0.04	0.21	2.70±0.10	0.09	³ 27.5
Nafion® NRE 211	30±1	1.13±0.05	0.08	0.27±0.05	0.01	¹ 14.9±0.1

* приведен диапазон значений прочности на разрыв для ТМ подложек.

Анализ транспортных характеристик (рис. 8) позволяет заключить, что удельная электропроводность мембран PF-ES и PF-120_5 несколько ниже, чем у Nafion® NRE 211. В то же время для мембран Nafion® N438 и Fujifilm CEM Type 1 значения f_2 (доля электронейтрального раствора в мембране) и диффузионной проницаемости выше примерно в 5 раз. Это указывает на наличие в них значительного объема мезопор, образующихся на границе ионообменный материал – армирующие нити. Кажущееся значение f_2 для мембраны PF-120_5 достигает 0.37, а диффузионная проницаемость превышает значения P мембраны PF-ES примерно в 5-10 раз, что связано с неполным заполнением пор подложки ионпроводящим полимером. Тем не менее число переноса Na⁺ PF-120_5 превышает 0.97 в диапазоне концентраций 0.1-0.5 М раствора NaCl.

PF-ES и PF-120_5 демонстрируют значения экспериментального предельного тока (i_{lim}^{exp}) (рис. 9а), сопоставимые с коммерческими мембранами, а в отдельных случаях превышающие их.

¹Результаты получены совместно с канд. хим. наук Н.А. Кутенко (Кубанский государственный университет).

²V. Gumirova, I. Razumovskaya, P. Apel et al. // Membranes. 2022. V. 12. 1168.

³C.S. Yesaswi, P.R. Sreekanth // Materials Today: Proceedings. 2020. V. 27. P. 936-939.

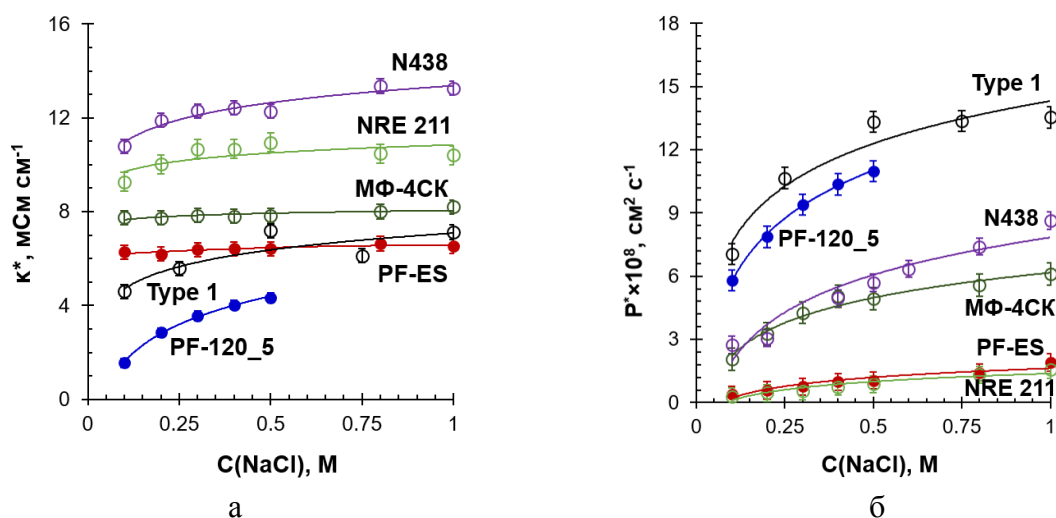


Рисунок 8 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а) и дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости (б) исследуемых мембран

