



# МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 14, номер 4, 2024

---

---

Улавливание и рекуперация паров легколетучих органических соединений мембранными методами <i>Э. Г. Новицкий, П. О. Токарев, Ю. И. Матвеева, В. В. Волков, Е. А. Грушевенко</i>	249
Композиционные твердые электролиты <i>Е. С. Матвеев</i>	263
Сульфокатионитные мембраны Инион, пластифицированные пропиленкарбонатом <i>Р. Р. Каюмов, А. А. Лочина, А. Н. Лапшин, А. В. Бакиров, Л. В. Шмыглева</i>	276
Сложные фосфаты со структурой Nasicon состава $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ : синтез и ионная проводимость <i>С. А. Новикова, А. Б. Ярославцев</i>	288
Получение и исследование свойств гель-полимерных электролитов на основе композитной мембраны Nafion@ZrO <sub>2</sub> в Li <sup>+</sup> форме <i>Д. Ю. Воропаева, Я. А. Пятаева, А. Б. Ярославцев</i>	295
Удаление кислых газов из метансодержащих газовых смесей методом мембранно-абсорбционного газоразделения. Половолоконная конфигурация модуля с абсорбирующей системой на основе глицината диметилдиэтаноламмония <i>М. Е. Атласкина, А. А. Атласкин, А. Н. Петухов, К. А. Смородин, С. С. Крючков, И. В. Воротынцев</i>	302
Характеристики алифатических и ароматических ионообменных мембран после тартратной стабилизации виноматериалов методом электродиализа <i>Е. Л. Пасечная, М. А. Пономарь, А. В. Клевцова, А. В. Коршунова, В. В. Саранулова, Н. Д. Письменская</i>	317
Экспериментальное определение характеристик биоразлагаемых пленок на основе модифицированных крахмала и хитозана <i>Д. М. Зарубин, Е. А. Качалова, Е. В. Саломатина, О. Н. Смирнова, Л. А. Смирнова, Н. В. Абарбанель, А. Н. Петухов, А. В. Воротынцев</i>	333

---

---

# Contents

---

---

**Vol. 14, No. 4, 2024**

---

---

Capture and Recovery of Volatile Organic Compounds Vapors Using Membrane Technology <i>E. G. Novitsky, P. O. Tokarev, Yu. I. Matveeva, V. V. Volkov, E. A. Grushevenko</i>	249
Composite Solid Electrolytes <i>E. S. Matveev*</i>	263
Inion Sulfocation Membranes, Plasticized With Propylene Carbonate <i>R. R. Kayumov, A. A. Lochina, A. N. Lapshin, A. V. Bakirov, L. V. Shmygleva</i>	276
$\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ Complex Phosphates With the Nasicon Structure: Synthesis and Ion Conductivity <i>S. A. Novikova, A. B. Yaroslavtsev*</i>	288
Formation and investigation of properties of composite gel-polymer electrolytes based on Nafion@ZrO <sub>2</sub> membrane in Li <sup>+</sup> form <i>D. Yu. Voropaeva, Y. A. Pyataeva, A. B. Yaroslavtsev</i>	295
Removal of Acid Gases From Methane-Containing Gas Mixtures By Membrane-Assisted Gas Absorption. Hollow-Fibre Module Configuration With Absorption System Based on Dimethyldiethanolammonium Glycinate <i>M. E. Atlaskina, A. A. Atlaskin, A. N. Petukhov, K. A. Smorodin, S. S. Kryuchkov, I. V. Vorotyntsev</i>	302
Characteristics of Aliphitic and Aromatic Ion-Exchange Membranes After Electrodialysis Tartrate Stabilization of Wine Materials <i>E. L. Pasechnaya, M. A. Ponomar, A. V. Klevtsova, A. V. Korshunova, V. V. Sarapulova, N. D. Pismenskaya</i>	317
Experimental Characterization of Biodegradable Films Based on Modified Starch and Chitosan <i>D. M. Zarubin, E. A. Kachalova, E. V. Salomatina, O. N. Smirnova, L. A. Smirnova, N. V. Abarbanel, A. N. Petukhov, A. V. Vorotyntsev</i>	333

---

---

УДК 66.081.6-278

## УЛАВЛИВАНИЕ И РЕКУПЕРАЦИЯ ПАРОВ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

© 2024 г. Э. Г. Новицкий<sup>а</sup>, П. О. Токарев<sup>а</sup>, Ю. И. Матвеева<sup>а</sup>, В. В. Волков<sup>а</sup>,  
Е. А. Грушевенко<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

\*e-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 28.04.24

После доработки 28.05.24

Принята к публикации 18.06.24

Задача выделения и рекуперации паров легколетучих органических соединений (ЛОС) представляется важной как с точки зрения снижения антропогенного негативного воздействия на окружающую среду, так и с позиции ресурсосбережения. Основными классами ЛОС являются, прежде всего, алифатические, ароматические и кислородсодержащие органические соединения. Значительным источником выбросов ЛОС различной природы являются отходящие газовые технологические потоки (или абгазы) нефтехимических производств (процессы полимеризации, гидроочистки, изомеризации, дегидрирования и др.). Улавливание и рекуперация паров ЛОС реализуется преимущественно с использованием технологии рекуперации и технологии разложения.

В работе дан краткий обзор современных технологий удаления и рекуперации ЛОС из парогазовых смесей. Подробно рассмотрена технология мембранного разделения парогазовых смесей, включая перспективные мембранные материалы. Данная технология позволяет селективно выделить ЛОС, а очищенный основной газовый поток вернуть при необходимости в производственный цикл без дополнительной подготовки.

**Ключевые слова:** легколетучие органические соединения, рекуперация паров, мембранное разделение парогазовых смесей

DOI: 10.31857/S2218117224040017, EDN: MQTOYY

### ВВЕДЕНИЕ

Летучие органические соединения (ЛОС) являются важнейшим классом загрязнителей окружающей среды ввиду их токсичности, высокой летучести и устойчивости к деградации в естественной воздушной среде. ЛОС определяются Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) как типичная группа органических веществ с температурой кипения в диапазоне от 50° до 260°С при атмосферном давлении. Снижение эмиссии и концентрации в атмосфере ЛОС является частью национальной программы Экология. Поэтому разработка эффективных технологий выделения и рекуперации ЛОС имеет большое значение.

Основным источником ЛОС в атмосфере являются выбросы промышленных предприятий: нефтехимические, нефтеперерабатывающие, полиграфия, добыча и переработка угля, производство электроники, резиновая промышленность, производство кожи, фармацевтика, производство лаков и красок, и др. В результате технологических

процессов в атмосферу выделяются (или сжигаются) углеводороды, нефтепродукты, кетоны, эфиры, ароматические углеводороды, спирты, хлорорганические соединения и др. Такие соединения, как правило, попадают в атмосферу в ходе неполной очистки технологических потоков перед сбросом или в результате их неполного горения (т.н. факельные или “свечные” выбросы).

Большинство ЛОС проявляют высокую токсичность как для окружающей среды, так и для здоровья человека [1]. ЛОС могут реагировать с атмосферным гидроксильным радикалом и озоном в тропосфере, а также высвобождать активную разрушающую озон цепь носителей в стратосфере, что приводит к истощению озонового слоя и образованию антарктической озоновой дыры. Кроме того, они оказывают значительное влияние на глобальное потепление и качество питьевой воды [2], а также являются токсичными и канцерогенными для человека. В частности, ацетальдегид вызывает заболевания носоглотки, рак и поражения легких [3]. Высокая концентрация ароматических

веществ в воздухе (в частности, толуола) могут привести к потере сознания и головокружению [4], а присутствие спиртов и кетонов – вызвать угнетение нервной системы и тошноту [5]. По оценкам Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), около 90% людей во всем мире дышат загрязненным воздухом. Наиболее уязвимыми являются люди, проживающие вблизи добывающих и перерабатывающих предприятий, в том числе нефтеперерабатывающих и нефтехимических. Так, выбросы веществ с нефтеперерабатывающих заводов повышают риск возникновения аллергических реакций у людей, проживающих рядом [6], и проблем с дыханием, таким как астма, возникновения лейкемии и врожденного порока сердца и др. [7]. Связь между деятельностью нефтеперерабатывающих заводов и симптоматикой воздействия ЛОС подтверждается отечественными и зарубежными источниками [6, 8, 9].

Самые высокие уровни загрязнения атмосферного воздуха наблюдаются в регионах Восточного Средиземноморья и Юго-Восточной Азии, при этом среднегодовые уровни концентраций ЛОС часто превышают более чем в пять раз установленные пределы ВОЗ<sup>1</sup>. По данным работы [1] общая концентрация ЛОС в атмосфере от выбросов типичного нефтехимического промышленного предприятия, расположенного в среднем течении реки Янцзы, находится в диапазоне от 5.59 до 541 ppbv при среднем значении 54.8 ppbv. Авторы отмечают, что преобладающий вклад вносят алканы (41.4 ± 15.7%), за ними следуют алкены (19.9 ± 15.7%), легкокипящие (14.7 ± 9.26%), галоген углеводороды (11.2 ± 6.42%), ароматические углеводороды (8.17 ± 5.08%) и ацетилен (4.54 ± 2.80). Бурное развитие промышленности за последние два века привело к неблагоприятному воздействию как на окружающую среду, так и на здоровье людей [10]. Дело в том, что загрязнители воздуха, такие как окись и двуокись углерода (СО, СО<sub>2</sub>), диоксид серы (SO<sub>2</sub>), оксиды азота (NO<sub>x</sub>), летучие органические соединения (ЛОС), озон (O<sub>3</sub>), соединения тяжелых металлов и др., оседая на микрочастицах пыли или сажи образуют твердые частицы аэрозоль различного размера и состава [11].

В России проблема загрязнения атмосферы предприятиями добычи и переработки углеводородного сырья крайне актуальна. По данным Росприроднадзора в 2023 году в РФ в атмосферу было выброшено 1378 тыс. тонн ЛОС, в том числе 40.08 тыс. тонн гексана, 28.92 тыс. тонн метилбензола, 14.27 тыс. тонн бутана, 13.53 тыс. тонн метанола и 10.64 тыс. тонн пропан-2-ола. Из этого

**Таблица 1.** Перечень основных загрязняющих веществ АНПЗ, сбрасываемых в атмосферу

Летучее органическое соединение	Класс опасности	Суммарный выброс вещества, т/год
Бутан	4	9.206
Пентан	4	1.619
Смесь предельных углеводородов C <sub>1</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4	1259.821
Смесь предельных углеводородов C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	3	476.277
Этан		14.233
Бензол	2	6.339
Диметилбензол (Ксилол) (смесь изомеров о-, м-, п-)	3	13.057
Метилбензол (Толуол)	3	16.423
Этилбензол	3	2.409
Бензин (нефтяной, малосернистый) (в пересчете на углерод)	4	12.588
Керосин		21.235
Сольвент нафта		5.293
Углеводороды предельные C <sub>12</sub> -C <sub>19</sub>	4	72.084
Ди(2- гидроксипропил) метиламин (Метилдиэтаноламин)		1.085

объема только 351 тыс. тонн уловлено и обезврежено и 43 тыс. тонн утилизировано<sup>2</sup>. Так, например, в материалах конференции [12] отмечалось, что на предприятии АО “Антипинский нефтеперерабатывающий завод” (АНПЗ) при переработке 9 млн. т в год сырой нефти (глубина переработки 98%) в атмосферу сбрасывается значимое количество ЛОС (табл. 1). АНПЗ не только является источником загрязнения атмосферного воздуха в Тюменской области, но и теряет значительную часть продуктов, сбрасывая их в атмосферу. Таким образом, проблема улавливания и рекуперации ЛОС остро стоит во всем мире.

<sup>2</sup> Росприроднадзор. Информация об охране атмосферного воздуха. URL: <https://rpn.gov.ru/open-service/analytic-data/statistic-reports/air-protect/>. дата обращения: 03.04.2024.

<sup>1</sup> Organization T W H. 2018 9 out of 10 people worldwide breathe polluted air, but more countries are taking action.(cited 2018 25th August); Available from: <http://www.who.int/news-room/detail/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>

Авторы работы [13] рассчитали эффективность инновационного проекта утилизации ЛОС на примере масляного альдегида. Расчеты показали, что, при наличии государственной поддержки, проектная стоимость установки каталитического обезвреживания выбросов масляного альдегида производительностью 135.5 кг/ч составит 20 млн. руб., что позволит ежегодно экономить 10.8 млн. руб. при сроке окупаемости проекта 2 года. В то же время, компоненты ЛОС являются ценным химическим сырьем, и их рекуперация может принести экономическую выгоду предприятию. Создание технологий переработки содержащих ЛОС парогазовых смесей, обеспечивающих не только сокращение выбросов, но и их возврат в экономический оборот, является актуальной проблемой.

## 1. ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ ОТ ЛОС

Технологии контроля загрязнения ЛОС включают технологии рекуперации (адсорбция, мембранное разделение, абсорбция и конденсация) [14], технологии разложения (каталитическое окисление, сжигание, биологическое и фотокаталитическое разложение и плазменного окисления) [15] и конверсионных технологий (восстановление и дегалогенирование) [16]. Выбор технологии контроля загрязнения ЛОС обычно обусловлен

технической возможностью эксплуатации той или иной установки на источнике эмиссии и рентабельностью данного мероприятия, а также уровнем содержания ЛОС в газовом потоке (табл. 2).

### 1.1. Технологии разложения ЛОС

Технологии разложения ЛОС направлены на предотвращение загрязнения атмосферы токсичными компонентами и предполагают их химическое превращение в безвредные низкомолекулярные продукты ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т. д.) [18]. Данные технологии позволяют удалять ЛОС в широком диапазоне концентраций. Среди деструктивных технологий снижения выбросов ЛОС термическое сжигание и каталитическое окисление являются двумя распространенными способами удаления ЛОС в средней и высокой концентрации ( $>5000 \text{ мг/м}^3$ ) [19, 20]. По сравнению с традиционным термическим сжиганием, которое полностью разрушает ЛОС высокой концентрации при температуре до  $800^\circ\text{C}$ – $1200^\circ\text{C}$ , каталитическое окисление обычно проводится при более низкой температуре ( $200^\circ\text{C}$ – $500^\circ\text{C}$  или даже ниже) с меньшим образованием диоксинов и вредных продуктов и, таким образом, является более энергоэффективным [21, 22]. Фотокаталитическое разложение, плазменно-каталитическое окисление и биологическое разложение являются альтернативными технологиями утилизации ЛОС в низких

**Таблица 2.** Сравнение некоторых технологий улавливания ЛОС [17].

Технология	Содержание ЛОС, ppm	Эффективность, %	Температура, °C	Примечание
Каталитическое окисление	100–1000	90–98	149	Возможность рекуперации до 70% энергии. Эффективность зависит от условий разделения. Некоторые примеси могут быть каталитическими ядами.
Адсорбция активированным углем	700–10 000	80–90	<54	Производительность сильно зависит от влажности. Ограничения при очистке кетонов, альдегидов и эфиров.
Мембранное разделение	20–12 500	90–99	комнатная	Минимальная чувствительность к природе разделяемых компонентов. Очищенный газ не требует дальнейшей обработки.

концентрациях с целью снижения выбросов [23–25]. В настоящее время продолжают работы по разработке эффективных катализаторов окисления ЛОС на основе нанесенных металлов или их оксидов [26]. Тем не менее, существуют сложности подбора каталитической системы при увеличении номенклатуры ЛОС. Кроме того, существуют проблемы, связанные с отравлением, коксованием и спеканием катализаторов, неполным сгоранием ЛОС, низкой селективностью и образованием вторичных продуктов загрязнения, а также подавлением окисления ЛОС при реальных и длительных пробеге катализаторов.

Однако, технологии утилизации ЛОС не лишены недостатков, таких как высокое энергопотребление (для термических процессов в первую очередь) и определенные риски для безопасности [27, 28]. Стоит отметить, что при классическом термическом сжигании трудно достичь высокой степени разложения ЛОС. При этом возможно и образование более канцерогенных, чем исходные ЛОС, соединений. Сочетая экономические и технические преимущества различных технологий, каталитическое окисление считается одним из наиболее эффективных методов удаления ЛОС из-за его относительно низкой стоимости и высокой скорости удаления вредных компонентов [29]. Кроме того, технология каталитического окисления при нормальных условиях (атмосферное давление, температура окружающей среды) представляется наиболее экологически чистой технологией разложения [30]. Проведение процесса разложения при нормальных условиях позволяет снизить затраты энергии и не требует специфических активаторов реакции (высокие температуры и давления, электроразряд или ультрафиолетовое облучение).

### 1.2. Технологии рекуперации ЛОС

В настоящее время среди методик улавливания ЛОС большее предпочтение отдается рекуперативным технологиям, поскольку они позволяют как извлечь органические компоненты без их химического превращения, так и сократить углеродный след, поскольку исключается образование  $\text{CO}_2$ . Среди способов удаления ЛОС без разложения были широко изучены адсорбция, абсорбция, конденсация и мембранное разделение [31–33]. Для каждого из указанных процессов есть свой “рабочий” диапазон концентрации ЛОС в газовой смеси: для адсорбции – 700–10000 мг/л при эффективности выделения ЛОС 80–97% [34], для абсорбции – 500–15000 мг/л при эффективности выделения ЛОС 90–98% [35]. При конденсации эффективность составляет 70–85% при концентрации ЛОС более 5000 мг/л [36]. Применение мембранных технологий обеспечивает удаление 90–95% ЛОС в интервале концентраций 2000–50000 мг/л [37].

Помимо абсорбционного улавливания ЛОС углеводородами, известно применение абсорбционного подхода для удаления водорастворимых ЛОС при высоких концентрациях [38, 39]. Стоит отметить, что сорбционные процессы сопровождаются сложной последующей обработкой отработанного растворителя и высокими затратами на техническое обслуживание. Низкотемпературный способ выделения ЛОС из газовых потоков сопряжен с их конденсацией за счет понижения температуры или/и повышения давления [40]. Применение данной рекуперативной технологии предпочтительно при наличии ценных ЛОС в высокой концентрации [41], однако существует проблема утилизации отработанного теплоносителя в процессе конденсации [42].

Большинство исследований посвящено технологиям адсорбции и мембранного разделения [43]. Адсорбционное разделение основано на способности пористых материалов – адсорбентов – избирательно адсорбировать на своей поверхности компоненты ЛОС за счет физического и/или химического взаимодействия. Процесс адсорбции включает три стадии: (1) внешняя диффузия – адсорбат диффундирует к поверхности адсорбента; (2) внутренняя диффузия – адсорбат проникает в поры адсорбента; (3) адсорбционное взаимодействие – адсорбат сорбируется на поверхности адсорбента (внутренней и внешней), образуя адсорбционный слой. При разработке адсорбционной технологии выделения ЛОС исследователи изучают влияние свойств адсорбента (включая разработку новых адсорбентов с развитой поверхностью [44, 45] и функциональными группами на поверхности [46, 47]), влияние свойств адсорбата [48, 49] и условий адсорбции [50, 51]. Для повышения эффективности адсорбции предпочтительны адсорбаты с высокой точкой кипения. Так, в работе [52] отмечена положительная корреляция между адсорбцией ЛОС на активированном угле и температурой кипения ЛОС. В качестве адсорбентов преимущественно применяют активированный уголь, углеродные волокна, графен, углеродные нанотрубки, цеолиты, кремнезем и др., а также металлоорганические каркасные соединения и полимерные сорбенты. Адсорбция позволяет решать задачу выделения и рекуперации ЛОС из газовых потоков, однако это технология периодического действия, одной из проблем которой является также предотвращение проскока ЛОС. Разработки ведутся в направлении создания более доступных и емких адсорбентов и повышения их селективности сорбции в отношении легколетучих ЛОС и десорбции низко летучих ЛОС.

Основными преимуществами мембранной технологии разделения парогазовых смесей для рекуперации ЛОС являются непрерывность процесса, высокая селективность выделения ЛОС из газового

потока (более 80% в зависимости от конфигурации процесса), простота реализации, модульность и легкость масштабирования, низкие капитальные затраты, отсутствие расхода дополнительных реагентов и изменения агрегатного состояния веществ, а также возможность проведения процесса разделения без дополнительного нагрева/охлаждения (исключается расход энергии). Вышеперечисленные преимущества позволили успешно коммерциализировать процесс мембранной рекуперации паров. Впервые установка рекуперации органических паров на основе мембранных технологий была введена в эксплуатацию GKSS “GS-module” в 1989 году на хранилище бензина, а к 1995 году уже 20 мембранных установок производительностью 100–2000 м<sup>3</sup>/ч были поставлены на предприятия для рекуперации органических паров [53]. Еще одним преимуществом мембранной технологии является легкость интеграции с другими разделительными процессами, например, с предварительным охлаждением и конденсацией потока ЛОС [36]. На эффективность мембранного выделения ЛОС из газовых потоков влияют как свойства мембраны, так и условия разделения. Мембрана должна обеспечивать как хорошее разделение потоков (высокая концентрация ЛОС в пермеате и низкая в ретентате), так и высокую производительность.

## 2. МЕМБРАННАЯ РЕКУПЕРАЦИЯ ПАРОВ ЛОС

В отличие от рассмотренных выше технологий очистки парогазовых смесей (каталитическое или термическое окисление, адсорбция) мембранные технологии позволяют одновременно с очищенным газовым потоком получать рекуперированные компоненты ЛОС, что открывает возможность их возврата в производственный оборот и обеспечивает экономическую эффективность такого технологического подхода. Мембранное разделение является одной из перспективных технологий удаления ЛОС. Однако высокая стоимость, плохая стабильность, а также низкая проницаемость мембран препятствовали ее широкому использованию в промышленности. Это означает, необходимость разработки мембранных модулей на основе устойчивых к действию компонентов ЛОС, высокопроницаемых по ЛОС и дешевых мембранных материалов.

### 2.1. Мембранные материалы

Следует отметить, что одними из первых для удаления ЛОС из паровоздушных смесей были исследованы мембраны из стеклообразных полимеров [54–56]. Так, примером мембранного выделения ЛОС из паровоздушной смеси, представленным в работе [54], была разработка фирмы GKSS

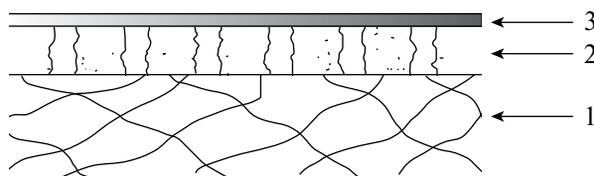


Рис. 1. Структура разделительной мембраны. (1- пористая подложка, 2- микропористый слой, 3- селективный слой).

(ФРГ), посвященная получению мембраны и реализации на ее основе процесса рекуперации отходящих газов и паров при хранении и обращении с бензином. Установка улавливания и переработки таких паров из отходящих газов бензохранилищ производительностью 300 м<sup>3</sup>/ч была испытана в 1989 г. Эксперименты по извлечению легколетучего метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ, T<sub>к</sub> при нормальных условиях – 55.3°C) проводились с применением мембранного аппарата, оснащенного композиционной мембраной асимметричной структуры (рис. 1). На подложке из нетканного полиэфира по технологии Loeb-Sourirajan [57] сформована композиционная мембрана с микропористой основой толщиной 40 мкм и селективным слоем, выполненным из полиэфиримида с толщиной селективно проницаемого слоя 0.5–2 мкм. Этот материал устойчив к действию паров легколетучих (МТБЭ и ароматических (бензол, толуол) соединений. Установка обеспечила количественное извлечение МТБЭ (97–99%) при производительности 15–16 м<sup>3</sup>(н.у.)/(м<sup>2</sup>·ч·бар).

В современных исследованиях основными классами мембранных материалов, обеспечивающих селективное выделение паров ЛОС из газовых сред, выделяют высокопроницаемые стеклообразные полимеры (полиацетилены, полинорборнены), силоксановые каучуки, полиэфирблокамиды (poly (ether block amide) – РЕВА) [58–63]. Анализ данных табл. 3 свидетельствуют, что для выделения ЛОС из смесей с другими газами мембраны на основе органосилоксановых полимеров являются наиболее предпочтительными [64]. Также авторы [65] отмечали, что наиболее приемлемыми для разделения смесей, содержащих ЛОС, являются мембранные материалы из класса эластомеров, в первую очередь полидиметилсилоксан.

В ряде работ изучалась проницаемость ЛОС через высокопроницаемые стеклообразные полимеры. Так, в работе [66] была исследована сорбция, диффузия и проницаемость n-алканов (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>) и спиртов (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) для аддитивного поли-(триметилсиллилнорборнена). Отмечена взаимосвязь транспортных свойств с активностью паров и по модели двойной сорбции определено взаимодействие мембранного материала и пенетрантов. В работе [67] исследовали транспорт

**Таблица 3.** Проницаемость широко используемых полимеров, измеренная для индивидуальных газов при указанных температурах (Баррер [ $10^{-10}$  см<sup>3</sup>(н.у.)·см/см<sup>2</sup>·с·см·рт.ст.]).

Газ	Эластомеры		Стеклообразные		
	Силиконовые каучуки 25°C ( $T_g - 129^\circ\text{C}$ )	Природный каучук 30°C ( $T_g - 73^\circ\text{C}$ )	Ацетат целлюлозы 25°C ( $T_g 40 - 124^\circ\text{C}$ )	Полисульфон 35°C ( $T_g - 186^\circ\text{C}$ )	Полиимид (Ube Industries) 60°C ( $T_g > 250^\circ\text{C}$ )
H <sub>2</sub>	550	41	24	14	50
He	300	31	33	13	40
O <sub>2</sub>	500	23	1.6	1.4	3
N <sub>2</sub>	250	9.4	0.33	0.25	0.6
CO <sub>2</sub>	2700	153	10	5.6	13
CH <sub>4</sub>	800	30	0.36	0.25	0.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2100	—	0.20	—	0.08
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3400	168	0.13	—	0.015
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7500	—	0.10	—	—

углеводородов и перфторуглеродных газов в политриметилсилилпропине (ПТМСП), отмечена очень низкая проницаемость перфторированных газов в сравнении с их углеродными аналогами. Таким образом, такие легколетучие вещества, как *n*-алканы (*n*-C<sub>4+</sub>) и спирты (метанол, этанол, *n*-пропанол), также могут быть селективно выделены из воздушной среды с помощью высокопроницаемых стеклообразных полимеров. Следует, однако, подчеркнуть, что эта группа полимеров характеризуется высокой долей неравновесного свободного объема, поэтому необходимо учитывать снижение транспортных и разделительных свойств этих мембранных материалов во времени в результате релаксации свободного объема [68, 69].

РЕВА представляет собой термопластичный эластомер, включающий цепи полиамида и полиэфира. РЕВА считается высокопроницаемым полимером из-за его гибких полиэфирных сегментов. При этом механических свойств данного полимера достаточно для изготовления тонкопленочной композиционной мембраны [70, 71]. За счет комбинации стеклообразного полиамидного и высокоэластичного полиэфирного фрагментов данный полимер имеет повышенную селективность в отношении ЛОС (за счет их высокой проницаемости через полиэфирные фрагменты цепи) и ограниченное набухание в ЛОС (за счет жестких полиамидных блоков). Так, в работе [70] отмечали высокую селективность мембраны РЕВА выделения пропилена из смеси с азотом (сдувочный газ производства полипропилена). Путем изменения соотношения блоков полиэфира и полиамида возможно регулировать набухание мембраны и ее проницаемость в зависимости от условий эксплуатации. Однако проницаемость и селективность в

отношении компонентов ЛОС для данных материалов не высока [72].

При разделении ЛОС — содержащих парогазовых смесей, как правило, применяют мембраны из эластомерных материалов [73], в первую очередь из силоксановых каучуков. Силоксановые каучуки (в первую очередь полидиметилсилоксан (ПДМС) широко известные и активно применимые мембранные материалы за счет своей высокой проницаемости даже при пониженных температуре и давлении. Важной особенностью мембран на основе силоксановых каучуков является их сшитая структура, которая обеспечивает механическую стабильность мембран в среде ЛОС (несшитые полимеры могут частично растворяться в ЛОС-содержащих средах, что существенно снижает их эксплуатационные свойства). Каучукообразный ПДМС преобладал с конца 20-го века как высокопроницаемый и селективный материал для разделения ЛОС/N<sub>2</sub> [74–79]. Большинство органоселективных коммерческих мембран выполнено на основе силоксановых каучуков. Широкое применение данных материалов обусловлено легкостью в эксплуатации, разделительными свойствами, химической и термической стойкостью. Разработка высокоселективных мембран на их основе остается актуальной задачей. ПДМС демонстрирует высокую проницаемость и селективность по парам ЛОС. Тем не менее известно, что при переходе от индивидуальных веществ к смесям селективность выделения ЛОС для силиконовых каучуков заметно снижается [80]. Этот эффект связан со значительным набуханием ПДМС в ЛОС и увеличением диффузии малого по размеру компонента (газа) через мембрану. Переход от ПДМС к замещенным по основной или боковой цепи полисилоксанам позволяет повысить



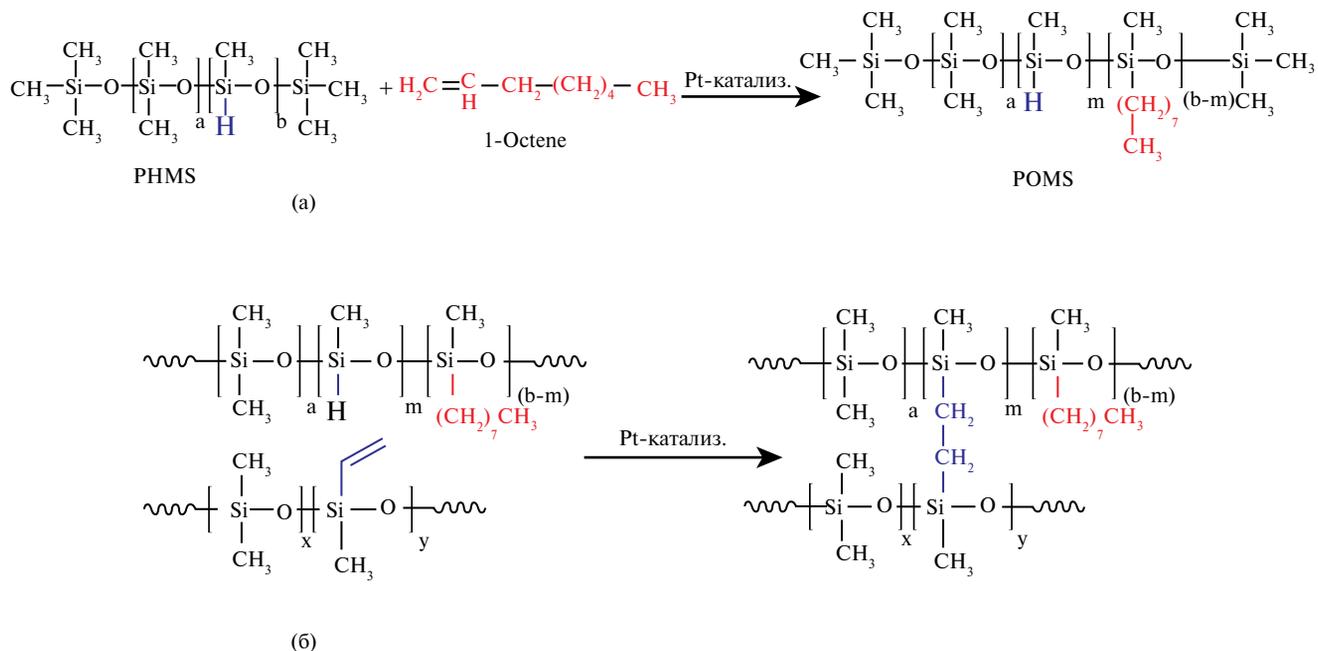


Рис. 3. Схема получения мембран (стадия (б) проводится в процессе формования мембраны).

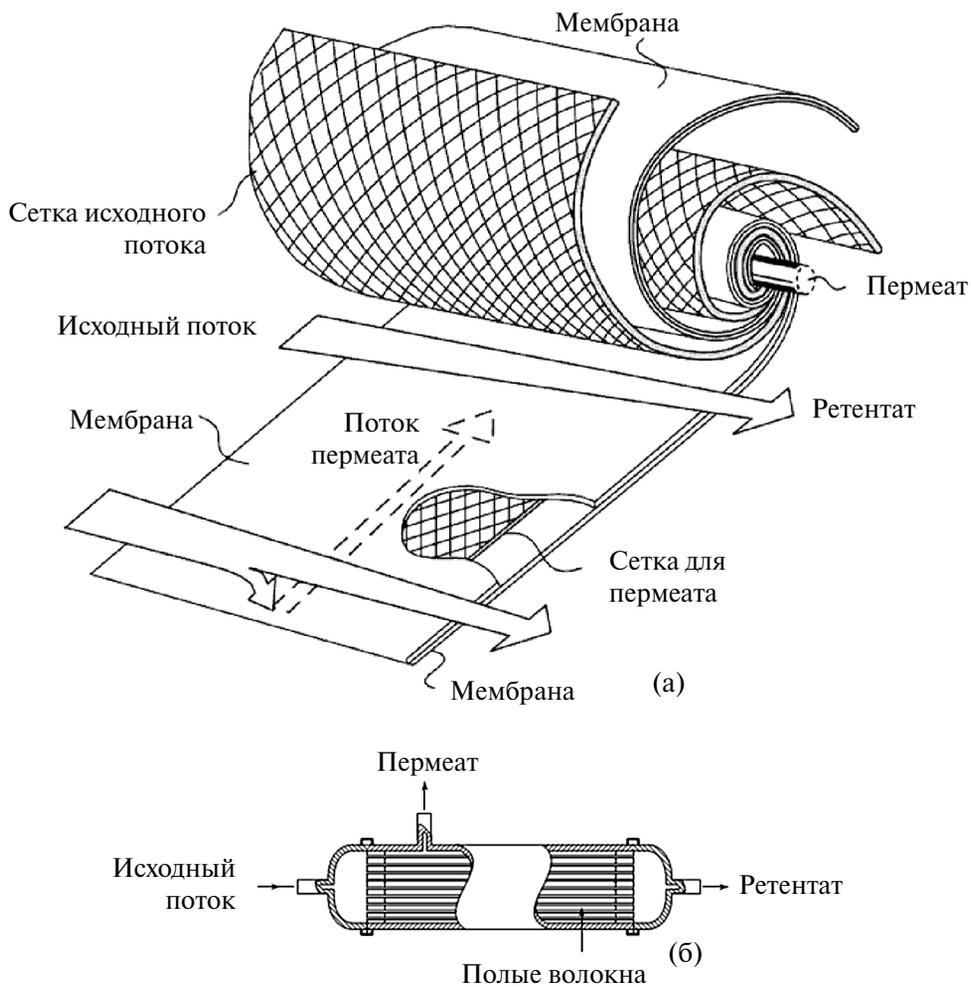


Рис. 4. Принципиальная схема рулонного (а) и полволоконного (б) модуля.

Из этой схемы видно, что благодаря реакции гидрирования винильной группы одного олигомера с атомом водорода другого происходит сшивание молекул исходных органосилоксановых олигомеров с образованием мембраны, содержащей трехмерные сетки. Такая структура мембран, с одной стороны, обеспечивает химическую и механическую стойкость в условиях контакта с компонентами ЛОС, а с другой – высокую паропроницаемость. Сшитый ПДМС, полученный при соотношении форполимер/сшивающий агент 10:1, содержит незначительное количество непрореагировавшего сшивающего агента. Однако ПДМС, изготовленный с соотношением форполимер/сшивающий агент 10:2.5 включает трехмерную сетку и непрореагировавший сшивающий агент, встроенный в трехмерную структуру ПДМС. Величина сорбции и коэффициенты диффузии паров толуола увеличиваются с увеличением активности паров в сшитом ПДМС. При этом изотермы сорбции были аналогичными для мембран с 10% и 25% сшивающего агента, а коэффициенты диффузии коррелируют с исходной концентрацией толуола. Коэффициенты диффузии азота уменьшались, вероятно, потому, что свободный объем полимера занят адсорбированными молекулами толуола. Авторы предполагают, что экспериментальная селективность разделения смеси толуол/азот зависит от концентрации паров толуола. При более высокой концентрации селективность значительно повышается, что выгодно для процесса концентрирования толуола, и составляет 1480.

Представленная в работе [88] мембранная технология разделения парогазовых смесей с применением мембран из силиконовых эластомеров, таких как полидиметилсилоксаны (ПДМС) и полиоктилметилсилоксаны (ПОМС). В статье описаны этапы разработки октилмодифицированного силиконового каучука (ОМСК) и мембран на его основе. На первом этапе (рис. 4 а) по реакции SiH-содержащего олиго-диметилсилоксана с 1-октенем получали олигооктенгидродимелсилоксан. На втором – по реакции этого олигомера с олигодиметидвинилсилоксаном получали мембрану с трехмерной полимерной структурой (рис. 4 б).

В результате был получен высокомолекулярный материал трехмерной пространственной структуры, где сшитые олигосилоксановые цепи обрамлены метильными и октильными группами. Мембраны на его основе обладают уникальной структурой сшитой пространственной сетки. В ней эластичность и высокая газопроницаемость олигосилоксановых доменов сочетается с прочностью и эластичностью от октильных боковых радикалов. Наличие таких структур в полимерном материале определяет сочетание селективности транспорта крупных молекул ЛОС с высокой термостойкостью диорганосилоксановых звеньев. Толщина

полученных мембран составляла ~200 мкм. Сопоставительные результаты по разделению смесей ЛОС/N<sub>2</sub> для паров толуола, циклогексана, а также изопропанола приведены в табл. 4. Представленные результаты экспериментов показали, что такие мембраны имеют хорошие механические свойства, а также высокую газопроницаемость и, главное, селективность при разделении паровоздушных смесей ЛОС/N<sub>2</sub> и устойчивость к действию паров ЛОС при температурах до 250°C. Очевидно, что полученные результаты по проницаемости и селективности процесса разделения парогазовой смеси ЛОС-азот превосходят известные данные. Однако предстоит еще решить проблему масштабирования предложенной технологии для приготовления листовых мембран, необходимых для производства рулонных разделительных модулей, поскольку описанная в работе методика применима лишь для малоразмерных лабораторных образцов.

Влияние состава и структуры органических радикалов, обрамляющих полисилоксановые цепи, на газо- и паропроницаемость мембран на их основе, представлено в цикле работ ИНХС РАН. В частности, предложен одностадийный подход к синтезу замещенных по боковой цепи полисилоксанов, заключающийся в *in situ* модификации и сшивке полиметилгидросилоксана терминальными олефинами и диенами [91, 92]. Продемонстрировано, что введение алкильных линейных заместителей C<sub>6</sub>+ позволяет существенно увеличить селективность материалов в отношении н-бутана [91]. В том числе при разделении газовых смесей C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Так, в работе [63] при сравнении разделительных свойств мембраны на основе полидецилметилсилоксана и коммерческих мембран МДК-3 (Владипор) и POMS (HZG) демонстрирует значения селективности разделения этан/метан, пропан/метан и н-бутан/метан на 13%, 30% и 65% больше, чем для МДК-3 и на 1%, 6% и 20% больше, чем для POMS. Поскольку для задачи разделения парогазовых смесей большее влияние на разделительные и транспортные свойства мембран оказывает набухание полимеров в среде ЛОС, было изучено влияние сшивающего агента на структуру и транспортные свойства полидецилметилсилоксанов с различными поперечными сшивками [93]. Отмечено, что углеводородные поперечные сшивки позволяют снизить набухание мембранных материалов в среде толуола и повысить селективность разделения по паре газов н-бутан/азот, однако наблюдается снижение газопроницаемости в сравнении с мембранными материалами, сшитых гибкой полисилоксановой сшивкой.

Все рассмотренные примеры очистки различных газовых смесей от ЛОС свидетельствуют о широких возможностях применения мембранных технологий для их количественной рекуперации из различных парогазовых потоков. Данные

Таблица 4. Сравнительные параметры эффективности разделения ЛОС/ $N_2$ .

ЛОС	Материал мембраны	Конц. %/мол	Скорость подачи, мл/мин	$\Delta P$ , МПа	Температура, °С	Проницаемость ЛОС, Баррер	Селективность	Источник
Толуол	ПДМС	1.0	3000	0.25	30	8200	52	[89]
	МЗ <sup>3&lt;sup&gt;2&lt;/sup&gt;</sup>	0.53	120	0.3	10	70 571	245	[88]
Циклогексан	ПДМС	4.0	3000	~0.1	30	7500	45	[89]
	МЗ	2.01	120	0.3	10	18 305	74	[88]
Изопропанол	ПДМС	2	–	0.1	35	7200	52	[90]
	МЗ	1.69	120	0.3	10	9060	42	[88]

возможности необходимо развивать, в том числе более полно исследую понимание механизма переноса и выделения ЛОС с применением мембран [52].

## 2.2. Типы мембран для рекуперации

Для обеспечения высокой производительности мембраны при сохранении высокой селективности мембранного материала исследователи идут по пути перехода от сплошных мембран (пленок) к композиционным и ассиметричным мембранам с тонкими селективными слоями. Это позволяет реализовывать разделение в тонких и ультратонких селективных слоях при сохранении приемлемых для практического применения механических свойств мембраны. Остро стоит вопрос изменения транспортных свойств мембран в среде ЛОС при снижении толщины селективного слоя. Как показали последние исследования в области набухания полимеров, толщина исходного образца может существенно влиять на величину набухания. Особенно это заметно при переходе в область очень тонких полимерных пленок [94].

Для разделения смесей ЛОС/газы применяют мембранные модули на основе двух типов мембран: плоско листовых и трубчатых (капиллярные или полволоконные мембраны в данном случае рассматриваются как частный случай трубчатой мембраны). На основе таких мембран изготавливают мембранные модули двух типов [95] рулонные с композиционными мембранами в виде плоских листов (рис. 4а) и полволоконные или трубчатые с композиционными мембранами в виде полых волокон или трубок (рис. 4б). Оба типа мембран имеют одинаковую ассиметричную структуру:

- пористый полимерный слой (“подложка”), обеспечивает механическую прочность мембраны;
- сплошной полимерный слой из селективно проницаемого полимера, обеспечивающий селективность разделения ЛОС – газовых смесей.

Большую часть (около 80 %) современных газо- и пароразделительных аппаратов составляют полволоконные модули и около 20% – рулонные.

Применение пористых подложек с ассиметричной структурой позволяет разделять газы при высоких давлениях (до 6.ц5 МПа).