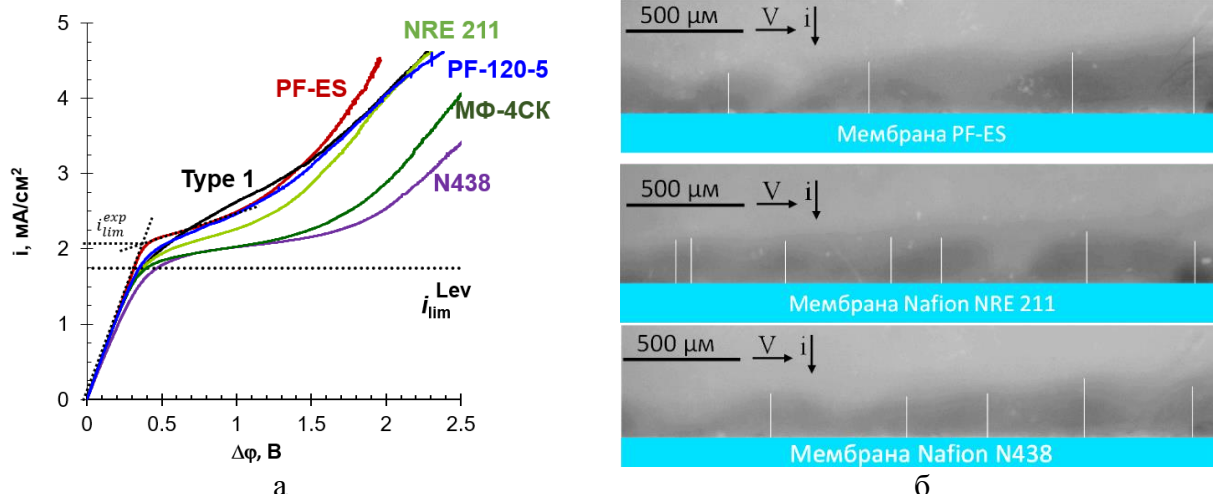


Рисунок 9 – Вольтамперные характеристики (а) исследуемых мембран в 0.02 М растворе NaCl и снимки электроконвективных вихрей¹ (б), возникающих в обедненном растворе NaCl на поверхности PF-ES, Nafion® NRE 211, Nafion® N438 при плотности тока $8.6 i_{lim}^{Lev}$

Самая низкая скорость генерации H^+/OH^- ионов наблюдается для мембраны PF-ES. Теоретическую предельную плотность тока i_{lim}^{Lev} (рис. 9а) определяли по уравнению Левека:

$$i_{lim}^{Lev} = 1.47 \frac{FDz_l C}{h(T_1 - t_l)} \left(\frac{h^2 v}{LD} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где h и L – расстояние между мембранами и длина мембраны; D – коэффициент диффузии электролита; z_l – заряд противоионов; t_l – число переноса противоионов в растворе; T_l – эффективное число переноса противоионов в мембране; v – линейная средняя скорость потока раствора.

Показано, что у поверхности PF-ES формируются значительно более крупные электроконвективные вихри по сравнению с Nafion® NRE 211 и сопоставимые с Nafion® N438 (рис. 9б).

¹Результаты получены И.А. Морозом (Кубанский государственный университет).

Такая интенсивная электроконвекция, по-видимому, обусловлена развитой микрорельефной поверхностью композитной мембраны, в которой микроучастки проводящего полимера чередуются с непроводящими элементами армирующей подложки. Аналогичное чередование проводящих и непроводящих участков на поверхности PF-120_5, вероятно, является причиной наблюдаемого в ее случае высокого экспериментального предельного тока.

Установлено, что в случае обессоливания раствора в гальваностатическом режиме 0.03M NaCl мембраны PF-ES и Nafion® N438 демонстрируют близкую скорость обессоливания раствора электролита (рис. 10а), а генерация H⁺/OH⁻ ионов у поверхностей исследованных мембран не является значительной. Энергозатраты в процессе ЭД обессоливания при использовании обеих мембран имеют близкие значения – 0.24 кВт·ч/кг_{NaCl} в случае PF-ES и 0.19 кВт·ч/кг_{NaCl} в случае Nafion® N438. Энергозатраты (ЕС) оценивали с использованием формулы:

$$ЕС = \frac{I \int_0^t \Delta\varphi dt}{M \Delta n}, \quad (3)$$

где I – сила тока, M – молярная масса вещества, Δn – изменение количества вещества в камере обессоливания.