Следует отметить, что к настоящему времени с различной степенью эффективности выделения ЛОС применяется широкий круг полимерных материалов в виде как листовых, так и (предпочтительно) полволоконных мембран. Очистка воздуха от паров толуола с применением аппарата, оснащенного полволоконной мембраной из полиуретана, позволило удалить 100% паров толуола [96]. В патенте США [97] с представлена технология мембранного разделения воздушных смесей

фторированных углеводородов с применением полволоконных асимметричных мембран на основе стеклообразных полимеров, таких как полиимиды, полиамиды, полиамид-имиды, полиэфиры, поликарбонаты, полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны, алкилзамещенные ароматические полиэфиры, смеси полиэфирсульфонов, а также представленные в патенте США № 5599380 мембраны на основе ацетатов целлюлозы и их смесей". Асимметричные мембраны получали формированием из раствора полимера в смеси растворитель-нерастворитель осаждением в осадительной ванне. Структура такой мембраны включает тонкий (мкм) селективный разделительный слой и пористую (сотни мкм) подложку, обеспечивающую механическую прочность мембраны. Эффективное разделение указанных смесей паров перфторуглеводородов происходит в интервале температур  $-10^{\circ}\text{C} \div +100^{\circ}\text{C}$ . Разделяемые газы помимо водорода включают атомы углерода серы и (или) азота, и в этих газах, как минимум, один атом водорода замещен атомом фтора. В процессе разделения легкие газы (азот, водород) отводятся в составе пермеата, а фторуглеводороды – в составе ретентата с последующим возвратом на криогенную дистилляцию. И, наконец, приведем пример применения мембранного модуля с трубчатыми мембранами из керамических трубок. В работе [98] выделение ЛОС (толуол-пропилен-бутадиен) из воздуха проводили с применением полидиметилсилоксановых мембран, полученных нанесением раствора органосилоксанового полимера (ПДМС) на внутреннюю поверхность керамических трубок из  $\alpha$ -оксида алюминия. Поверхность разделительной мембраны составляла  $55 \times 10^{-4} \text{ м}^2$ . Исходный поток подавали при температуре  $\sim 21^{\circ}\text{C}$  при атмосферном давлении, а со стороны пермеата давление составляло 5 мбар. Коэффициенты проницаемости расположились в следующий ряд: толуол  $>$  1,3-бутадиен  $>$  пропилен. С применением лабораторного модуля с поверхностью мембраны  $0.02 \text{ м}^2$  степень извлечения ЛОС составила 95%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выделение паров легколетучих органических соединений (ЛОС) из газовых сред является важной проблемой в вопросах промышленной

безопасности и экологии на нефтегазовых, химических и нефтехимических предприятиях. ЛОС представляют собой органические соединения различной природы, которые испаряются в атмосферу при комнатной температуре. Источниками выбросов паров органических веществ в атмосферу являются технологические операции с резервуарами (хранилищами) топлив: слив-налив, транспортировка, длительное хранение; абгазы и продувочные газы технологических процессов органического синтеза, полимеризационных процессов, нефтехимии и нефтепереработки; производство растворителей и лакокрасочных материалов и др. Выделение и рекуперация ЛОС из газовых смесей представляет собой не только важную экологическую, но и ресурсосберегающую задачу. Таким образом, рекуперация и возвращение данных соединений в экономику страны позволила бы существенно улучшить ресурсосбережение, снизить отходы производств и негативное воздействие на экологию.

Разработка мембран для мембранного разделения парогазовых смесей имеет значительную научную и практическую значимость, поскольку именно материал мембраны определяет производительность и селективность разделения. Стоит отметить, что для данной разделительной задачи важным является селективный перенос именно паров ЛОС, поскольку это позволит использовать меньшую площадь мембран в модуле.

В табл. 5 приведены сравнительная экономическая оценка процессов очистки типичных газовых потоков, содержащих ЛОС.

Анализ этих данных показывает, что мембранные технологии очистки (или разделения) различных технологических потоков содержащих ЛОС являются серьезной альтернативой адсорбционной технологии и технологии термоокислительной очистки, поскольку исключают какие-либо выбросы в окружающую среду, в первую очередь, углекислого газа и других продуктов сгорания при любых исходных концентрациях ЛОС. Это главное преимущество мембранных технологий – они не генерируют новые выбросы (т.е. дополнительную нагрузку на окружающую среду), а позволяют вторично использовать регенерируемые индивидуальные легколетучие компоненты.

ТЕХНОЛОГИЯ	Производительность (Нм <sup>3</sup> /ч)	Капитальные затраты (\$)	Эксплуатационные расходы (в месяц, \$)
Термическое / каталитическое окисление (сжигание)	1699–849,505	280,000	15,700
Адсорбция (активированный уголь)	170–10,194	<280,000	45,000
Мембраны	340–2548	660,000	41,000

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10265, <https://rscf.ru/project/23-79-10265/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zheng H., Kong S., Yan Y., Chen N., Yao L., Liu X., Wu F., Cheng Yi., Niu Z., Zheng S., Zeng X., Yan Q., Wu J., Zheng M., Liu D., Zhao D., Shihua Q. // *Science of the Total Environment*. 2020. V. 703, P. 135505.
- Zadaka-Amir D., Nasser A., Nir, S., Mishael Y. G. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. V. 151. P. 216.
- Klett C., Duten X., Tieng S., Touchard S., Jestin P., Hassouni K., Vega-González A. // *Journal of hazardous materials*. 2014. V. 279. P. 356.
- Kim S.C., Nahm S.W., Shim W.G., Lee J.W., Moon H. // *Journal of hazardous materials*. 2007. V. 141. P. 305.
- Zhu Z., Wu R.J. // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015. V. 50. P. 276.
- Онищенко Г.Г. // *Иммунология*. 2006. Т. 27. №. 6. С. 352.
- Epstein A.C. // *Environmental Issues Concerning Hydraulic Fracturing*. 2017. V. 1. P. 113.
- Kaohsiung Leukemia Research Group // *American Journal of Epidemiology*. 2006. V. 164. №. 3. P. 200.
- Park J., Lee C-G., Ryu S-Y. // *Journal of Occupational Health*. 2006. V. 48. P. 216.
- Kampa M., Castanas E. // *Environ. Pollut.* 2008. V. 151. P. 362.
- Yang F., Liu C., Qian H. // *Environment International*. 2021. V. 155. P. 106684.
- Распопова Ю.И., Шарухо Г.В., Винокуров М.В. // Актуальные вопросы анализа риска при обеспечении санитарно-эпидемиологического благополучия населения и защиты прав потребителей: Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Пермь, 16–18 мая 2018 года. 2018, 607 с.
- Ермишов К.В., Конягина М.Н. // *Управленческое консультирование*. 2019. № 6. С. 126.
- Zhen H., Jang S.M., Teo W.K., Li K. // *Journal of applied polymer science*. 2006. V. 99. P. 2497.
- Feng X., Liu H., He C., Shen Z., Wang T. // *Catalysis Science & Technology*. 2018. V. 8. P. 936.
- Gan G., Li X., Wang L., Fan S., Li J., Liang F., Chen A. // *ACS Catalysis*. 2019. V. 9. P. 10931.
- Alqaheem Y., Alomair A., Vinoba M., Pérez A // *International Journal of Polymer Science*. 2017. V. 2017. P. 4250927.
- Yang C., Miao G., Pi Y., Xia Q., Wu J., Li Z., Xiao J. // *Chemical Engineering Journal*, 2019. V. 370. P. 1128.
- Everaert K., Baeyens J. // *J. Hazard. Mater.* 2004. V. 109. P. 113.
- Spivey J.J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. V. 26. P. 2165.
- Zhang Z., Jiang Z., Shangguan W. // *Catal. Today*. 2016. V. 264. P. 270.
- Tang W., Liu G., Li D., Liu H., Wu X., Han N., Chen Y. // *Sci. China Chem.* 2015. V. 58. P. 1359.
- Ji J., Xu Y., Huang H., He M., Liu S., Liu G., Xie R., Feng Q., Shu Y., Zhan Y., Fang R., Ye X. // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 327. P. 490.
- Affonso Nóbrega P.H., Rohani V., Fulcheri L. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 364. P. (2019), pp. 37–44.
- Malakar S., Saha P.D., Baskaran D., Rajamanickam R. // *Environ. Tech. Innovation*. 2017. V. 8. P. 441.
- Liotta L.F. // *Appl. Catal., B*. 2010. V. 100. P. 403.
- Lou B.Z., Shakoob N., Adeel M., Zhang P., Huang L.L., Zhao Y.W., Zhao W.C., Jiang Y.Q., Rui Y.K. // *J. Clean Prod.* 2022. V. 363. P. 132523.
- Liu B., Ji J., Zhang B., Huang W., Gan Y., Leung D.Y.C.; Huang, H. // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 422. P. 126847.
- Liang Y., Liu Y., Deng J., Zhang K., Hou Z., Zhao X., Zhang X., Zhang K., Wei R., Dai H. // *Environ. Sci. Technol.* 2019. V. 53. P. 5926.
- Zhao R., Wang H., Zhao D., Liu R., Liu S., Fu J., Zhang Y., Ding H. // *International journal of molecular sciences*. 2022. V. 23. P. 13739.
- Son Y.S. // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 316. P. 609.
- Dunn R.F., El-Halwagi M.M. // *Waste Manage.* 1994. V. 14. P. 103.
- Liu Y., Feng X., Lawless D. // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 271. P. 114.
- Luengas A., Barona A., Hort C., Gallastegui G., Platel V., Elias A. // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2015. V. 14. P. 499.
- Heymes F., Manno-Demoustier P., Charbit F., Fanlo J.L., Moulin P. // *Chemical Engineering Journal*. 2006. V. 115. P. 225.
- Belaissaoui B., Le Moullec Y., Favre E. // *Energy*. 2016. V. 95. P. 291.
- Zhen H., Jang S. M., Teo W. K., Li K. // *Journal of applied polymer science*. 2006. V. 99. P. 2497.
- Dumont E., Darracq G., Couvert A., Couriol C., Amrane A., Thomas D., Andrès Y., Le Cloirec P. // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 168. P. 241.
- Heymes F., Manno-Demoustier P., Charbit F., Fanlo J.L., Moulin P. // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 115. P. 225.
- Khan F.I., Ghoshal A. Kr // *J. Loss. Prevent. Proc.* 2000. V. 13. P. 527.

41. Dwivedi P., Gaur V., Sharma A., Verma N. // Sep. Purif. Technol. 2004. V. 39. P. 23.
42. Kamal M.S., Razzak S.A., Hossain M.M. // Atmos. Environ. 2016. V. 140. P. 117.
43. Gan G., Fan S., Li X., Zhang Z., Hao Z. // Journal of Environmental Sciences. 2023. V. 123. P. 96.
44. Zhang W., Cheng H., Niu Q., Fu M., Huang H., Ye D. // Environmental science & technology. 2019. V. 53. P. 7632.
45. Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M. // Chemical Engineering Journal. 2013. V. 219. P. 499.
46. Wang L., Li J., Gan G., Fan S., Chen X., Liang F., Wei L., Zhang Z., Hao Z., Li X. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2020. V. 59. P. 19793.
47. Villacañas F., Pereira M.F.R., Órfão J.J., Figueiredo J.L. // Journal of colloid and interface science. 2006. V. 293. P.128.
48. Lashaki M.J., Atkinson J.D., Hashisho Z., Phillips J.H., Anderson J.E., Nichols M. // Journal of hazardous materials. 2016. V. 317. P. 284.
49. Zhu L., Li X., Feng X., Li X., Xu X. // Journal of Porous Materials. 2016. V. 23. P. 957.
50. Dou B., Hu Q., Li J., Qiao S., Hao Z. // Journal of hazardous materials. 2011. V. 186. P. 1615.
51. Bradley R.H., Smith M.W., Andreu A., Falco M. // Applied Surface Science. 2011. V. 257. P. 2912.
52. Oh K.J., Park D.W., Kim S.S., Park S.W. // Korean Journal of Chemical Engineering. 2010. V. 27. P. 632.
53. Peinemann K.V., Ohlrogge K. Separation of organic vapors from air with membranes // Membrane Processes in Separation and Purification. Springer, Dordrecht, 1994. P. 357–372.
54. Ohlrogge K., Peinemann K.-V., Wind J., Behling R.-D. // Separation Science and Technology. 1990. V. 25. P. 1375.
55. Li Y.E., Duchateau D.L. Process and System for Selective Abatement of Reactive Gases and Recovery of Perfluoro Compound Gases. U.S. Patent 5759237, 1998.
56. Chung I.J., Lee K.R., Hwang S.T. // J. Membr. Sci. 1995. V. 105. P. 177.
57. Tseng H.-H., Lau W.J., Al-Ghouti M.A., An L. 60 Years of the Loeb-Sourirajan. Membrane, Principles, New Materials, Modelling, Characterization, and Applications. Elsevier, 2022.
58. Ogieglo W., Rahimi K., Rauer S.B., Ghanem B., Ma X., Pinnau I., Wessling M // The Journal of Physical Chemistry B. 2017. V. 121. P. 7210–7220.
59. Baker R. W., Low B. T. // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 6999.
60. Nitsche V., Ohlrogge K., Stürken K. // Chemical Engineering & Technology. 1998. V. 21. P. 925.
61. Rebollar-Pérez G., Carretier E., Lesage N., Moulin P. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2012. V. 18. P. 1339.
62. Yampolskii Y., Starannikova L., Belov N., Bermeshev M., Gringolts M., Finkelshtein E. // Journal of membrane science. 2014. V. 453. P. 532.
63. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V. // Separation and Purification Technology. 2020. V. 241. P. 116696.
64. Ямпольский Ю.П. // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 66.
65. Bernardo P., Drioli E., Golemme G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 4638.
66. Galizia M., De Angelis M.G., Finkelshtein E., Yampolskii Y.P., Sarti G.C. // Journal of membrane science. 2011. V. 385. P. 141.
67. Merkel T.C., Bondar V., Nagai K., Freeman B.D. // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2000. V. 38. P. 273.
68. Ricci J., Bennin T., Ediger M. D. // Macromolecules. 2018. V. 51. P. 7785.
69. Yampolskii Y. // Polymer Reviews. 2017. V. 57. P. 200.
70. Liu L., Chakma A., Feng X. // Chemical engineering science. 2006. V. 61. P. 6142.
71. Liu L., Chakma A., Feng X. // Journal of membrane science. 2006. V. 279. P. 645.
72. Xu R., Wang B., Cai Y. // Scientific Reports. 2022. V. 12. P. 1025.
73. Kimmerle K., Bell C.M., Gudernatsch W., Chmiel H. // Journal of Membrane Science. 1988. V. 36. P. 477.
74. Lin D., Ding Z., Liu L., Ma R. // Chemical Engineering Research and Design. 2012. V. 90. P. 2023.
75. Zhmakin V.V., Teplyakov V.V. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 186. P. 145.
76. Khan F.I., Ghoshal A.K. // Journal of loss prevention in the process industries. 2000. V. 13. P. 527.
77. Gales L., Mendes A., Costa C. // Journal of Membrane Science. 2002. V. 197. P. 211.
78. Lue S.J., Chen W.W., Wang, S.F. // Separation Science and Technology. 2009. V. 44. P. 3412.
79. Yang W., Zhou H., Zong C., Li Y., Jin W. // Separation and Purification Technology. 2018. V. 200. P. 273.
80. Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R., Sarti G.C., Sanders E.S. // Journal of Membrane Science. 2007. V. 306. P. 75.
81. Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. // Journal of polymer science part B: Polymer physics. 1987. V. 25. P. 1263.
82. Berean K., Ou J.Z., Nour M., Latham K., McSweeney C., Paull D., Halim A., Kentish S., Doherty C. M., Hill A. J., Kalantar-zadeh K. N. // Sep. Purif. Technol. 2014. V. 122. P. 96.

83. Zhan X., Li J., Huang J., Chen C. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2010. V. 160. P. 632.
84. Gu J., Bai Y., Zhang L., Deng L., Zhang C., Sun Y., Chen H. // *Int. J. Polym. Sci.* 2013. V. 2013. P. 529474.
85. Rao H. X., Liu F. N., Zhang Z. Y. // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 303. № 1–2. P. 132.
86. Borisov I.L., Grushevenko E.A., Volkov A.V. // *Membranes and Membrane Technologies*, 2020. V. 2. P. 318.
87. Lue S.J., Tsai C.L., Lee D.-T., Mahesh K.P.O., Hua M.Y., Hu C.-C., Jean Y.C., Lee K.-R., Lai J.Y. // *Journal of Membrane Science*. 2010. V. 349. P. 321.
88. Zhao X., Chen Y., Ding Q., Xiao T., Yang X. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V.62. P. 13974.
89. Shen B., Zhao S., Yang X., Carta M., Zhou H., Jin W. // *Sep. Purif. Technol.* 2022. V.280. P. 119974.
90. Şahin F., Topuz B., Kalıpçılar H. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 598. P. 117792.
91. Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S., Bakhtin D.S., Levin I.S., Bondarenko G.N., Volkov V.V., Volkov A.V. // *Materials Today Chemistry*. 2021. V. 22. P. 100598
92. Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Бахтин Д.С., Легков С.А., Бондаренко Г.Н., Волков А.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2017. Т. 7. С. 117
93. Grushevenko E., Rokhmanka T., Sokolov S., Basko A., Borisov I., Pochivalov K., Volkov A. // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 4436.
94. Petrusová Z., Machanová K., Stanovský P., Izák P. // *Separation and Purification Technology*. 2019. V. 217. P. 95.
95. Baker R.W. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P.1393.
96. AKomaladewi A.A I.A.S., Aryanti P.T.P., Subagia I.D., Werten I.G. // *Journal of Physics: Conf. Series*. 2019. V. 1217. P. 012046.
97. Li Y.-E., Paganessi J.E., Vassallo D., Fleming G.K. US Patent № 6312502, 2001.
98. Rebollar-Perez G., Carretier E., Lesage N., Moulin P. // *Membranes*. 2011. V. 1. P. 80.

## Capture and Recovery of Volatile Organic Compounds Vapors Using Membrane Technology

E. G. Novitsky<sup>1</sup>, P. O. Tokarev<sup>1</sup>, Yu. I. Matveeva<sup>1</sup>, V. V. Volkov<sup>1</sup>, E. A. Grushevenko<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS

\*e-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

The problem of separation and recovery of volatile organic compounds (VOC) vapors is important both from the point of view of reducing the negative anthropogenic impact on the environment and from the point of view of resource conservation. The main classes of VOCs are, first of all, aliphatic, aromatic and oxygen-containing hydrocarbons. A significant source of VOC emissions of various natures are waste gas process flows (or off-gases) of petrochemical industries (polymerization processes, hydrotreating, isomerization, dehydrogenation, etc.). The capture and recovery of VOC vapors is implemented mainly using recovery technology and decomposition technology.

This review is devoted to a brief overview of modern technologies for the removal and recovery of VOCs from vapor-gas mixtures. The technology of membrane separation of vapor-gas mixtures, including promising membrane materials, is considered in detail. This technology allows for the selective separation of VOCs, and the purified main gas flow can be returned to the production cycle, if necessary, without additional preparation.

**Key words:** volatile organic compounds, VOCs, vapor recovery, membrane separation of vapor-gas mixtures

УДК 544.6.018.4

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

© 2024 г. Е. С. Матвеев<sup>а,\*</sup>

Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

620002 Екатеринбург, Россия

\*e-mail: Egor.Matveev@urfu.ru

Поступила в редакцию 22.03.24

После доработки 10.06.24

Принята к публикации 18.06.24

В обзоре приведено описание композиционных электролитов на основе классических солевых матричных фаз, а также показаны возможности создания композитов при использовании простых или сложнооксидных матриц, где в качестве гетерогенного допанта используют простые вещества, соли, простые и сложные оксиды. Влияние композиционного эффекта на электропроводность обсуждается с точки зрения различных теорий его количественного описания. Обобщены причины возникновения композиционного эффекта. Увеличение ионной проводимости обусловлено разупорядочением поверхностного слоя в межзеренном пространстве, аморфизацией или растеканием матричной фазы или фазы гетерогенного допанта по поверхности другой фазы вследствие различия поверхностной энергии, а также возможностью совместного проявления этих механизмов при использовании сложнооксидных эвтектических композитов с обработкой выше температуры эвтектики системы.

**Ключевые слова:** композиционные твердые электролиты, композиционный эффект, ионная проводимость, электрохимические устройства, ТОТЭ, функциональные свойства, керамические мембраны

**DOI:** 10.31857/S2218117224040027, **EDN:** MQGNDQ

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Композиционные твердые электролиты имеют широкое применение в качестве электролитических мембран различных электрохимических устройств: топливных элементов, сенсоров, электролизеров, мембранных реакторах и т.д. [1]. Широкие перспективы использования композиционных твердых электролитов объясняются не только возможностью радикального улучшения параметров ионного переноса, но и возможностью осуществить “тонкую” подгонку по целому комплексу практически важных свойств благодаря способности варьирования их состава.

Историческое развитие тематики композиционных электролитических материалов началось с опубликованной в 1973 году работы Лианга [2], где был описан эффект увеличения электропроводности на полтора порядка для системы на основе иодида лития с гетерогенным допантом — оксидом алюминия.

В дальнейшем композиционные электролиты на основе аналогичных систем “соль—изолятор” были широко изучены. В большинстве систем

наблюдался эффект значительного увеличения ионной электропроводности, который назвали композиционным эффектом (КЭ). Метод создания композиционных электролитов называется гетерогенным допированием.

Формирование композиционных электролитов может происходить при использовании жидкой (в определенных условиях расплавленной фазы) [3–14], полимерной фазы [15, 16] и при создании полимерных мембран с неорганическими наночастицами в качестве гетерогенного допанта [17, 18]. При этом обзорные работы, касающиеся рассмотрения композиционных систем, немногочисленны [19]. Однако расширение и систематизация знаний о композиционных системах является необходимым, поскольку, с одной стороны, в прикладном аспекте именно композиционные твердые электролиты имеют значимый интерес благодаря уникальности их свойств [20], с другой стороны — систематизация позволяет выделить ключевые точки, принципиальные для определения стратегии гетерогенного допирования ионных соединений при прогнозировании эффекта увеличения электропроводности.

В настоящем обзоре систематизированы результаты исследований композиционных систем, рассмотрены причины композиционного эффекта электропроводности с точки зрения различных эффектов, происходящих на границах раздела фаз [21].

## 2. ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В работах [22–24] изучены композиционные системы на основе AgI [22] и LiClO<sub>4</sub> [23, 24] с гетерогенной добавкой алмазов в нанодисперсном состоянии (C<sub>нд</sub>). В обоих случаях авторы отмечают отсутствие химического взаимодействия между основной фазой и нанодиамазами.

Композиционный эффект увеличения электропроводности (см. рис.1) составляет около трех и пяти порядков величины, соответственно. Авторы этих работ предполагают, что введение нанодиамазов в матрицу AgI приводит к стабилизации модификаций β-AgI, γ-AgI [22], локализуемых в межзеренном пространстве индивидуальных фаз AgI и C<sub>нд</sub>.

В работах [25–30] проведено изучение композиционных систем на основе протонпроводящих гидрофосфатов щелочноземельных элементов и их смесей с добавкой пирофосфата кремния (см. рис. 2). Введение добавки SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> стабилизирует высокотемпературную модификацию CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> до более низкой температуры, а также вызывает ее аморфизацию [27].

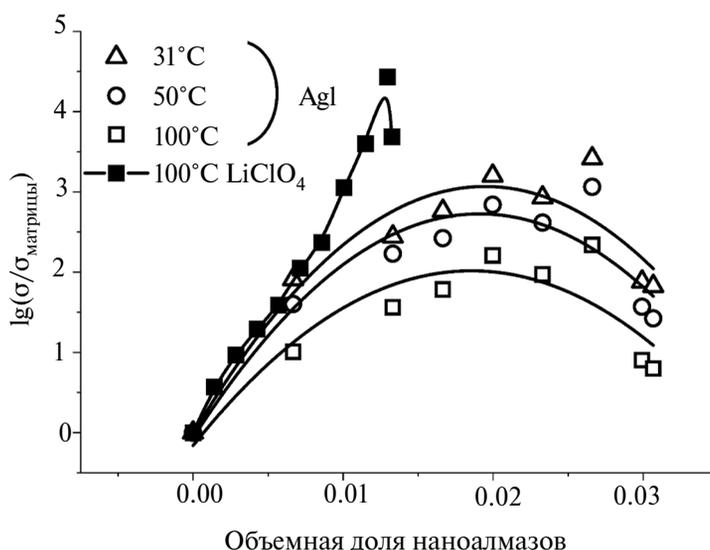


Рис. 1. Концентрационная зависимость относительной электропроводности образцов в системе  $(1-x)A \cdot xC_{\text{нд}}$  ( $A = \text{AgI, LiClO}_4$ ) [22–24]. График сделан автором обзора на основании данных публикаций [22–24].

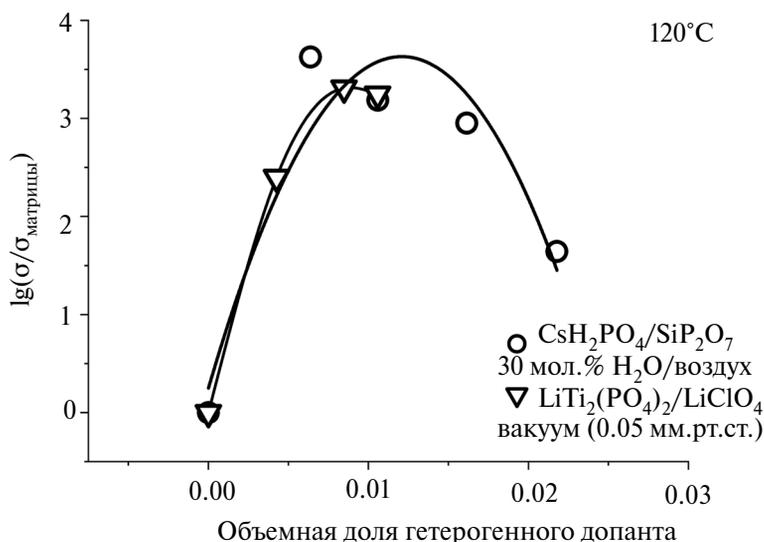


Рис. 2. Концентрационные зависимости относительной электропроводности композитов в системах на основе солей CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [27] и LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/LiClO<sub>4</sub> [31]. График сделан автором обзора на основании данных публикаций [27, 31].

Авторы работ [25, 26, 28, 29] изучали электропроводность композиционных образцов на основе  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ . Гетерогенным допантом выступали добавки  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  [26]. Композиционные образцы в системе  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2\text{—SiP}_2\text{O}_7$  проявляют более высокие значения проводимости в сравнении с данными для  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ . Независимо от количества  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  эффект увеличения электропроводности в интервале температур  $150^\circ\text{—}200^\circ\text{C}$  находится в пределах 1 порядка величины [25]. К причинам возникновения КЭ авторы работы относят межфазное взаимодействие матрицы и допанта, ссылаясь на сходство с другими композиционными системами.

Композиты на основе смешанного ортофосфата титана (IV)-лития  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  с гетерогенным допантом перхлоратом лития  $\text{LiClO}_4$  показывают уменьшение энергии активации и увеличение литий-ионной электропроводности [31]. С учетом полученных данных поведение электропроводности композитов предположительно объясняется, во-первых, снижением зернограничного вклада электропроводности матрицы, во-вторых, вкладом высокопроводящих слоев аморфизованного допанта на поверхности матричной фазы.

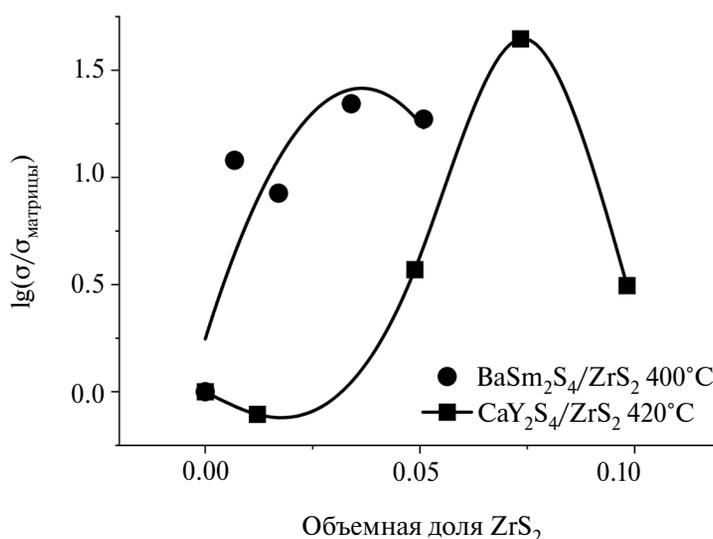
Методом гетерогенного допирования также модифицировали соединения состава  $\text{MLn}_2\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Yb}$ ) [32–34] добавкой сульфида циркония (IV). Введение гетерогенного допанта приводит к повышению общей и ионной электропроводности до двух порядков величины, концентрационные зависимости представлены на рис. 3, для матричных фаз при расчете ионной проводимости использованы данные работы [35]. Природа КЭ электропроводности объясняется авторами работы появлением на границах зерен

высокопроводящего ионного соединения. Также отмечена роль метода приготовления композита: сульфидирование оксидной шихты, полученной по керамической технологии, приводит к получению композиционных электролитов с оптимальными свойствами вследствие более однородного распределения гетерогенного допанта по границам зерен.

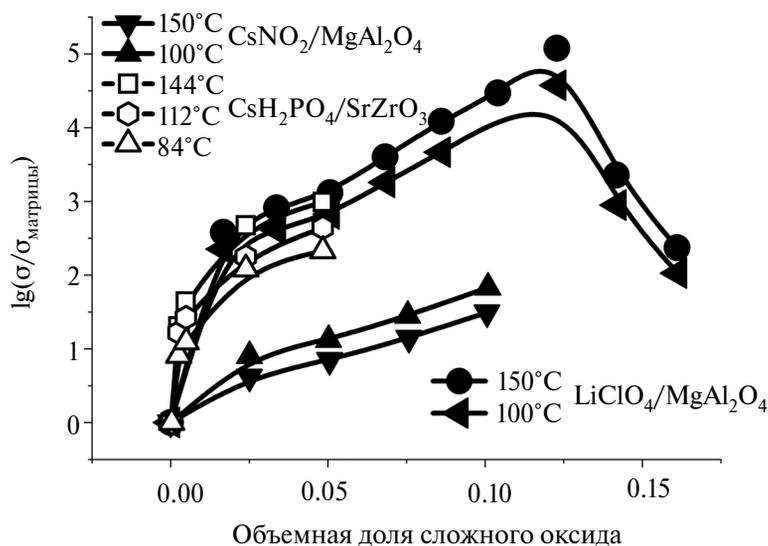
Опубликован ряд работ [36–42] по изучению композиционных электролитических систем типа “соль – простой оксид”, в которых были подтверждены закономерности влияния дисперсности, удельной поверхности гетерогенного допанта. Выделяется роль кислотно-основной природы простого оксида и связанных с этим эффектов, определяющих распределение фаз в композиционной керамике. Природа композиционного эффекта электропроводности обсуждается в ключе возникновения высокоразупорядоченных поверхностных участков или аморфизованных слоев на границе раздела фаз в композите [43–45].

Авторами работ [46–48] изучены композиционные электролиты в системах  $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{—SrZrO}_3$  [46],  $\text{CsNO}_2$  [47] и  $\text{LiClO}_4$  [48] с гетерогенным допантом  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . На рисунке 4 приведены концентрационные зависимости электропроводности композитов.

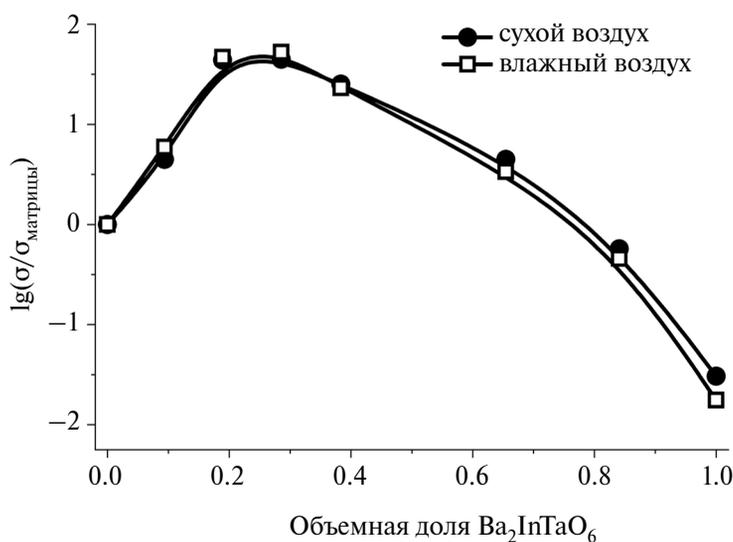
Установленный композиционный эффект проводимости достигает  $1.5\text{—}5$  порядков величины в зависимости от температуры съемки. Доказанную природу КЭ обсуждают только в работе [46], к причинам возникновения относят аморфизацию матричной фазы  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  на поверхности  $\text{SrZrO}_3$  вследствие межфазного взаимодействия, что подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии. При этом индифферентность исходных фаз по отношению друг к другу подтверждена рентгеновскими исследованиями.



**Рис. 3** Концентрационные зависимости относительной электропроводности образцов в композиционных системах на основе  $\text{MLn}_2\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Yb}$ ) [32–34]. График сделан автором обзора на основании данных публикаций [32–34].



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости относительной электропроводности для образцов в системах CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – SrZrO<sub>3</sub> [46], CsNO<sub>2</sub> – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [47] и LiClO<sub>4</sub> – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [48]. График сделан автором обзора на основании данных публикации [46–48].



**Рис. 5.** Концентрационные зависимости общей электропроводности образцов в системе Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Ba<sub>2</sub>InTaO<sub>6</sub> [53], полученные в атмосфере воздуха с различной влажностью. График сделан автором обзора на основании данных публикации [53].

Для матрицы титаната лития Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> в качестве гетерогенного допанта выбраны диэлектрики: простой оксид TiO<sub>2</sub> [49, 50] и сложный оксид Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> [50]. При гетерогенном допировании снижается величина зернограницного сопротивления, что объясняется с точки зрения образования когерентных границ между фазами и перераспределением катионов лития. Различия эффектов (1 порядок величины для гетерогенного допанта TiO<sub>2</sub> и 2 порядка величины для Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>) объясняются разным сопряжением матрицы и гетерогенного допанта вследствие различий структурных типов.

В работах [51–55] исследованы композиционные эвтектические электролиты на основе браунмиллерита Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (или его твердых растворов Ba<sub>2</sub>In<sub>1.7</sub>W<sub>0.3</sub>O<sub>5.45</sub> [54] и Ba<sub>2</sub>In<sub>1.57</sub>Al<sub>0.43</sub>O<sub>5</sub> [55]) с гетерогенным допантом общей формулы Ba<sub>2</sub>InMO<sub>6</sub> (M = Nb, Ta). Такие композиты с температурой обработки выше эвтектической демонстрируют увеличение общей электропроводности по сравнению с матричной фазой более чем на 1.5 порядка величины. Концентрационная зависимость электропроводности для системы Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Ba<sub>2</sub>InTaO<sub>6</sub> представлена на рис. 5. Авторы работы [53] к факторам, обуславливающим увеличение

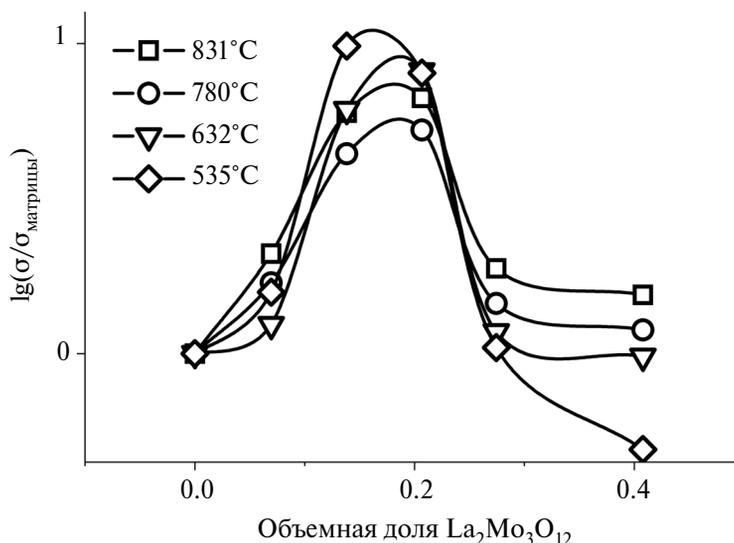


Рис. 6. Концентрационная зависимость относительной объемной электропроводности образцов в системе  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{--La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [56]. График сделан автором обзора на основании данных публикации [56].

электропроводности, относят изменение микроstructures композиционной керамики: при кристаллизации эвтектики появляется аморфизованный слой на поверхности зерен матричной фазы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и стабилизация ее высокотемпературной модификации, характеризующейся разупорядоченным расположением вакансий кислорода.

В работе [56] рассматриваются композиционные электролиты на основе димолибдата лантана в эвтектической системе  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{--La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Композиционные образцы с температурой обработки ниже температуры эвтектики демонстрируют увеличение объемной электропроводности (см. рис. 6), максимальный эффект увеличения электропроводности достигается для образца с 10 мол.% допанта и составляет один порядок величины. В отличие от вышеописанных композитных систем на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  повышение электропроводности не было обусловлено стабилизацией высокотемпературной разупорядоченной модификации матричной фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  [56]. Для этой системы доказано образование высокопроводящей фазы  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  на поверхности зерен между компонентами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Кроме того, образование фазы состава  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  приводило к нарушению стехиометрии  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и дополнительному эффекту разупорядочения поверхности основной фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

В работах [57–67] выполнены системные исследования большого круга композиционных эвтектических систем на основе шеелитов  $\text{ABO}_4$  ( $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ ;  $B = \text{V, W}$ ) и  $M''_2(M''\text{O}_4)_3$  ( $M' = \text{In, La, Nd, Sm}$ ;  $M'' = \text{Mo, W}$ ) с гетерогенным допантом-диэлектриком ( $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ ) и/или полупроводником ( $\text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3, \text{WO}_3$ ). В большинстве из указанных композиционных систем наблюдается

значительное увеличение ионной проводимости по сравнению с матричной фазой. К причинам такого поведения электропроводности композитов авторы относят различные факторы: растекание гетерогенного допанта по поверхности матричной фазы, увеличение концентрации дефектов на границе раздела фаз в композите, а также аморфизацию матричной фазы на границе раздела фаз матрица/допант, образование структурных искажений или новых структур на границах раздела, что некоторые авторы относят к образованию новой неавтономной фазы [68]. При этом стоит выделить системы “диэлектрик – полупроводник”, на основе которых получены композиты с неожиданно высокой ионной электропроводностью, не характерной ни для одной из фаз, составляющих композиционный электролит. Для таких систем введен термин “метакомпозиты” [69, 70]. Например, в системе  $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$  доказано, что в результате межфазного поверхностного взаимодействия происходит образование неавтономной фазы промежуточного состава  $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$ , не представленной на диаграмме состояния системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$  [67]. При этом ионная электропроводность такой фазы может достигать значений  $0.01\text{--}1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  [58], что критично влияет на поведение электропроводности для композиционных образцов.

В работах [71–74] матричную фазу соли  $\text{CsNO}_2$  модифицировали композитом общего состава  $\text{MSnO}_3/\text{SnO}_2$  ( $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ), полученного при разложении продукта совместного осаждения гидроксида олова (IV) и соответствующего гидроксида металла M. Отличительной особенностью указанных систем является получение трехфазных композиционных электролитов, где в качестве гетерогенного допанта выступает композит в наноразмерном состоянии – нанокомпозит. При аттестации

электрических свойств трехфазных композиционных образцов установлено, что введение нанокompозита приводит к повышению электропроводности композиционного образца на  $1/2 - 2$  порядка величины по сравнению с исходной солью  $\text{CsNO}_2$ . Природа композиционного эффекта авторами работ глубоко не обсуждается, но указывается роль границы раздела фаз “соль – нанокompозит” в формировании ионной электропроводности композитов.

В литературе [75] приводится феноменологическое описание поведения электропроводности для трехфазных композиционных образцов. В модельных условиях математическое выражение электропроводности для трехфазной системы “электронный проводник (1) / электролит (2) / диэлектрик (3)” представлено следующим видом:

$$\sigma^{\alpha(f)} = \sigma_3^{\alpha(f)} f_1 + \sigma_2^{\alpha(f)} f_2 (1 - \gamma f_3) + \sigma_s^{\alpha(f)} \gamma f_2 f_3 + \sigma_3^{\alpha(f)} f_3$$

где  $\alpha(f) = \alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2 + \alpha_3 f_3$ ; для сферических частиц:  $\alpha_1 = 2/3$ ,  $\alpha_2 = (-1/3) \cdot f_1 + (2/3) \cdot (1 - f_1)$ ,  $\alpha_3 = -1/3$ ;  $\gamma$  – доля объема, занимаемая поверхностной фазой, зависит от толщины поверхностного слоя ( $\lambda$ ) и размера частиц ( $L$ ) по уравнению  $\gamma = \delta\lambda/L$ .

### 3. ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ЭФФЕКТА

При рассмотрении композиционных систем “ионный проводник – гетерогенный допант” было показано, что в таких системах гетерогенное допирование приводит к значительному увеличению электропроводности композиционного образца по сравнению со значениями электропроводности исходных фаз. В табл. 1 сопоставлены данные по электропроводности матричной фазы и наиболее высокопроводящих композиционных образцов.

Подводя итог, можно заключить, что в области границы раздела матричной фазы и фазы допанта происходит формирование разупорядоченного (и, как правило, высокопроводящего) поверхностного слоя. Также при гетерогенном допировании возможны размерные эффекты, которые возникают вследствие различия поверхностных энергий матричной фазы и фазы гетерогенного допанта. Это может приводить, например, к аморфизации одной из фаз композита, растекание одной фазы по поверхности другой и т.д. Так, например, причиной возникновения композиционного эффекта проводимости в системах “соль–простой/сложный оксид” или “простой/сложный оксид–соль” (см. рис. 7) является твердофазное растекание и/или аморфизация солевой фазы по другому компоненту композиционного электролита. При этом, для систем “ионная соль–простой/сложный оксид” происходит стабилизация высокотемпературной и, соответственно, высокопроводящей модификации ионной соли.

Кроме того, при твердофазном растекании и формировании композита с матричной распределенной структурой в межзеренном пространстве между базовой фазой и гетерогенным допантом возможно образование новой неавтономной высокопроводящей поверхностной микро-фазы иного состава по сравнению с исходными фазами, что приводит к значительному увеличению ионной проводимости композиционных образцов. Образование неавтономной высокопроводящей поверхностной микро-фазы наблюдалось в композиционных электролитах на основе молибдатов и вольфраматов  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$  с гетерогенным допантом – диэлектриком  $\text{MoO}_3$  или  $\text{WO}_3$ , также в системах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{BaSm}_2\text{S}_4/\text{ZrS}_2$ ,  $\text{CaY}_2\text{S}_4/\text{ZrS}_2$  даже в отсутствии твердофазного растекания, но лишь в местах контакта зерен двух фаз (см. рис. 8).

Для композиционных эвтектических систем большее значение имеет температура обработки. Так обработка композиционных систем выше температуры эвтектики ( $t_{\text{эвт}}$ ) и последующей кристаллизации расплава (при охлаждении) эвтектического состава, приводит к образованию на поверхности и в объеме основной фазы кристаллитов субмикронных размеров, при этом возможна как частичная, так и полная стабилизация высокопроводящих модификаций. Такие эффекты описаны для систем  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5/\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$  и  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5/\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ . При обработке выше  $t_{\text{эвт}}$  и последующей эвтектической кристаллизации происходит изменение морфологии и микроструктуры композиционных образцов (см. рисунок 9), при этом формируются кристаллиты с повышенной степенью дефектности (то есть, степенью разупорядоченности в кислородно-ионной подрешетке). Доказана возможность стабилизации высокотемпературной тетрагональной и даже кубической модификации  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  с полным разупорядоченным состоянием в кислородно-ионной подрешетке [76].