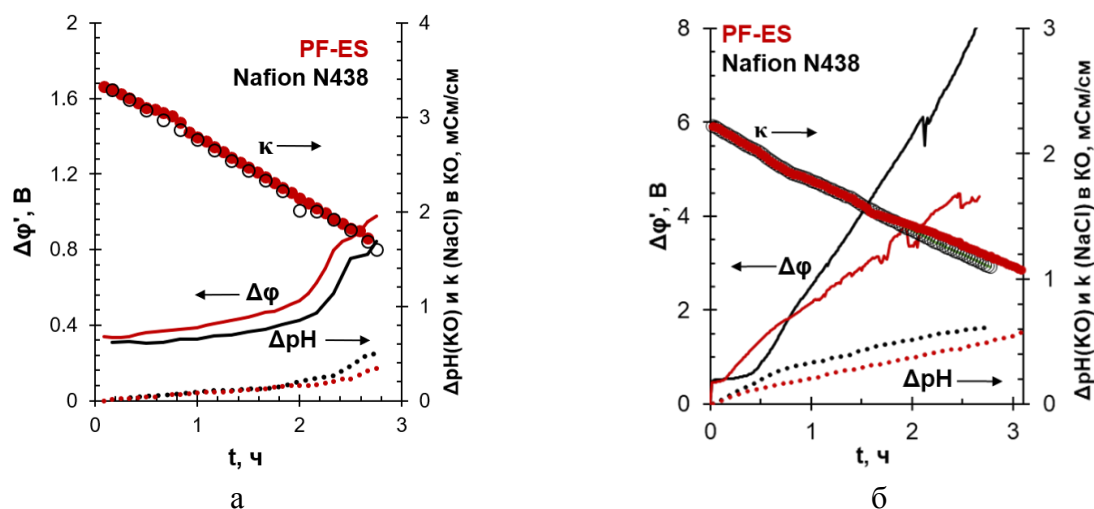


Рисунок 10 – Зависимость скачка потенциала ($\Delta\varphi'$), а также ΔpH и электропроводность раствора на выходе из канала обессоливания в зависимости от времени осуществления электролиза 0.03M раствора NaCl при $i=1.0i_{lim}^{Lev}$ (а) и 0.0075M раствора $CrCl_3$ при $i=0.6i_{lim}^{Lev}$ (б), где i_{lim}^{Lev} – предельная плотность тока в системе с исходным питающим раствором. Черные маркеры и линии относятся к Nafion® N438, красные маркеры и линии – к PF-ES

Для практического приложения ПФСП мембран также важно оценить их характеристики в растворах, содержащих многозарядные катионы, например, Cr^{3+} , так как мембраны с перфторированной матрицей успешно применяются при переработке растворов хрома или в железо-хромных редокс-батареях. Анализ данных по деминерализации 0.0075M раствора $CrCl_3$ показывает (рис. 10б), что скачок потенциала на мембране Nafion® N438 выше, чем на PF-ES, что вызвано

образованием нерастворимых соединений хрома на поверхности мембран. Для достижения степени деминерализации 40 % мембране PF-ES требуется на 10 % больше времени, чем мембране N438. Тем не менее энергозатраты при ее использовании в такой системе ниже практически в 1.5 раза по сравнению с Nafion® N438.

Таким образом, использование высокопористой нановолоконной подложки из ПВДФ в качестве армирующего материала повышает механическую прочность мембран и позволяет получить образцы с низким сопротивлением и высокой селективностью, близкими к Nafion® NRE 211. Формирование мембран на основе ТМ методом заполнения пор ПФСП (фильтрация под давлением) обеспечивает получение тонких мембран с низким сопротивлением и селективностью, приближающейся к коммерческим образцам.