Таким образом, к настоящему моменту композиционный эффект увеличения ионной проводимости хорошо изучен для систем “соль | диэлектрик”, “соль | ионный оксид”, “соль | соль”. То есть, для систем с катионной проводимостью. Что касается композиционных оксидных систем с кислород-ионной проводимостью, то, хотя за последнее десятилетие ученые пришли к пониманию определяющей роли поверхностных фаз в процессе формирования высокой кислород-ионной проводимости, но до сих пор нет даже **прогностического метода** выбора систем, в которых возможен композиционный эффект. Это обстоятельство обусловлено следующими причинами: 1) трудностью сопряжения поверхностных атомных сеток для двух высокотемпературных жестких матриц и 2) ограниченными возможностями в выборе элементов композиции, иными словами, ограниченным

Система	Ссылка	$\log\sigma_1$ (матрица)	$\log\sigma$ (композит)	Величина КЭ (по сравнению с матричной фазой)
LiI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[2]	-6.6	-4.9 (25°C)	~3
AgI/C <sub>нд</sub>	[22]	-5	-2.6 (100°C)	~2
LiClO <sub>4</sub> /C <sub>нд</sub>	[23, 24]	-6.5	-4 (150°C)	~3
CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /SiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[27]	-6.7	-2.5 (110°C)	~4
CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Ba(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[77]	-7.5	-2.5 (125°C)	~5
CsH <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /SiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[26, 28]	-2.6	-1.75 (100°C)	~1
LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /LiClO <sub>4</sub>	[31]	-6.4	-4 (100°C)	~1.5
BaSm <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /ZrS <sub>2</sub>	[32-34]	-6.2	-4.5 (380°C)	~1.5
CaY <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /ZrS <sub>2</sub>	[32-34]	-7.2	-4.5 (380°C)	~2.5
RbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	[38]	-5.5	-3.5 (200°C)	~2
CsHSO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[39]	-3	-1.5 (350°C)	~1.5
CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /SrZrO <sub>3</sub>	[46]	-7.6	-5.5 (84°C)	~2
CsNO <sub>2</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[47]	-7.7	-4.9 (100°C)	~2.5
LiClO <sub>4</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[48]	-7.6	-2.5 (100°C)	~5
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /TiO <sub>2</sub>	[50]	-12.7	-11.2 (25°C)	~1
La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> /La <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	[56]	-4.26	-3.27 (535°C)	~1
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /LiTiO <sub>3</sub>	[50]	-12.7	-11 (25°C)	~1.5
Ba <sub>2</sub> In <sub>1.57</sub> Al <sub>0.43</sub> O <sub>5</sub> /Ba <sub>2</sub> InAlO <sub>5</sub>	[55]	-5	-4.5 (350°C)	~0.3
Ba <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ba <sub>2</sub> InNbO <sub>6</sub>	[51, 52]	-5.0	-3.18 500°C	~1.5
Ba <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ba <sub>2</sub> InTaO <sub>6</sub>	[53]	-5.7	-4 400°C	~2
CsNO <sub>2</sub> /(MgSnO <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub> )	[71]	-5	-2.9 (260°C)	~2
CsNO <sub>2</sub> /(CaSnO <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub> )	[74]	-4.4	-2.9 (230°C)	~1.5
CsNO <sub>2</sub> /(SrSnO <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub> )	[73]	-5.4	-4.5 (150°C)	~1
CsNO <sub>2</sub> /(BaSnO <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub> )	[72]	-4.4	-2.9 (230°C)	~1.5

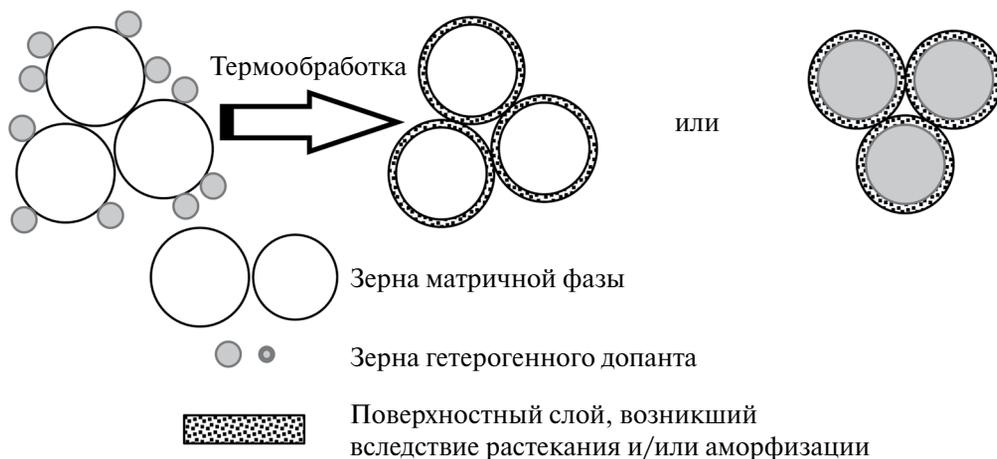


Рис. 7. Схема микроструктурных особенностей композитов в системах с растеканием фазы соли по другой фазе.

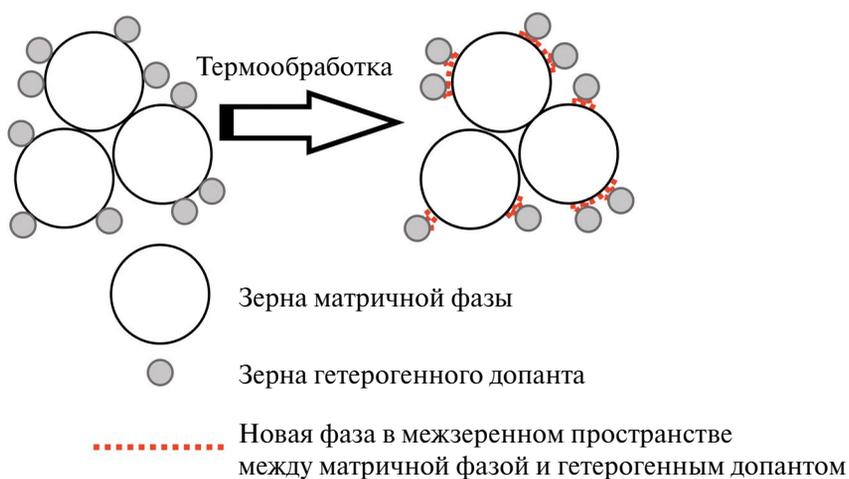


Рис. 8. Схема микроструктурных особенностей композитов в системах с образованием новой высокопроводящей фазы, отличной по составу от исходных фаз.

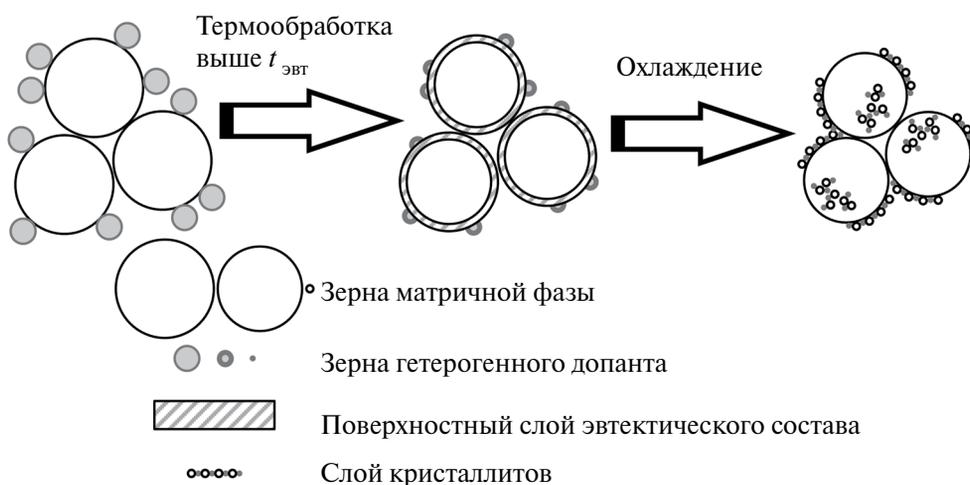


Рис. 9. Схема микроструктурных особенностей композитов в системах с образованием кристаллических разупорядоченных фаз при кристаллизации эвтектики с размером зерен субмикронного размера.

кругом систем, компоненты которых не участвуют в химическом взаимодействии.

Теоретический взгляд на природу композиционного эффекта электропроводности и математическое описание концентрационной зависимости электропроводности композиционных электролитов Джоу Т., Вагнером Дж. [78] и Майером И. [21, 79–83] была предложена модель пространственного заряда. Учитывая малую подвижность плотного слоя, связанного с поверхностью допанта А, проводимость ионной соли определяется диффузным слоем дефектов. При этом показано влияние поверхности на величину концентрации дефектов: при комбинировании граничных условий для возникновения ДЭС (его отсутствие, обогащение катионными вакансиями или, наоборот, обогащение анионными вакансиями) и модельных процессов дефектообразования для композиционных электролитов типа “МХ–А” формулируется понятие “степени влияния” поверхности, которое может приводить к значительному росту концентрации дефектов диффузного слоя. Незначительная концентрация приповерхностных дефектов не оказывает влияния на кристаллическую структуру, соответственно, можно допустить равенство подвижности дефектов диффузного слоя и их подвижности в объеме кристалла. ДЭС в перпендикулярном направлении поверхности кристалла должен препятствовать переносу ионов вследствие повышенного сопротивления одного из слоев из-за низкой концентрации наиболее подвижных носителей. При незначительном сопротивлении плотного слоя из-за его малой толщины, барьерным слоем считается обедненный по наиболее подвижным дефектам диффузный слой.

При рассмотрении морфологии композиционного образца [79–82] как фазы ионной соли (матрицы), покрытой слоем частиц оксида (гетерогенного допанта), в композите происходит перераспределение компонентов и их межфазное взаимодействие. Это приводит к перекрыванию двойных электрических слоев на поверхности компонентов, соответственно, необходим учет объемной доли ДЭС при расчете значений электропроводности по уравнению:

$$\sigma = (1 - f)\sigma_{\infty} + 3e\gamma \frac{2\lambda_D}{L} f v_V \sqrt{n_{\infty} n_{V0}}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  – доля ДЭС, принимающих участие в проводимости (для статистических смесей  $1/3 \leq \gamma \leq 2/3$ );  $3(2\lambda_D/L)$  – объемная доля ДЭС;  $n_{V0}$  – концентрация катионных вакансий;  $\sigma_{\infty}$  и  $n_{\infty}$  – объемные электропроводность и концентрация вакансий, соответственно;  $v_V$  – подвижность вакансий.

В качестве альтернативного описания концентрационной зависимости электропроводности для композитов можно упомянуть феноменологические модели: модель перколяции (протекания) и

модель смешения, учитывающей изменение морфологических и микроструктурных особенностей композиционных образцов при увеличении содержания гетерогенного допанта.

В теории перколяции (протекания) вводится понятие перколяционного порога (порога протекания) [84–88]. Это понятие определяется значением концентрации добавки, при достижении которой значения электропроводности начинают резко меняться за счет образования непрерывного проводящего кластера в точке перколяционного перехода. Данная модель хорошо описывает проводимость композитов в области порога перколяции, но не предельные случаи количественного содержания допанта [89–95].

На основании уравнения смешения, учитывающего объемные доли компонентов композита, Уваровым Н.Ф. была предложена модифицированная модель смешения [96–98]. При увеличении содержания гетерогенного допанта учтено изменение морфологии композита, а также появление дополнительного вклада в электропроводность композита, обусловленного поверхностным переносом по границам зерен между фазами композита:

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - f - f_s)\sigma_1^{\alpha(f)} + f_s\sigma_s^{\alpha(f)} + f\sigma_2^{\alpha(f)}, \quad (2)$$

где  $f_s$  и  $\sigma_s$  – объемная доля проводящего поверхностного слоя и его электропроводность. Для учета изменения микроструктуры композитов с увеличением содержания добавки вводится коэффициент  $\alpha$ , который зависит от объемных долей фаз в композите  $\alpha \equiv \alpha(f) = (1-f)\alpha_1 + f\alpha_2$ , где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – параметры, отражающие морфологию композита в граничных условиях ( $f \rightarrow 0$  и  $f \rightarrow 1$ ).

Оценка объемной доли образующегося проводящего слоя, который рассматривается как поверхностная фаза, происходит в соответствии с уравнением:

$$f_s = \left( \frac{2\beta\lambda}{L_2} \right) f(1 - f), \quad (3)$$

где  $\beta$  – геометрический коэффициент для частиц (в модели кубических блоков принимает значение 3 для кубических частиц),  $\lambda$  – толщина поверхностного слоя,  $L_2$  – средний размер частиц гетерогенного допанта.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре проведено обобщение результатов гетерогенного допирования с точки зрения влияния на электропроводность солей, простых и сложных оксидов. Систематизированы данные по величине композиционного эффекта и факторам его обуславливающим. В качестве основной причины увеличения электропроводности рассматриваются поверхностные явления, которые сопровождаются

формированием различных морфологических особенностей в композитах. Представлены общие схемы микроструктурных преобразований при гетерогенном допировании.

При упрощении понимания природы композиционного эффекта, рассмотрение поверхностных изменений обычно относят к границе раздела фаз, составляющих композит. При этом значительную роль играет как соотношение вкладов поверхностных и объемных свойств для фазы-допанта и/или гетерогенного допанта, так и их природа. Под природой фаз понимается их химическая природа, морфологические особенности (дисперсность, пористость и т.д.), поверхностные свойства фазы, поверхностное разупорядочение, что обуславливает различный для различных систем характер взаимодействия фаз композита по поверхности границ их раздела. Также необходимо при интерпретации композиционного эффекта принимать во внимание разную электрическую природу матричной фазы и фазы гетерогенного допанта.

Таким образом, увеличение количества изученных композиционных систем не только актуализирует перспективность стратегии модифицирования известных электролитов методом гетерогенного допирования, но и заставляет расширять ряд факторов, используемых для интерпретации наблюдаемых экспериментальных данных.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ проекта 123031300049-8).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 11. P. 1255. <https://doi.org/10.1070/RCR4634>
2. *Liang C.C.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 10. P. 1289. <https://doi.org/10.1149/1.2403248>
3. *Jain S.L., Lakeman J.B., Pointon K.D. et al.* // J. Fuel Cell Sci. Technol. 2006. V. 4. № 3. P. 280. <https://doi.org/10.1115/1.2743073>
4. *Zhu B.* // Int. J. Energy. Res. 2006. V. 30. № 11. P. 895. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/er.1195>
5. *Hui R., Wang Z., Yick S. et al.* // J. Power Sources. 2007. V. 172. № 2. P. 840. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.036>
6. *Belousov V.V., Fedorov S.V.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 1. P. 44. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004209>
7. *Belousov V.V., Schelkunov V.A., Fedorov S.V. et al.* // Electrochem. Commun. 2012. V. 20. P. 60. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.04.001>
8. *Lee S., Kim M., Hwang M. et al.* // Exp. Therm. Fluid. Sci. 2013. V. 49. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.04.006>
9. *Kul'Bakin I.V., Fedorov S.V., Vorob'ev A.V. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. № 9. P. 982. <https://doi.org/10.1134/S1023193513090085>
10. *Lyskov N.V., Metlin Yu.G., Belousov V.V. et al.* // Solid State Ion. 2004. V. 166. № 1. P. 207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.10.008>
11. *Belousov V.V.* // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. № 9. P. 2361. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1959-y>
12. *Fedorov S.V., Belousov V.V., Vorobiev A.V.* // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 12. P. F241. <https://doi.org/10.1149/1.2990701>
13. *Belousov V.V., Fedorov S.V., Vorobiev A.V.* // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. № 6. P. B601. <https://doi.org/10.1149/1.3561425>
14. *Kul'bakin I.V., Fedorov S. V., Vorob'ev A. V. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. № 9. P. 878. <https://doi.org/10.1134/S1023193513090085>
15. *Yu Q., Jiang K., Yu C. et al.* // Chin. Chem. Lett. 2021. V. 32. № 9. P. 2659. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.03.032>
16. *Yao P., Yu H., Ding Z. et al.* // Front. Chem. 2019. V. 7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00522>
17. *Yaroslavtsev A.B., Karavanova Yu.A., Safro-nova E. Yu.* // Pet. Chem. 2011. V. 51. № 7. P. 473. <https://doi.org/10.1134/S0965544111070140>
18. *Golubenko D.V., Shaydullin R.R., Yaroslavtsev A.B.* // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. № 5. P. 741. <https://doi.org/10.1007/s00396-019-04499-1>
19. *Yaroslavtsev A.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 3.
20. *Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 11. P. 1255. <https://doi.org/10.1070/RCR4634>
21. *Maier J.* // Prog. Solid State Chem. 1995. V. 23. № 3. P. 171. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(95\)00004-E](https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00004-E)
22. *Mateyshina Y., Alekseev D., Uvarov N.* // Mater. Today Proc. 2019: pp. 373–376 <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.094>
23. *Alekseev D.V., Mateyshina Y.G., Uvarov N.F.* // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. № 10. P. 1037. <https://doi.org/10.1134/S1023193521100037>
24. *Alekseev D.V., Mateyshina Y.G., Komarov V.Y. et al.* // Mater. Today Proc. 2020. V. 31. № 3. P. 576. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.522>
25. *Matsui T., Kukino T., Kikuchi R. et al.* // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. № 18. P. 3719. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.026>
26. *Muroyama H., Matsui T., Kikuchi R. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 39. P. 15532. <https://doi.org/10.1021/jp8043362>

27. Ponomareva V.G., Shutova E.S., Lavrova G.V. // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. № 9. P. 1009. <https://doi.org/10.1134/S0020168508090185>
28. Muroyama H., Akagi T., Matsui T. et al. // *Solid State Ion.* 2012. V. 225. P. 663. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.037>
29. Kikuchi R., Ogawa A., Matsuoka T. et al. // *Solid State Ion.* 2016. V. 285. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.10.008>
30. Loginov A.V., Bagavieva S.K., Aparnev A.I. et al. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. № 3. P. 496. <https://doi.org/10.1134/S1070427217030259>
31. Ulikhin A.S., Novozhilov D.V., Khusnutdinov V.R. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2022. V. 58. № 7. P. 580. <https://doi.org/10.1134/S102319352207014X>
32. Kosheleva E.V., Pentin M.A., Kalinina L.A. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. № 7. P. 790. <https://doi.org/10.1134/S1023193517070059>
33. Pentin M.A., Ananchenko B.A., Kalinina L.A. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2019. V. 55. № 8. P. 785. <https://doi.org/10.1134/S1023193519080111>
34. Pentin M.A., Kalinina L.A., Kosheleva E.V. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2021. V. 57. № 8. P. 840. <https://doi.org/10.1134/S1023193521070107>
35. Ushakova Yu.N., Kalinina L.A., Fominykh E.G. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2005. V. 41. № 6. P. 625. <https://doi.org/10.1007/s11175-005-0115-y>
36. Ulihin A.S., Uvarov N.F., Mateyshina Y.G. et al. // *Solid State Ion.* 2006. V. 177. № 26-32. P. 2787. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.018>
37. Saito M., Nozaki Y., Tokuno H. et al. // *Solid State Ion.* 2009. V. 180. № 6-8. P. 575. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.09.009>
38. Li Z. // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. № 24. P. 7298. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.006>
39. Mateyshina Y., Slobodyuk A., Kavun V. et al. // *Solid State Ion.* 2018. V. 324. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.04.026>
40. Rabadanov K.S., Gafurov M.M., Kubataev Z.Y. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2019. V. 55. № 6. P. 573. <https://doi.org/10.1134/s0424857019060173>
41. Luo Y., Gao H., Zhao X. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 6. P. 8387. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.045>
42. Kubataev Z.Yu., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh. et al. // *Electrochem. Mater. and Technol.* 2024. V. 3. № 1. P. 20243030. <https://doi.org/10.15826/elmattech.2024.3.030>
43. Ponomareva V.G., Lavrova G.V. // *Solid State Ion.* 2001. V. 145. № 1-4. P. 197. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00957-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00957-2)
44. Ponomareva V., Shutova E. // *Solid State Ion.* 2007. V. 178. № 7-10. P. 729. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.02.035>
45. Aparnev A.I., Loginov A.V., Uvarov N.F. et al. // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. № 8. P. 5038. <https://doi.org/10.3390/app13085038>
46. Lavrova G.V., Shutova E.S., Ponomareva V.G. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2013. V. 49. № 7. P. 718. <https://doi.org/10.1134/S1023193513070094>
47. Mateyshina Y.G., Alekseev D. V., Khusnutdinov V.R. et al. // *Mater. Today Proc.* V. 12. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.206>
48. Alekseev D., Khusnutdinov V., Mateyshina Y. // *MATEC Web of Conferences.* 2021. V. 340. P. 01038. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001038>
49. Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 75. P. 178. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.050>
50. Kozlova A., Uvarov N., Ulihin A. // *Mater.* 2022. V. 15. № 17. <https://doi.org/10.3390/ma15176079>
51. Снецивцева В.С. // *Международный научный Журн. Альтернативная энергетика и экология.* 2011. № 6. P. 21.
52. Alyabysheva I.V., Kochetova N.A., Matveev E.S. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* 2017. V. 81. № 3. P. 384. <https://doi.org/10.3103/S1062873817030030>
53. Kochetova N., Alyabysheva I., Animitsa I. // *Solid State Ion.* 2017. V. 306. P. 118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.021>
54. Alyabysheva I.V., Kochetova N.A., Matveev E.S. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2019. V. 55. № 8. P. 778. <https://doi.org/10.1134/S1023193519080032>
55. Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Matveev E.S. et al. // *J. of Siberian Federal University. Chem.* 2023. V. 16. № 3. P. 383.
56. Porotnikova N., Khrustov A., Farlenkov A. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. V. 14. № 4. P. 6180. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20839>
57. Koteneva E.A., Pestereva N.N., Animitsa I.E. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. № 7. P. 739. <https://doi.org/10.1134/S1023193517070060>
58. Guseva A.F., Pestereva N.N., Otcheskikh D.D. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2019. V. 55. № 6. P. 544. <https://doi.org/10.1134/S1023193519060090>
59. Pestereva N.N., Guseva A.F., Kuznetsov D.K. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. № 12. P. 2482. <https://doi.org/10.1134/S0036024420120213>
60. Guseva A.F., Pestereva N.N., Vostrotina E.L. u др. // *Russ. J. Electrochem.* 2020. V. 56. № 5. P. 447. <https://doi.org/10.31857/s0424857020050035>
61. Guseva, Pestereva N., Otcheskikh D. et al. // *Solid State Ion.* 2021. V. 364. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115626>
62. Pestereva N.N., Guseva A.F., Dahle Y.A. // *Russ. J. Electrochem.* 2021. V. 57. № 8. P. 817. <https://doi.org/10.1134/S1023193521080097>

63. Guseva A.F., Pestereva N.N., Pyrlik E.V. et al. // *Inorg. Mater.* 2022. V. 58. № 6. P. 612. <https://doi.org/10.1134/S0020168522060036>
64. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н. // *Журн. Неорг. Хим.* 2023. Т. 68. № 3. С. 426. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2260164X>
65. Pestereva N.N., Guseva A.F., Belyatova V.A. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2023. V. 59. № 8. P. 573. <https://doi.org/10.1134/S1023193523080062>
66. Guseva A.F., Pestereva N.N., Kuznetsov D.K. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2023. V. 59. № 4. P. 284. <https://doi.org/10.1134/S1023193523040079>
67. Guseva A., Pestereva N., Uvarov N. // *Solid State Ion.* 2023. V. 394. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116196>
68. Kovalenko A.N., Tugova E.A. // *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2018. P. 641. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-641-662>
69. Neiman A.Ya., Pestereva N.N., Sharafutdinov A.R. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2005. V. 41. № 6. P. 598. <https://doi.org/10.1007/s11175-005-0112-1>
70. Partin G.S., Pestereva N.N., Korona D.V. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. № 10. P. 945. <https://doi.org/10.1134/S1023193515100109>
71. Loginov A. V., Bagavieva S.K., Aparnev A.I. et al. // *Russ J. Applied Chemistry* 2017. V. 90. № 3. P. 496. <https://doi.org/10.1134/S1070427217030259>
72. Loginov A. V., Mateyshina Yu.G., Aparnev A.I. et al. // *Russian J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. № 10. P. 1660. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100130>
73. Loginov A. V., Aparnev A.I., Uvarov N.F. // *Inorg. Mater.* 2022. V. 58. № 4. P. 420. <https://doi.org/10.1134/S0020168522040094>
74. Loginov A. V., Aparnev A.I., Uvarov N.F. // *Inorg. Mater.* 2022. V. 58. № 8. P. 814. <https://doi.org/10.1134/S0020168522080088>
75. Uvarov N.F. // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. № 7. P. 700. <https://doi.org/10.1134/S1023193517070151>
76. Rey J.F.Q., Ferreira F.F., Muccillo E.N.S. // *Solid State Ion.* 2008. V. 179. № 21–26. P. 1029. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.007>
77. Ponomareva V.G., Bagryantseva I.N. // *Phys. Solid State.* 2017. V. 59. № 9. P. 1829. <https://doi.org/10.1134/S1063783417090244>
78. Jow T., Wagner J.B. // *J. Electrochem. Soc.* 1979. V. 126. № 11. P. 1963. <https://doi.org/10.1149/1.2128835/META>
79. Maier J. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1985. V. 46. № 3. P. 309 [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90172-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90172-6)
80. Maier J. // *PCCP.* 1984. V. 88. № 11. P. 1057. <https://doi.org/10.1002/BBPC.198400007>
81. Maier J. // *Mater. Res. Bull.* 1985. V. 20. № 4. P. 383. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(85\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(85)90005-4)
82. Maier J., Reichert B. // *PCCP.* 1986. V. 90. № 8. P. 66. <https://doi.org/10.1002/BBPC.19860900809>
83. Jow T., Wagner J.B. // *J. Electrochem. Soc.* 1979. V. 126. № 11. P. 1963. <https://doi.org/10.1149/1.2128835/META>
84. Nan C., Smith D. // *Mater. Sci. Eng., B.* 1991. V. 10. № 2. P. 99. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(91\)90115-C](https://doi.org/10.1016/0921-5107(91)90115-C)
85. Jiang S., Wagner J. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1995. V. 56. № 8. P. 1113. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00026-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00026-7)
86. McLachlan D.S., Blaszkiewicz M., Newnham R.E. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. № 8. P. 2187. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07576.x>
87. Kirkpatrick S. // *Rev. Mod. Phys.* 1973. V. 45. № 4. P. 574. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>
88. Шкловский Б.И. // *Успехи физических наук.* 1975. Т. 117. № 11. С. 401.
89. Немушил А.В. // *Электричество.* 1975. № 10. С. 1.
90. Bánhegyi G. // *Colloid. Polym. Sci.* 1986. V. 264. № 12. P. 1030. <https://doi.org/10.1007/BF01410321>
91. Newnham R.E. // *Ferroelectr.* 1986. V. 68. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/00150198608238734>
92. Nan C.W. // *Prog. Mater. Sci.* 1993. V. 37. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(93\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0079-6425(93)90004-5)
93. Roman H.E., Bunde A., Dieterich W. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. № 5. P. 3439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.3439>
94. Dieterich W., Dürr O., Pendzig P. et al. // *Phys. A: Stat. Mech. Appl.* 1999. V. 266. № 1–4. P. 229. [https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(98\)00597-4](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(98)00597-4)
95. Bunde A. // *Solid State Ion.* 1995. V. 75. P. 147. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00146-J](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00146-J)
96. Uvarov N.F. // *Dokl. Phys. Chem.* 1997. V. 353. № 1. P. 116.
97. Uvarov N.F. // *Solid State Ion.* 2000. V. 136–137. P. 1267. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00585-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00585-3)
98. Uvarov N.F. // *Solid State Ion.* 2017. V. 302. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.021>

## Composite Solid Electrolytes

**E. S. Matveev\***

*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin*

*\*e-mail: Egor.Matveev@urfu.ru*

The review describes composite electrolytes based on classical salt matrix phases, and also shows the possibilities of creating composites using simple or complex oxide matrices, where simple substances, salts, simple and complex oxides are used as heterogeneous dopant. The magnitude of the composite effect of electrical conductivity is discussed from the point of view of various theories of its quantitative description. The reasons for the occurrence of the composite effect are summarized. The effect of increasing ionic conductivity is due to the disorder of the surface layer in the intergranular space, amorphization or spreading of the matrix phase or the phase of heterogeneous dopant over the surface of the other phase due to the difference in surface energy, as well as the possibility of joint manifestation of these effects when using complex oxide eutectic composites with treatment above the temperature of the eutectic system.

**Keywords:** composite solid electrolytes, composite effect, ionic conductivity, electrochemical devices, SOFC, functional properties, ceramic membranes

УДК 544.6

## СУЛЬФОКАТИОНИТНЫЕ МЕМБРАНЫ ИНИОН, ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТОМ

© 2024 г. Р. Р. Каюмов<sup>a</sup>, А. А. Лочина<sup>a,b</sup>, А. Н. Лапшин<sup>a</sup>, А. В. Бакиров<sup>c,d</sup>, Л. В. Шмыглева<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии,  
Российская академия наук, 142432, Черноголовка, Россия

<sup>b</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский  
университет), 141701, Долгопрудный, Россия

<sup>c</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Российская  
академия наук, 117393, Москва, Россия

<sup>d</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182, Россия, Москва

\*e-mail: shmygleval@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.24

После доработки 25.04.24

Принята к публикации 18.06.24

Быстроразвивающаяся сфера применения портативных источников энергии требует поиска и разработки эффективных материалов для таких устройств. Для повышения безопасности самых распространенных металл-ионных аккумуляторов (литий- и натрий-ионных) вместо жидкого электролита предлагается использовать гель-полимерный электролит с униполярной проводимостью на основе Нафион-подобного электролита (Инион), пластифицированного апротонными растворителями. В работе представлены результаты исследования термической стабильности, молекулярной и надмолекулярной упаковки, а также ионной проводимости мембраны Инион в литиевой и натриевой формах, пластифицированных пропиленкарбонатом, с применением методов синхронного термического анализа, ИК-спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния и импедансной спектроскопии.

**Ключевые слова:** Инион, гель-полимерные электролиты, циклические карбонаты, металл-ионные аккумуляторы, ионная проводимость

**DOI:** 10.31857/S2218117224040037, **EDN:** MQBQAN

С быстрым развитием различных портативных электронных устройств (ноутбуков, телефонов, фонариков, фитнес-браслетов, игрушек и т.д.) растет и необходимость в разработке стабильных и долговечных источников питания. На сегодняшний день из-за своей высокой плотности энергии и относительно длительного срока эксплуатации самыми распространенными системами хранения энергии являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) [1] – вторичный (перезаряжаемый) тип электрохимических источников энергии, состоящий из двух электродов, разделенных электролитом. Основная доля коммерчески доступных аккумуляторов приходится на устройства с жидкими биполярными электролитами (представляющими собой раствор литиевой соли в смеси апротонных растворителей) [2, 3]. Несмотря на широкое распространение, проблемы безопасности ЛИА с жидким электролитом остаются нерешенными. Использование гель-полимерных систем с униполярной

проводимостью по ионам металла позволит решить проблемы термической стабильности, пожаро- и взрывобезопасности, утечки жидкости, а также исключит необходимость использования сепаратора (дополнительного компонента ЛИА), при этом создавая возможность производства гибких устройств [4]. Помимо этого, ограниченность ресурсов для ЛИА способствует развитию альтернативных направлений, в частности использования натрия и других металлов [1, 5].

К электролитам в металл-ионных аккумуляторах (МИА) предъявляется ряд требований: широкое окно электрохимической стабильности, высокая термическая и химическая стабильности, высокая униполярная ионная проводимость (не менее  $10^{-4}$  См/см) в широком диапазоне температур [4–7]. Перспективным полимерным материалом для использования в МИА в качестве электролита являются перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Нафион™ (Chemours,

США). Структура полимеров состоит из основной фторуглеродной цепи, обеспечивающей термическую и химическую стабильность, и сульфогрупп на концах боковых цепей разной длины, отвечающих за ионную проводимость. Данная структура позволяет применять такие материалы в различных электрохимических устройствах, в том числе МИА [8,9,18–25,10–17]. На сегодняшний день в мире коммерчески выпускаются Нафион-подобные мембраны с разной длиной боковой цепи, например Aquivion® (Syensqo SA, Бельгия), Nepem (Thinkre Membrane Materials, КНР), GP-IEM (Liaoning Grepalofu New Energy Co. Ltd., КНР), GORE-SELECT® (W.L. Gore & Associates, Inc., США) и др. В данной работе исследуется Нафион-подобная мембрана (далее Инион), которая может иметь как короткую, так и длинную боковую цепь. Ранее было показано, что протонная проводимость образцов с короткой боковой цепью в кислой форме не уступает мембране Нафион [26, 27].

Помимо основных преимуществ кислая форма Нафион-подобных мембран, независимо от длины боковой цепи, легко переводится в любую катионную форму [28–30, 31]. Однако для достижения достаточных величин ионной проводимости любую катионную форму такого полимера необходимо насыщать растворителем (для использования в водородно-воздушных топливных элементах кислую форму – водой, а для МИА пластифицировать апротонными растворителями). Подбор оптимального апротонного растворителя среди карбонатов, амидных растворителей, диметилсульфоксида, сульфолана, эфиров и др., или состава их смеси позволяет добиться расширения рабочего интервала температур [20, 22, 25, 29, 30, 32–34] и окна электрохимической стабильности [20, 23, 35], а также повышения удельной ионной проводимости. Кроме того, такой электролит способствует пожаро- и взрывобезопасности устройств благодаря подавлению роста дендритов [36–40], приводящих к короткому замыканию, и негорючести полимера, поскольку полимерные матрицы не поддерживают горение даже при пластификации смесью с горючим диметилкарбонатом [20, 41]. Пластификаторы из класса карбонатов, в частности циклические этиленкарбонат и пропиленкарбонат (ПК), являются наиболее часто используемыми для электролитных материалов МИА [42, 43], в том числе и полимерных Нафион-подобных [12, 15, 20, 23, 34, 36, 44–46].

Поэтому целью данной работы было исследование влияния пластификации пропиленкарбонатом литиевой и натриевой форм Нафион-подобной мембраны Инион на термическую стабильность, молекулярную и надмолекулярную упаковки, а также ионную проводимость.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В работе использовалась мембрана Инион с длинной боковой цепью в кислой форме толщиной ~15 мкм и ЭВ = 1100 г/моль (полученная не экструзионным методом), предоставленная компанией ООО "ИнЭнерджи" (Россия). Перед переводом в литиевую и натриевую формы мембрана подвергалась очистке, аналогично мембране Нафион [21, 22, 29, 35]. Для этого мембрана обрабатывалась 5%-ным раствором пероксида водорода в течение 1 ч при температуре 100°C и промывалась дистиллированной водой, затем выдерживалась в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 80°–100 °С в течение 2 ч и повторно промывалась дистиллированной водой. Перевод мембраны в Li<sup>+</sup>- и Na<sup>+</sup>-формы проводился по стандартной для подобных систем методике [20, 24, 29, 32]: образцы выдерживались в растворах 10 масс. % LiOH или NaOH при 100°C в течение 2 ч с последующим тщательным промыванием дистиллированной водой. Полученные образцы мембран Li-Инион и Na-Инион сушились при 60°C в течение 1 ч сушильном шкафу Binder (Germany), после чего в стеклянной вакуумной печи Buchi (Швейцария) при температуре 130°C и давлении 10 мбар в течение 2–3 ч.

В качестве пластификатора для полученных мембран использовался безводный ПК (Sigma-Aldrich, >99%), физико-химические свойства которого приведены в работах [13, 20]. ПК использовался без предварительной очистки, перед использованием растворитель выдерживался над активированными молекулярными ситами с размером пор 3 Å. Все работы с мембраной и растворителем проводились в атмосфере аргона в сухом перчаточном боксе MBRAUN UNILAB glove box (MBraun Inertgas-Systeme, Германия), содержание O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в атмосфере бокса составляло менее 1 ppm.

Для получения пластифицированных полиэлектролитов высушенные образцы мембран Li-Инион и Na-Инион выдерживались в ПК в течение 2 суток в присутствии активированных молекулярных сит при комнатной температуре. Для удаления капель жидкой фазы ПК с поверхности мембран использовалась фильтровальная бумага.

### Методы

Термическая стабильность образцов и степень насыщения определялись методом синхронного термического анализа (СТА) на приборах фирмы Netzsch STA 409 PC Luxx® (Германия). Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были записаны в температурном интервале 35°–600°C в потоке аргона при скорости нагрева

**Таблица 1.** Толщина ( $d$ ), степень насыщения ( $W$ ), температура начала термического разложения полимерной матрицы ( $T_{\text{разл}}$ ), векторы рассеяния ( $q$ ) и межплоскостные расстояния ( $d$ ), соответствующие кристаллическим и гидрофильным доменам в образцах мембраны Инион

Образец	$\Delta d$ , %	$W$ , %	$T_{\text{разл}}$ , °C	МУРР			
				“Плечо матрицы”		Пик иономера	
				$q_m$ , нм <sup>-1</sup>	$d_m$ , нм	$q_i$ , нм <sup>-1</sup>	$d_i$ , нм
Н-Инион	–	–	–	0.77	8.16	2.56	2.45
Li-Инион	–	–	451	0.75	8.38	2.25	2.79
Li-Инион/ПК	125	317	461	0.59	10.65	2.89	2.17
Na-Инион	–	–	472	0.77	8.16	2.32	2.71
Na-Инион/ПК	120	73	492	0.83	7.57	2.13	2.95
Li-Нафион115,117/ПК	23 [30]	55 [43], 65 [30]	–	0.18 [43]	34.5 [43]	1.00 [43]	6.3 [43]
Na-Нафион115/ПК [20]	19	19	497	0.49	12.8	1.97	3.19

\* В скобках приведены величины  $W$  для мембраны Нафион.

10°С/мин. Степень насыщения  $W$  (масс. %) катионных форм мембраны Инион в ПК определялась из величины первичной потери массы  $\Delta m$  при нагревании образца до 300°–400°С по формуле  $W = (\Delta m / (100 - \Delta m)) \times 100\%$ .

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) приготовленных образцов регистрировались под вакуумом (< 1 гПа) на спектрометре Vertex 70V при комнатной температуре с применением алмазной приставки фирмы Bruker в диапазоне 50–4500 см<sup>-1</sup> (разрешение 4 см<sup>-1</sup>, 50 сканов). Время нахождения образца геле-полимерного электролита на воздухе при переносе в приставку до запуска откачки кюветного отделения спектрометра не превышало 0.5 мин.

Дифрактограммы малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) образцов в малых углах были получены на станции БиоМУР Курчатовского синхротрона. Источником излучения служил поворотный магнит 1.7 Т с энергией 8 кэВ (1.433 Å) с разрешением  $dE/E \cdot 10^{-3}$  и потоком фотонов  $10^9$  на образце; для формирования пучка использовали монохроматор – треугольный кристалл Si(111) с фокусировкой в горизонтальном направлении и зеркало – плоское с родиевым напылением. Размер пучка на образце составлял  $0.4 \times 0.3$  мм, для регистрации картин дифракции использовали двумерный детектор DectrisPilatus 1M. Расстояние от образца до детектора составляло 700 мм. В качестве калибровочного стандарта использовали бегенат серебра (AgVh). Диапазон величин вектора обратного рассеяния  $q$  составил 0.005–9.4 нм<sup>-1</sup>, экспозиция 300 с. Для обработки полученных картин

рассеяния были применены пакеты программного обеспечения Fit2D и ImageJ.

Ионная проводимость образцов исследовалась в поперечном направлении мембраны методом импедансной спектроскопии в температурной области от +60 до –50°С. Измерения проводились на приборе Р-5Х (ООО “Элинс”, Россия) в интервале частот 1 Гц – 2 МГц в симметричных двухэлектродных ячейках Ti/образец/Ti с активной площадью 0.2 см<sup>2</sup>. Амплитуда внешнего переменного сигнала составляла 50 мВ. Для расчета ионной проводимости образцов использовалась аппроксимация полученных спектров экспериментальной ячейки согласно эквивалентной схеме, приведенной в работе [47]. Удельная проводимость мембран  $\sigma$  рассчитывалась по соотношению  $\sigma = d / (R_e \times S)$ , где  $d$  – толщина набухшей мембраны,  $R_e$  – сопротивление мембраны,  $S$  – площадь электрического контакта. Погрешность определения проводимости не превышала 10%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Изменение толщины образца  $d$  при пластификации ПК не зависит от природы катиона и составляет 120–125% (табл. 1). При этом степень насыщения полимерной матрицы  $W$  сильно различается: более чем в 4 раза для литиевой и натриевой форм Иниона (табл. 1), и составляет, соответственно, 317 и 73%. Для мембраны Na-Нафион также наблюдается более низкие величины  $W$  по сравнению с Li-Нафион (например, в случае насыщении ЭК  $W = 24$ –77% [20,30] и 135–200% [32, 48] для

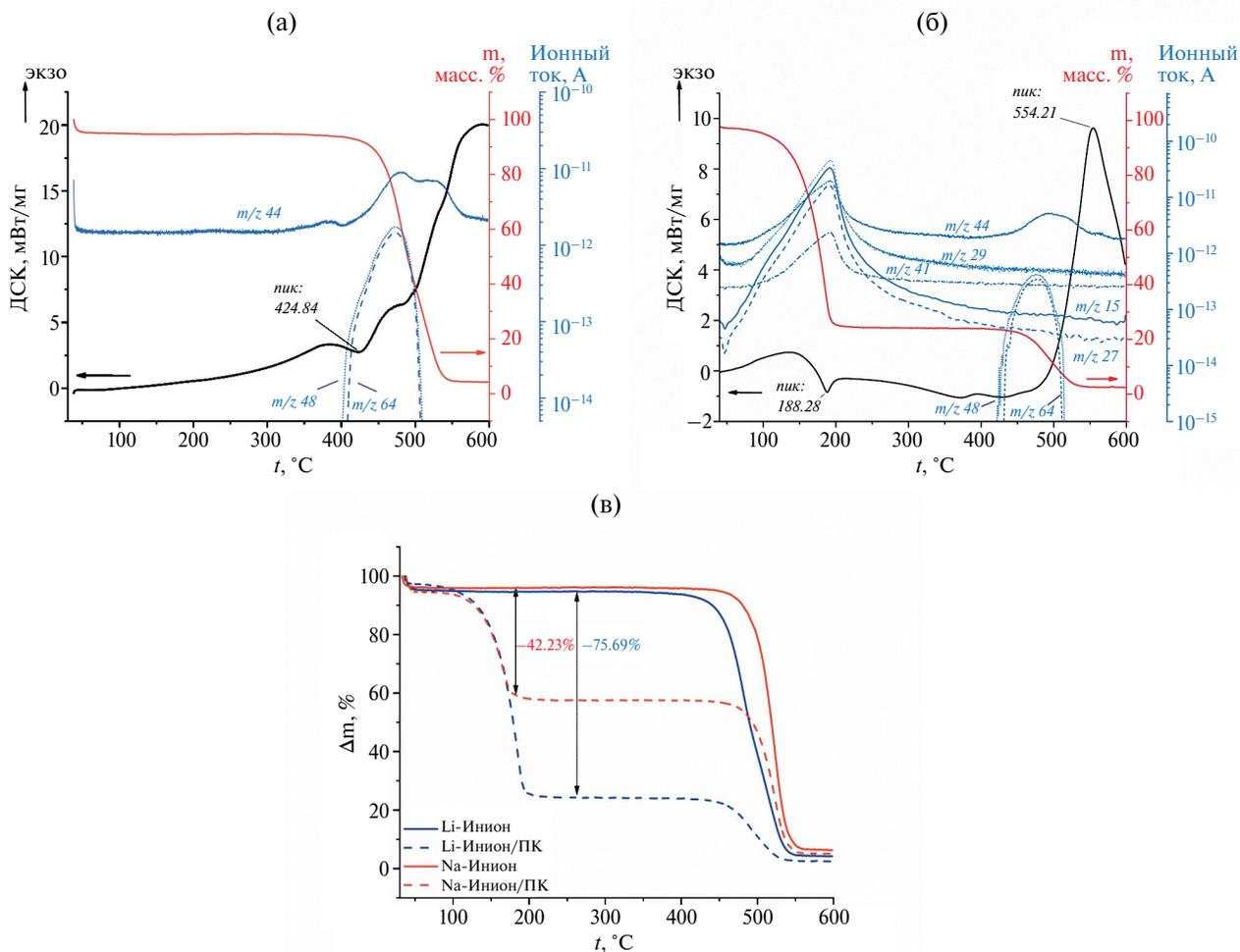


Рис. 1. Кривые СТА и ионных токов образцов Li-Инион (а) и Li-Инион/ПК (б); кривые ТГА мембраны Инион в литиевой и натриевой формах (в).