Исследованные экспериментальные мембраны могут быть эффективными при применении в мембранных процессах. Полученные результаты также подчеркивают высокую перспективность использованных методов получения ИОМ, в том числе разработанного метода фильтрации под давлением дисперсии ЛФ-4СК для изготовления ПЗМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые систематически исследована связь между составом, структурой и транспортными характеристиками четырех типов фторсодержащих ионообменных мембран: перфторированных с короткими боковыми цепями (типа Aquivion®), частично фторированных с бипористой структурой (PM-SPA-1, PM-SPA-2), армированных нановолокнами ПВДФ (PF-ES) и порозаполненных на основе трековых мембран (PF-120_5 и др.). Независимо от конкретного типа исследуемой мембраны определяющим фактором ее транспортных свойств является формируемая при изготовлении морфология ион-проводящей фазы. Способ получения и химический состав влияют на структуру мембраны, а через нее – на транспортные характеристики. Важное значение имеет пространственная организация гидрофильных кластеров и межкластерных каналов. Следовательно, управление структурой мембраны является универсальным инструментом целенаправленного регулирования проводимости, селективности и других транспортных характеристик ионообменных мембран.

Полученные в ходе работы экспериментальные данные и их теоретическая интерпретация позволяют сделать следующие выводы:

1. Увеличение продолжительности и температуры отжига мембран типа Aquivion® приводит к снижению их влагосодержания и толщины при сохранении

обменной емкости. Впервые обнаружено, что при увеличении концентрации раствора NaCl в диапазоне 0.5-1.5М для этих мембран наблюдается одновременное увеличение удельной электропроводности и селективности, что отличается от поведения мембран Nafion® и представляет собой исключение из классического компромисса «селективность – проводимость». Предложено объяснение данного эффекта, связанное с особенностями структурной реорганизации мембран, в основе которой лежит слияние соседних ионных кластеров при сжатии матрицы Aquivion® в концентрированных растворах. Показано, что мембраны типа Aquivion® обеспечивают более высокие значения предельного тока по сравнению с Nafion® 117 за счет более интенсивной электроконвекции вблизи поверхности мембраны.

2. Мембрана PM-SPA-1 на основе сополимера поливинилиденфторида и 3-сульфопропилакрилата обладает бипористой структурой, включающей систему макропор и межкластерных наноканалов. Линейный рост электропроводности мембраны PM-SPA-1 с увеличением концентрации внешнего раствора обусловлен вкладом межгелевого раствора в макропорах, однако снижение влагосодержания приводит к сужению межкластерных каналов и уменьшению диффузионной проницаемости. Выявлено, что бипористая структура таких мембран потенциально обеспечивает сочетание высокой электропроводности и селективности переноса ионов.

3. Применение нановолоконной подложки из поливинилиденфторида, полученной методом электропрядения, в качестве армирующего материала в ПФСП мембранах обеспечивает высокую адгезию и равномерное заполнение иономером межволоконного пространства без образования дефектных мезопор. Мембрана PF-ES характеризуется низким сопротивлением (0.4 Ом см^2 в 0.5 М NaCl), высокой селективностью (число переноса противоиона в мембране больше 0.99 в 0.5 М NaCl) и механической прочностью (прочность на разрыв 40.3 МПа).

4. Заполнение пор трековых подложек с использованием разработанной методики, включающей фильтрацию под давлением 0.1 МПа дисперсии ЛФ-4СК в изопропиловом спирте (5 мас.%), позволяет получать тонкие мембраны толщиной до 30 мкм, обладающие низким сопротивлением и высокой селективностью. Например, мембрана PF-120_5 в 0.5 М NaCl характеризуется сопротивлением 0.4 Ом см^2 и числом переноса противоионов 0.98.