мембран Нафион115,117 в  $\text{Na}^+$ – и  $\text{Li}^+$ –формах, соответственно). Разница в поведении этих полимерных матриц заключается в том, что величина  $W$  для исследуемых мембран Инион значительно больше (в 4–5 раз), чем для Нафиона. Такое различие может свидетельствовать о наличии структурных особенностей Иниона.

По термической стабильности Инион не уступает Нафиону, при этом также наблюдается увеличение температуры начала термического разложения в ряду катионных форм  $\text{Li}^+$ – $\text{Cs}^+$  [22, 49, 50]. Для непластифицированных образцов наблюдается только стадия термического разложения полимерной матрицы при нагревании до 450–550°C, что подтверждается увеличением ионного тока фрагментов SO и  $\text{SO}_2$  боковых цепей ( $m/z = 48$  и 64) (рис. 1а). Признаки протекания других процессов ниже температуры разложения на кривых СТА отсутствуют. В случае литиевой формы Иниона процесс разложения проходит двухстадийно, что подтверждается наличием пиков 2 эндотермических

процессов на кривой ДСК и 2 пиков на кривой ионного тока с  $m/z = 44$  (рис. 1а).

Для пластифицированных образцов на кривых ТГА наблюдается двухступенчатая потеря массы: удаление растворителя при температурах 115°–200°C и термическое разложение полимерной матрицы при 460°–550°C. Двухстадийность разложения образца Li-Инион/ПК менее выражена по сравнению с сухой мембраной (рис. 1б). Кривые ионного тока для разложения аналогичны кривым для сухих образцов, а кривые удаления ПК показывают пики для остатков с соотношением массы к заряду 15, 27, 29, 41 и 44, что соответствует фрагментам молекулы ПК:  $(\text{CH}_3)$ ,  $(\text{CCH}_3)$ ,  $(\text{CHO})$ ,  $(\text{COCH})$  и  $(\text{OCO})$ , соответственно.

Молекулярная структура образцов была исследована методом ИК-спектроскопии. Спектры ИК НПВО мембран Инион идентичны спектрам Нафиона (рис. 2а). Отнесение колебаний проводили по известным спектрам ИК НПВО пластификатора ПК [51], и мембраны Нафион [22, 52–56]. В случае

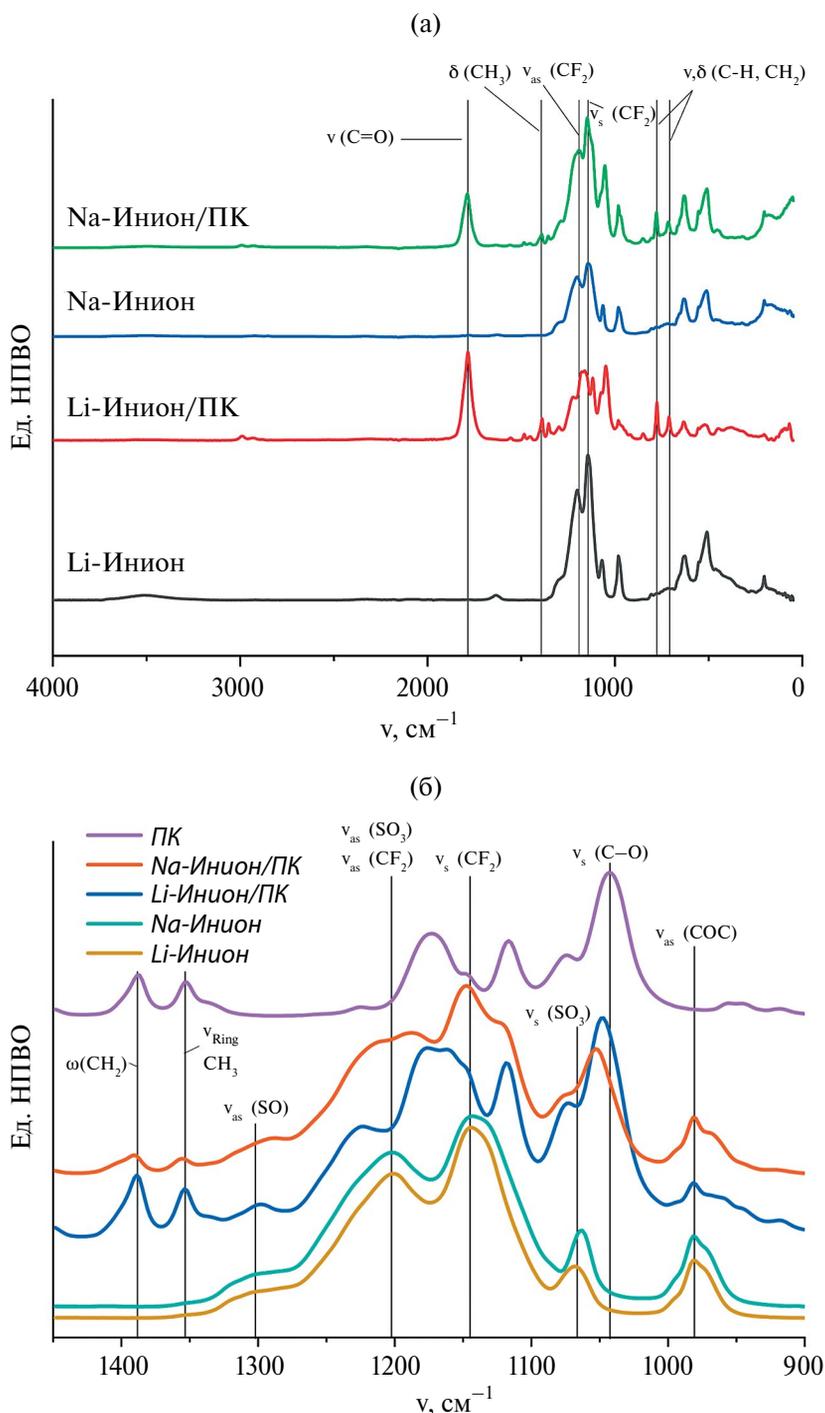


Рис. 2. Обзорные спектры ИК НПВО мембран Инион и Нафион (а) и контуры полос колебания  $\nu(\text{SO})$  и  $\nu(\text{CF}_2)$  (б).

непластифицированных мембран наблюдается наличие следовых количеств воды. На спектрах пластифицированных образцов как в литиевой, так и в натриевой формах видны пики колебаний групп, характерных для ПК: при  $1785\text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{O})$ , при  $1393\text{ см}^{-1}$   $\delta(\text{CH}_3)$ , при  $777$  и  $708\text{ см}^{-1}$  валентные и деформационные колебания  $(\text{C}-\text{H}, \text{CH}_2)$ . Стоит отметить, что интенсивность пиков, относящихся

к колебаниям молекулы растворителя, для образца Li-Инион/ПК почти в 3 раза больше, чем для Na-Инион/ПК, что подтверждают данные гравиметрии и ТГА о большем содержании пластификатора.

Большое содержание пластификатора для литиевой формы мембраны Инион подтверждается появлением на фоне интенсивных полос валентных колебаний  $\text{CF}_2$ -группы ( $\sim 1200$  (ас.) и

$\sim 1140$  (с.)  $\text{см}^{-1}$ ) визуальной полосы асимметричных колебаний  $\text{CO}_2$ -группы ПК, а также большей величиной сдвига полос колебаний по сравнению с натриевой формой. Введение пластификатора в структуру исследуемых мембран ожидаемо приводит к образованию сольватной оболочки ПК вокруг ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$ . Более существенные смещения полос поглощения для образца Li-Инион/ПК по сравнению с Na-Инион/ПК указывают на более прочное взаимодействие пластификатора с ионом  $\text{Li}^+$ . Формирование более прочной сольватной оболочки вокруг иона  $\text{Li}^+$  из молекул пластификатора создает термодинамическое препятствие наиболее выгодному стерическому расположению гидрофобных функциональных групп, что, в свою очередь, приводит к их плотной упаковке. Это выражается в смещении полосы поглощения валентных асимметричных колебаний  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$  Иниона с пиком при  $1202 \text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область до  $1214$  и  $1223 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Na}^+$ - и  $\text{Li}^+$ -форм, соответственно. Заметный сдвиг частоты симметричных колебаний  $\text{CF}_2$ -группы ( $1143 \text{ см}^{-1}$ ) полимерной матрицы наблюдается только в образце Li-Инион/ПК ( $1161 \text{ см}^{-1}$ ). Также наблюдается смещение полосы поглощения ПК  $\nu_s(\text{C}-\text{O})$  с максимумом при  $1043 \text{ см}^{-1}$  в более высокочастотную область, при этом для образцов Li-Инион/ПК смещение более сильное ( $10 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с мембраной Na-Инион/ПК ( $5 \text{ см}^{-1}$ ). Анализ изменения положения полос колебаний функциональной группы  $\text{SO}_3^-$  Иниона представляется затруднительным, ввиду перекрытия колебаний данной группы более интенсивными полосами поглощения  $\nu_s(\text{COC})$  карбоната.

Надмолекулярная упаковка полимерной матрицы Инион исследовалась с помощью метода МУРР. Для этого образцы мембран запаковывались в сухой атмосфере в конверты из каптона (толщина каптона  $6 \text{ мкм}$ ) для предотвращения контакта с водой из окружающей среды. Наибольший интерес представляет диапазон вектора рассеяния  $q = 0.3\text{--}3.3 \text{ нм}^{-1}$ , поскольку там не накладывается сигнал каптона ( $3.9 \text{ нм}^{-1}$ ) и проявляются 2 характерных для таких систем пика (рис. 3а). По аналогии со спектрами мембраны Нафион было сделано предположение, что интенсивный пик с меньшими величинами  $q_m \sim 0.6\text{--}0.8 \text{ нм}^{-1}$  (называемый “плечо матрицы”, в англоязычных источниках “matrix knee”) соответствует межплоскостному расстоянию между кристаллическими доменами фторуглеродной цепи в аморфной полимерной матрице, а малоинтенсивный пик при  $q_i \sim 2\text{--}3 \text{ нм}^{-1}$  (пик иономера) — между гидрофильными доменами, сформированными ионообменными группами [57–63], который может отсутствовать для сухих мембран Нафион в разных катионных формах [20, 49, 64, 65].

В соответствии с данным предположением были определены положения пиков и соответствующие

межплоскостные расстояния  $d$  ( $d = 2\pi/q$ ) для всех образцов мембран, приведенные в табл. 1. Надмолекулярная упаковка исследуемых мембран при пластификации зависит от природы катиона. При переводе кислой формы исследуемого Иниона в солевую форму наблюдается увеличение  $d_i$  на  $11\text{--}14\%$ , при этом Li-Инион проявляет наибольшее изменение расстояния между гидрофильными доменами, что свидетельствует о большей разупорядоченности ионных кластеров полимерной матрицы. Полученные данные хорошо коррелирует с данными для мембраны Нафион, полученной методом полива из раствора [66]. Такое увеличение разупорядоченности гидрофильной части полимера, по-видимому, может влиять на степень насыщения полимерной матрицы в апротонном растворителе.

Известно, что при пластификации перфторированных сульфокатионитных мембран со структурной Нафиона, апротонные растворители способны проникать не только в гидрофильные каналы мембраны, образованные сульфогруппами, но и в гидрофобную часть полимерной матрицы [20, 47, 49, 67, 68]. Это приводит к сдвигу  $d_m$ , соответствующего “плечу матрицы”, в сторону больших величин. Так, в силу аномально высокой степени насыщения образца Li-Инион/ПК интенсивность пика  $q_m$  и его полуширина по сравнению с остальными образцами визуальнo значительно увеличивается, что свидетельствует о резком уменьшении корреляционной длины кристаллических доменов фторуглеродной цепи полимерной матрицы. При этом положение пика  $q_m$  сдвигается в сторону меньших значений (рис. 3б), соответствуя увеличению расстояния между кристаллическими доменами полимерной матрицы  $d_m$  более чем на  $2 \text{ нм}$  (для Li-Нафиона117 при пластификации  $d_m$  увеличивается более чем в 2 раза, достигая  $34.5 \text{ нм}$  [49]). Пик иономера Li-Инион/ПК на фоне столь интенсивного “плеча матрицы” едва различим, поэтому определение его положения как сдвинутое в область больших значений по сравнению с непластифицированной мембраной может быть некорректным.

Степень набухания Иниона в натриевой форме в ПК значительно ниже, что отражается на слабом по сравнению с литиевой формой увеличении интенсивности пиков на кривых МУРР. При ожиданом увеличении  $d_i$  для этой системы наблюдается аномальное, хоть и незначительное, уменьшение  $d_m$  на  $0.6 \text{ нм}$ . В целом, при общей схожести микроструктуры пластифицированного изучаемого полимера с Нафионом115,117, положения пиков на кривых МУРР Иниона сдвинуты в область больших значений (табл. 1). Это свидетельствует о меньших по сравнению с Нафионом расстояниях как между кристаллическими, так и между гидрофильными доменами.

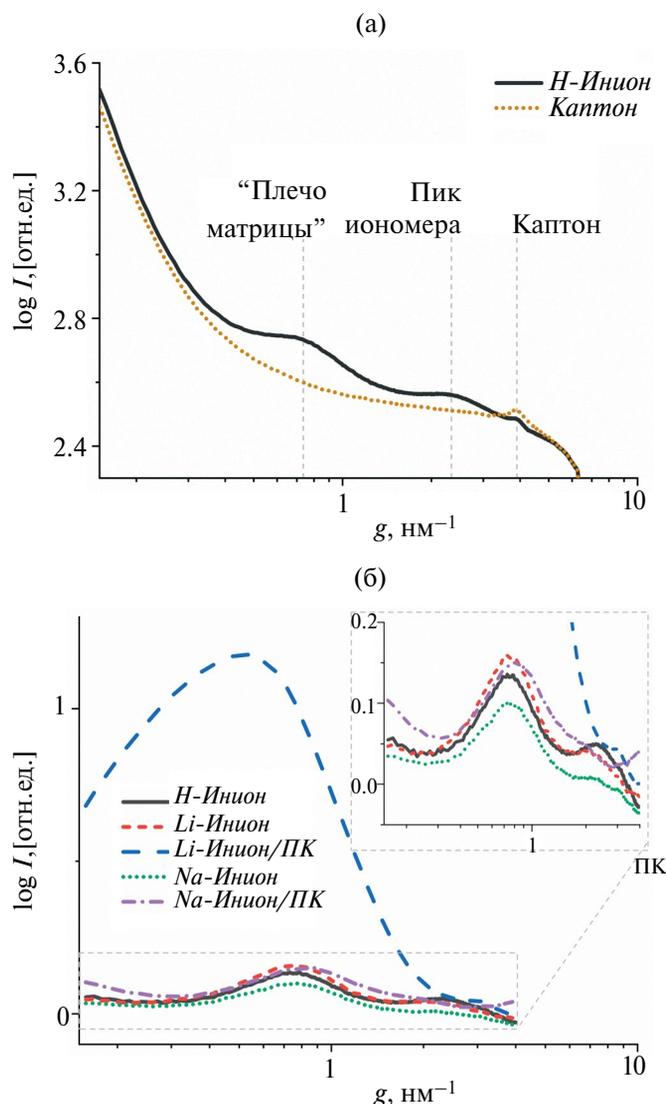
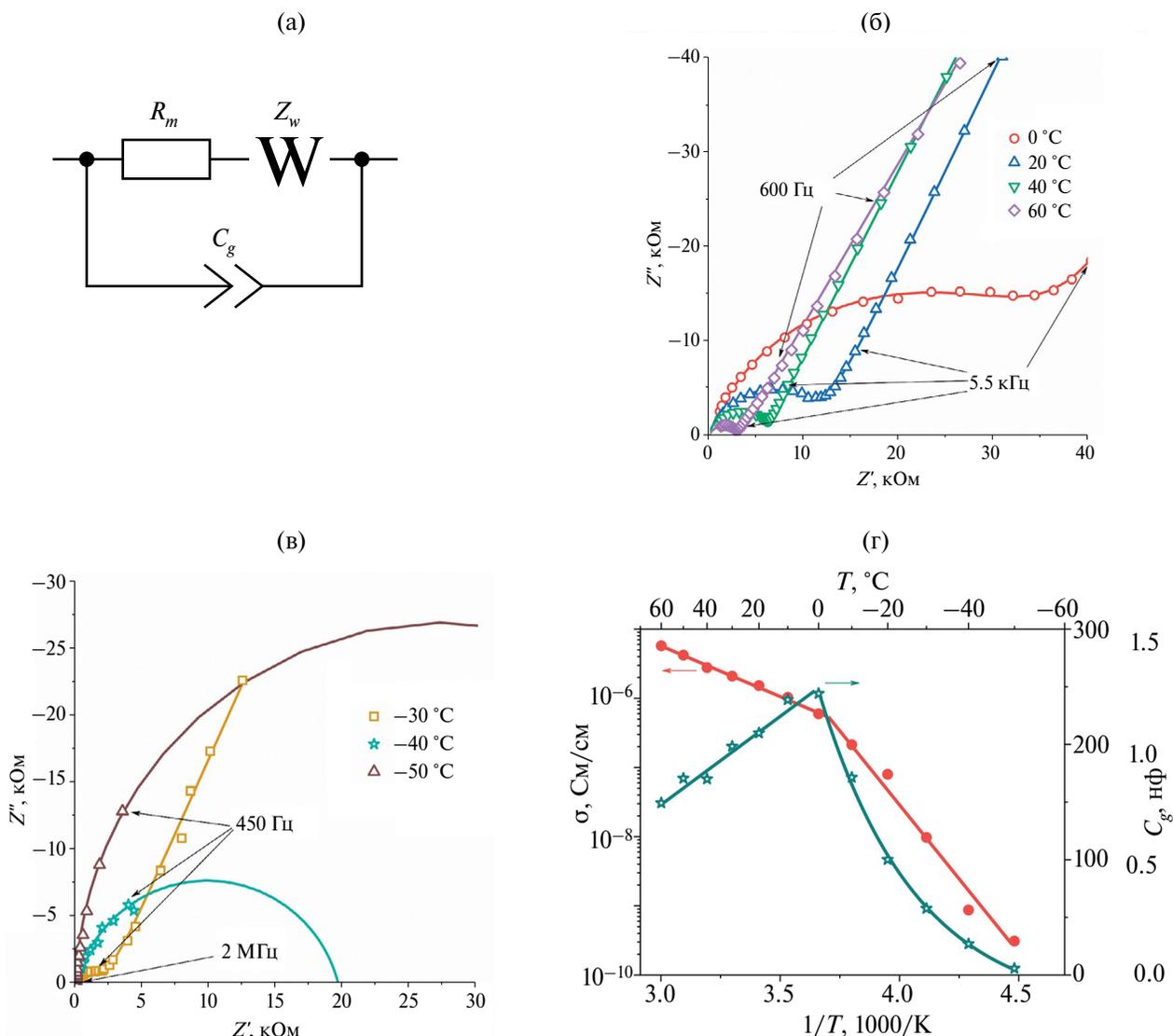


Рис. 3. Кривые МУРР: (а) исходные кривые H-Иниона и каптона; (б) кривые образцов Инион в разных катионных формах с учетом каптона.