Полученные результаты могут служить научной основой для целенаправленного проектирования мембран нового поколения, сочетающих высокую проводимость, селективность и механическую стабильность.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. **Ponomar M.**, Ruleva V., Sarapulova V., Pismenskaya N., Nikonenko V., Maryasevskaya A., Anokhin D., Ivanov D., Sharma J., Kulshrestha V., Améduri B. Structural Characterization and Physicochemical Properties of Functionally Porous Proton-Exchange Membrane Based on PVDF-SPA Graft Copolymers // International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – V. 25(1). – Art. 598.
2. **Ponomar M. A.**, Kislyi A. G., Kozmai A. E., Moroz I. A., Mareev S. A., Umarov A. Z., Maryasevskaya A. V., Anokhin D. V., Ivanov D. A., Don G. M., Likhomanov V. S., Morozova S. M., Kashin A. M., Nikonenko V. V. Characterization and Process–Structure–Properties Modeling of Ion-Exchange Membranes of Aquivion®-Type Based on Perfluorosulphonic Acid Ionomer with Short Side Chains // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – V. 115. – P. 170–185.
3. **Ponomar M.A.**, Sarapulova V.V., Guliaeva V.V., Apel P.Yu., Pismenskaya N.D. Transport Properties of Cation-Exchange Membranes Obtained by Pore Filling of Track-Etched Membranes with Perfluorosulfonic Acid Polymer // Eurasian Journal of Chemistry. – 2025. – V. 3 (119). – P. 65–84.
4. **Пономарь М.А.**, Порожный М.В., Сарапулова В.В., Коржова Е.С., Лопатин Д.С., Ворошилов И.В. Композитная катионообменная мембрана на основе подложки из поливинилиденфторида, заполненной перфторированным сульфосодержащим полимером // Мембраны и мембранные технологии. – 2025. – Т. 15, № 2. – С. 130–140.

Тезисы докладов

5. Сарапулова В.В., Гуляева В.В., **Пономарь М.А.**, Письменская Н.Д. Характеризация мембран, используемых в качестве пористых подложек при конструировании ионообменных мембран, получаемых методом заполнения пор // Электрохимия-2023: сборник тезисов докладов Всероссийской конференции по электрохимии с международным участием. – Москва, 2023. – С. 416–417.
6. **Ponomar M.**, Korzhova E., Lopatin D., Sarapulova V., Dammak L., Voroshilov I. Characterization of Pore-Filling Cation-Exchange Membrane in Sodium Chloride Solution // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes: Conference Proceedings. – Krasnodar, 2024. – P. 239–241.
7. **Ponomar M.**, Sarapulova V., Korzhova E., Pismenskaya N. Impact of Reinforcement on Transport Characteristics of Perfluorinated Cation-Exchange Membranes // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes: Conference Proceedings. – Krasnodar, 2025. – P. 184–186.
8. **Ponomar M.**, Sarapulova V., Pismenskaya N., Nikonenko V. Transport Properties of Pore-Filling Cation-Exchange Membranes on the Base of Anisotropic Substrate and Perfluorosulfonic Acid Polymer // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes: Conference Proceedings. – Krasnodar, 2026. – P. 262–264.
9. Никоненко В. В., **Пономарь М. А.** Новые тренды в структуре и свойствах ионообменных мембран // Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела: сборник тезисов конференции. – Черноголовка, 2026.
10. Письменская Н. Д., **Пономарь М. А.** Порозаполненные ионообменные мембраны для электромембранных процессов // Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела: сборник тезисов конференции. – Черноголовка, 2026.

*Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю - доктору химических наук, профессору **В.В. Никоненко** за возможность выполнить данную работу под его руководством. Автор также глубоко признателен доктору химических наук, профессору **Н.Д. Письменской** и кандидату химических наук **В.В. Сарануловой** за оказанную помощь, ценные советы и постоянное внимание к настоящей работе. Отдельную благодарность автор хотел бы выразить всему коллективу кафедры физической химии КубГУ и сотрудникам лаборатории «Ионообменные мембраны и процессы» за поддержку и создание творческой атмосферы, способствующей продуктивной научной работе.*