Ионная проводимость образца Na-Инион/ПК была измерена методом импедансной спектроскопии путем аппроксимации спектров импеданса эквивалентной схемой, представленной на рис. 4а. Из-за высокой степени насыщения (материал электролита близок к гелеобразному) не удалось собрать измерительную ячейку с Li-Инион/ПК. Годографы импеданса представляют собой полуокружность, переходящую в «шпору» (рис. 4б). При уменьшении температуры до  $-40^{\circ}\text{C}$  и ниже «шпора» исчезает и остается только высокочастотная часть полуокружности (рис. 4в). Годографы хорошо описываются эквивалентной схемой (линии на рис. 4б, в). Рассчитанные величины удельной ионной проводимости  $\sigma$  приведены на рис. 4г. В диапазоне от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $+60^{\circ}\text{C}$  температурная зависимость  $\sigma(T)$  образца Na-Инион/ПК линейна в координатах Аррениуса с перегибом в области  $0^{\circ}\text{C}$ .

В целом, удельная ионная проводимость исследуемого образца на порядок меньше проводимости Na-Нафион/ПК и составляет  $1.5 \times 10^{-6}$  См/см при  $20^{\circ}\text{C}$  (для Na-Нафион/ПК  $\sigma = 2.57 \times 10^{-5}$  См/см [20]). Энергия активации проводимости  $E_{\sigma}$ , рассчитанная из наклона прямых, при температурах выше  $0^{\circ}\text{C}$  сравнима с Na-Нафион/ПК и составляет  $0.28$  эВ, при температурах ниже  $0^{\circ}\text{C}$  в два раза больше, чем для Na-Нафион/ПК –  $0.91$  эВ.

Наличие перегиба на температурной зависимости ионной проводимости Na-Нафион/ПК необычно для таких систем в силу того, что в этой области температур ни полимерная матрица, ни ПК не имеют каких-либо фазовых переходов (замораживание или стеклование). Для объяснения наблюдаемого явления был проведен анализ геометрической емкости ячейки  $C_g$ , определенной из аппроксимации спектров импеданса по



**Рис. 4.** (а) Эквивалентная схема спектров импеданса:  $R_m$  – сопротивление образца,  $C_g$  – геометрическая емкость измерительной ячейки,  $Z_w$  – элемент Варбурга; (б) и (в) Годографы импеданса при разной температуре (точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация спектров импеданса по эквивалентной схеме); (г) температурные зависимости удельной ионной проводимости, геометрической емкости и диэлектрической проницаемости Na-Инион/ПК.

эквивалентной схеме. Анализ показал экстремальную зависимость от температуры с максимумом при 0°C. Учитывая, что измерительная ячейка, по сути, представляет собой плоский конденсатор, при прочих равных условиях, геометрическая емкость определяется диэлектрической проницаемостью исследуемого электролита  $\epsilon$ . Экстремальная температурная зависимость  $\epsilon$  характерна для полярных диэлектриков. Литературные данные по определению диэлектрической проницаемости Нафиона есть только для кислой его формы и разной степени влагосодержания и свидетельствуют о сильном разбросе величины  $\epsilon$ : от нескольких единиц до  $10^6$  [69–74]. Вероятно, при отрицательной температуре затрудненная поляризация молекул

дипольного растворителя (пропиленкарбоната) оказывает значительное влияние на ионную проводимость. Поэтому наблюдается ухудшение ионной проводимости Na-Инион/ПК при охлаждении ниже 0°C. При нагревании исследуемого гелевого полимерного электролита в области положительных температур увеличение подвижности носителей заряда, по-видимому, превалирует над снижением  $\epsilon$ .

Уменьшение величины  $\sigma$  по сравнению с проводимостью Нафиона может быть связана с различающейся надмолекулярной упаковкой, которая получается в результате неоптимизированного метода получения полимерной пленки. Повышению ионной проводимости в этом случае может способствовать изменение метода получения

гель-полимерного электролита: в работе [66] был получен литий-проводящий электролит путем полива литиевой формы Нафиона из раствора в апротонном растворителе. Кроме того, увеличению ионной проводимости способствует использование смесей апротонных растворителей различного состава. Так, проводимость мембраны Нафион в натриевой форме при комнатной температуре может достигать проводимости свыше  $10^{-4}$  См/см при пластификации циклическими карбонатами, их смесью, в том числе и с тетрагидрофураном, амидами и эфирами [9, 12, 15, 20, 34].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, было показано, что молекулярная структура и термические свойства мембраны Инион схожи с коммерческим Нафионом. В то время как различия наблюдаются в надмолекулярной упаковке: меньшие межплоскостные расстояния для гидрофильных и гидрофобных доменов полимерной матрицы Инион, особенно выраженные для ее литиевой формы. Такое различие, по-видимому, приводит к аномально высокой степени набухания литиевой формы Иниона и аномальному набуханию натриевой формы в циклических карбонатах. Несмотря на то, что ионная проводимость исследуемого в данной работе образца Na-Инион/ПК уступает по проводимости Нафиону, исследуемая мембрана может быть перспективна для применения в МИА после доработки методики получения самой полимерной пленки, а также подбора оптимального пластификатора на основе двойных или тройных смесей апротонных растворителей, в том числе с применением циклических карбонатов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с государственными заданиями Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (№№ государственной регистрации 124013000692-4 и 122112100037-4). Структурные исследования выполнены в рамках государственного задания № FFSM-2021-0005, в том числе с использованием оборудования Курчатовского источника синхротронного излучения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elbinger L., Enke M., Ziegenbalg N., Brendel J.C., Schubert U.S.* // *Energy Storage Mater.* 2024. V. 65. P. 103063. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.103063.
2. *Gao X., Yang J., Xu Z., Nuli Y., Wang J.* // *Energy Storage Mater.* 2023. V. 54. P. 382. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.10.046.
3. *Liu Y., Zhao C., Du J., Zhang X., Chen A., Zhang Q.* // *Small.* 2023. V. 19. DOI: 10.1002/smll.202205315.
4. *Sun B., Sun Z., Yang Y., Huang X.L., Jun S.C., Zhao C., Xue J., Liu S., Liu H.K., Dou S.X.* // *ACS Nano.* 2024. V. 18. P. 28. DOI: 10.1021/acsnano.3c08240.
5. *Aslfattahi N., Samyilingam L., Kiai M.S., Kadirgama K., Kulish V., Schmirler M., Said Z.* // *J. Energy Storage.* 2023. V. 72. P. 108781. DOI: 10.1016/j.est.2023.108781.
6. *Doyle M., Fuller T.F., Newman J.* // *Electrochim. Acta.* 1994. V. 39. P. 2073. DOI: 10.1016/0013-4686(94)85091-7.
7. *Zhang H., Li C., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L.M., Armand M., Zhou Z.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 797. DOI: 10.1039/c6cs00491a.
8. *Gao J., Sun C., Xu L., Chen J., Wang C., Guo D., Chen H.* // *J. Power Sources.* 2018. V. 382. P. 179. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.01.063.
9. *Cao C., Wang H., Liu W., Liao X., Li L.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. P. 16110. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.119.
10. *Liang H.Y., Qiu X.P., Zhang S.C., Zhu W.T., Chen L.Q.* // *J. Appl. Electrochem.* 2004. V. 34. P. 1211. DOI: 10.1007/s10800-004-1767-0.
11. *Nicotera I., Simari C., Agostini M., Enotiadis A., Brutti S.* // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 27406. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08826.
12. *Simari C., Tuccillo M., Brutti S., Nicotera I.* // *Electrochim. Acta.* 2022. V. 410. P. 139936. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.139936.
13. *Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б.* // *Успехи химии.* 2020. Т. 89. С. 1132. (англоязычная версия: *Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B.* // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. P. 1132. DOI: 10.1070/rcr4956)
14. *Kulova T., Skundin A., Chekannikov A., Novikova S., Stenina I., Kudryashova Y., Sinenko G.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2019. V. 14. P. 1451. DOI: 10.20964/2019.02.10.
15. *Kulova T., Skundin A., Chekannikov A., Novikova S., Voropaeva D., Yaroslavtsev A.* // *Batteries.* 2018. V. 4. P. 61. DOI: 10.3390/batteries4040061.
16. *Воропаева Д.Ю., Ярославцев А.Б.* // *Мембраны и мембранные технологии.* 2022. Т. 12. С. 315. (англоязычная версия: *Voropaeva D.Y., Yaroslavtsev A.B.* // *Membr. Membr. Technol.* 2022. V. 4. P. 276. DOI: 10.1134/S2517751622040102)
17. *Novikova S.A., Voropaeva D.Y., Yaroslavtsev A.B.* // *Inorg. Mater.* 2022. V. 58. P. 333. DOI: 10.1134/S0020168522040124.
18. *Yan T., Li F., Xu C., Fang H.-T.* // *Electrochim. Acta.* 2022. V. 410. P. 140004. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140004.
19. *Voropaeva D.Y., Safronova E.Y., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 287. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.05.001.

20. *Kayumov R.R., Radaeva A.P., Nechaev G.V., Lo-china A.A., Lapshin A.N., Bakirov A.V., Glukhov A.A., Shmygleva L.V.* // *Solid State Ionics*. 2023. V. 399. P. 116294. DOI: 10.1016/j.ssi.2023.116294.
21. *Каюмов Р.Р., Радаева А.П., Крупина А.А., Тарусина А.А., Лапшин А.Н., Шмыглева Л.В.* // *Хим. Физика*. 2023. Т. 42. С. 23. (англоязычная версия: *Kayumov R.R., Radaeva A.P., Krupina A.A., Tarusina K.A., Lapshin A.N., Shmygleva L.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2023. V. 17. P. 801. DOI: 10.1134/S1990793123040097).
22. *Krupina A.A., Kayumov R.R., Nechaev G.V., Lapshin A.N., Shmygleva L.V.* // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 840. DOI: 10.3390/membranes12090840.
23. *Voropaeva D., Novikova S., Stenina I., Yaroslavtsev A.* // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 4340. DOI: 10.3390/polym15224340.
24. *Bushkova O.V., Sanginov E.A., Chernyuk S.D., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Dobrovolsky Yu.A., Yaroslavtsev A.B.* // *Membr. Membr. Technol.* 2022. V. 4. P. 433. DOI: 10.1134/S2517751622070010.
25. *Voropaeva D., Novikova S., Xu T., Yaroslavtsev A.* // *J. Phys. Chem. B*. 2019. V. 123. P. 10217. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08555.
26. *Prikhno I.A., Ivanova K.A., Don G.M., Yaroslavtsev A.B.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 657. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.033.
27. *Mugtasimova K.R., Melnikov A.P., Galitskaya E.A., Ryzhkin I.A., Ivanov D.A., Sinitsyn V.V.* // *Key Eng. Mater.* 2020. V. 869. P. 367. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.869.367.
28. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 987. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00159.
29. *Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Lesnichaya V.A., Karelin A.I., Dobrovolsky Y.A.* // *Solid State Ionics*. 2017. V. 300. P. 26. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.11.017.
30. *Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G., Perusich S.A., Lowrey R.E.* // *J. Memb. Sci.* 2001. V. 184. P. 257. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00642-6.
31. *Voropaeva D., Safronova E., Novikova S., Yaroslavtsev A.* // *J. Phys. Chem. C*. 2024. V. 128. P. 4143. DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c07673
32. *Каюмов Р.Р., Шмыглева Л.В., Евщик Е.Ю., Сангинов Е.А., Попов Н.А., Бушкова О.В., Добровольский Ю.А.* // *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 507. (англоязычная версия: *Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Evshchik E.Y., Sanginov E.A., Popov N.A., Bushkova O.V., Dobrovolsky Y.A.* // *Russ. J. Electrochem.* 2021. V. 57. P. 911. DOI: 10.1134/S1023193521060045)
33. *Сангинов Е.А., Евщик Е.Ю., Каюмов Р.Р., Добровольский Ю.А.* // *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1115. (англоязычная версия: *Sanginov E.A., Evshchik E.Y., Kayumov R.R., Dobrovolskiy* Y.A. // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. P. 986. DOI: 10.1134/S1023193515100122).
34. *Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B.* // *Solid State Ionics*. 2018. V. 324. P. 28. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.06.002.
35. *Sanginov E.A., Borisevich S.S., Kayumov R.R., Istomina A.S., Evshchik E.Y., Reznitskikh O.G., Yaroslavtseva T.V., Melnikova T.I., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V.* // *Electrochim. Acta*. 2021. V. 373. P. 137914. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137914.
36. *Ponrouch A., Monti D., Boschini A., Steen B., Johansson P., Palacín M.R.* // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. P. 22. DOI: 10.1039/c4ta04428b.
37. *Eshetu G.G., Elia G.A., Armand M., Forsyth M., Komaba S., Rojo T., Passerini S.* // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. P. 2000093. DOI: 10.1002/aenm.202000093.
38. *Li Z.-Y., Li Z., Fu J.-L., Guo X.* // *Rare Met.* 2023. V. 42. P. 1. DOI: 10.1007/s12598-022-02132-9.
39. *Lai H., Lu Y., Zha W., Hu Y., Zhang Y., Wu X., Wen Z.* // *Energy Storage Mater.* 2023. V. 54. P. 478. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.10.032
40. *Gebert F., Knott J., Gorkin III R., Chou S.L., Dou S.X.* // *Energy Storage Mater.* 2021. V. 36. P. 10. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.11.030
41. *Swiderska-Mocek A., Jakobczyk P., Lewandowski A.* // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. P. 2825. DOI: 10.1007/s10008-017-3609-0.
42. *Qin M., Zeng Z., Cheng S., Xie J.* // *Interdiscip. Mater.* 2023. V. 2. P. 308. DOI: 10.1002/idm2.12077.
43. *Noerochim L., Prabowo R.S., Widyastuti W., Susanti D., Subhan A., Idris N.H.* // *Batteries*. 2023. V. 9. P. 38. DOI: 10.3390/batteries9010038.
44. *Ponrouch A., Dedryvère R., Monti D., Demet A.E., Ateba Mba J.M., Croguennec L., Masquelier C., Johansson P., Palacín M.R.* // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 2361. DOI: 10.1039/c3ee41379a.
45. *Ponrouch A., Marchante E., Courty M., Tarascon J.-M., Palacín M.R.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 8572. DOI: 10.1039/c2ee22258b.
46. *Shakourian-Fard M., Kamath G., Smith K., Xiong H., Sankaranarayanan S.K.R.S.* // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 22747. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04706.
47. *Kayumov R.R., Sanginov E.A., Shmygleva L.V., Radaeva A.P., Karelin A.I., Zyubin A.S., Zyubina T.S., Anokhin D.V., Ivanov D.A., Dobrovolsky Y.A.* // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166. P. F3216. DOI: 10.1149/2.0261907jes.
48. *Istomina A.S., Yaroslavtseva T.V., Reznitskikh O.G., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Sanginov E.A., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V.* // *Polymers*. 2021. V. 13. DOI: 10.3390/polym13071150.
49. *Su L., Darling R.M., Gallagher K.G., Xie W., J.L., Badel A.F., Barton J.L., Cheng K.J., Balsara N.P.,*

- Moore J.S., et al. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. A5253. DOI: 10.1149/2.03211601jes.
50. Feldheim D.L., Lawson D.R., Martin C.R. // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 1993. V. 31. P. 953. DOI: 10.1002/polb.1993.090310805.
51. Ikezawa Y., Ariga T. // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 2710. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.09.050.
52. Захарова Ю.А., Сергеев В.Г. // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. С. 194. (англоязычная версия: Zakharova Y.A., Sergeyev V.G. // Membr. Membr. Technol. 2023. V. 5. P. 168. DOI: 10.1134/S2517751623030095)
53. Karelin A.I., Kayumov R.R., Sanginov E.A., Dobrovolsky Y.A. // Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2017. V. 178. P. 94. DOI: 10.1016/j.saa.2017.01.062.
54. Gruger A., Régis A., Schmatko T., Colomban P. // Vib. Spectrosc. 2001. V. 26. P. 215. DOI: 10.1016/S0924-2031(01)00116-3.
55. Liang Z., Chen W., Liu J., Wang S., Zhou Z., Li W., Sun G., Xin Q. // J. Memb. Sci. 2004. V. 233. P. 39. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.12.008.
56. Карелин А.Е., Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. С. 366. (англоязычная версия: Karelin A.I., Kayumov R.R., Sanginov E.A., Dobrovolsky Y.A. // Pet. Chem. 2016. V. 56. P. 1020. DOI: 10.1134/S0965544116110074)
57. Mochizuki T., Kakinuma K., Uchida M., Deki S., Watanabe M., Miyatake K. // ChemSusChem. 2014. V. 7. P. 729. DOI: 10.1002/cssc.201301322.
58. Tsao C.-S., Chang H.-L., Jeng U.-S., Lin J.-M., Lin T.-L. // Polymer. 2005. V. 46. P. 8430. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.06.010.
59. Haubold H.-G., Vad T., Jungbluth H., Hiller P. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 1559. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00753-2.
60. Mensharapov R., Ivanova N., Spasov D., Grigoriev S., Fateev V. // Polymers. 2022. V. 14. P. 4395. DOI: 10.3390/polym14204395.
61. Lu F., Gao X., Yan X., Gao H., Shi L., Jia H., Zheng L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 7626. DOI: 10.1021/am401940y.
62. Mazzapioda L., Lo Vecchio C., Danyliv O., Baglio V., Martinelli A., Navarra M.A. // Polymers. 2020. V. 12. P. 2019. DOI: 10.3390/polym12092019.
63. da Silva J.S., Carvalho S.G.M., da Silva R.P., Tavares A.C., Schade U., Puskar L., Fonseca F.C., Matos B.R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 13764. DOI: 10.1039/D0CP01864C.
64. Roche E.J., Pineri M., Duplessix R., Levelut A.M. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1. DOI: 10.1002/pol.1981.180190101.
65. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 1309. DOI: 10.1021/ma50006a032.
66. Mazzapioda L., Piccolo F., Del Giudice A., Silvestri L., Navarra M.A. // Mater. Renew. Sustain. Energy. 2024. V. 13. P. 59. DOI: 10.1007/s40243-023-00249-0.
67. Yeo R.S. // Polymer (Guildf). 1980. V. 21. P. 432. DOI: 10.1016/0032-3861(80)90015-4.
68. Moore R.B., Martin C.R. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 1334. DOI: 10.1021/ma00183a025.
69. Matos B.R. // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 871. P. 114357. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114357.
70. Paddison S.J., Bender G., Kreuer K.D., Nicoloso N., Zawodzinski T.A. // J. New Mater. Electrochem. Syst. 2000. V. 3 P. 291.
71. Lu Z., Polizos G., Macdonald D.D., Manias E. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. P. B163. DOI: 10.1149/1.2815444
72. Lu Z., Lanagan M., Manias E., Macdonald D. // ECS Trans. 2010. V. 28. P. 95. DOI: 10.1149/1.3502448.
73. Thirmal C., Mohan P.N., Suresh G., Viveka T.L., Raju K.J., Vishwam T. // Mater. Today Proc. 2023. V. 92. P. 655. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.04.138
74. Paddison S.J., Reagor D.W., Zawodzinski Jr T.A. // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 459. P. 91. DOI: 10.1016/S0022-0728(98)00321-0.

**Inion Sulfocation Membranes, Plasticized With Propylene Carbonate****R. R. Kayumov<sup>1</sup>, A. A. Lochina<sup>1,2</sup>, A. N. Lapshin<sup>1</sup>, A. V. Bakirov<sup>3,4</sup>, L. V. Shmygleva<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup> *Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, 142432, Chernogolovka, Russia*

<sup>2</sup> *Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 141701, Dolgoprudny, Russia*

<sup>3</sup> *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, 117393, Moscow, Russia*

<sup>4</sup> *National Research Centre "Kurchatov Institute", 123182, Moscow, Russia*

*\*e-mail: shmygleval@mail.ru*

The rapidly developing field of portable energy sources requires the search and development of effective materials for such devices. To improve the safety of the most common metal-ion batteries (lithium- and sodium-ion), instead of a liquid electrolyte, it is proposed to use a gel-polymer electrolyte with unipolar conductivity based on a Nafion-like electrolyte (Inion), plasticized with aprotic solvents. The work presents the results of a study of the thermal stability, molecular structure and supramolecular packing, as well as ionic conductivity of the Inion membrane in lithium and sodium forms, plasticized with propylene carbonate, using methods of simultaneous thermal analysis, IR spectroscopy, small-angle X-ray scattering and impedance spectroscopy.

**Key words:** Inion, gel-polymer electrolyte, cyclic carbonates, metal-ion batteries, ionic conductivity

УДК546.185+541.133+543.429.23

## СЛОЖНЫЕ ФОСФАТЫ СО СТРУКТУРОЙ NASICON СОСТАВА $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ : СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

© 2024 г. С. А. Новикова<sup>а</sup>, А. Б. Ярославцев<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Ленинский просп., 31

\*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 22.04.24

После доработки 07.05.24

Принята к публикации 18.06.24

Одной из главных тенденций развития металл-ионных аккумуляторов является переход к литиевым анодам, безопасное использование которых невозможно без замены жидких мембран на твердые, в первую очередь неорганические. С помощью твердофазного синтеза получены фосфаты лития-ниобия-хрома с расчетными составами  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.95, 1.00, 1.05$ ) и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и импедансной спектроскопии. Полученные сложные фосфаты лития-ниобия-хрома со структурой NASICON кристаллизуются в гексагональной модификации. Параметры кристаллической решетки синтезированных материалов уменьшаются с увеличением содержания хрома. Наибольшей ионной проводимостью и наименьшей энергией ее активации обладает материал состава  $\text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.95}\text{Cr}_{1.05}(\text{PO}_4)_3$  ( $3 \cdot 10^{-5}$  См/см при 25°C), что свидетельствует о большей подвижности ионов лития по междоузельному механизму даже в области собственной разупорядоченности.

**Ключевые слова:** фосфат лития-ниобия-хрома, NASICON, проводимость, импедансная спектроскопия  
**DOI:** 10.31857/S2218117224040047, **EDN:** MPZBXT

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений современной химии твердого тела является изучение ионной проводимости неорганических материалов, поскольку ключевым фактором перехода к твердотельным литиевым аккумуляторам является поиск и разработка эффективных твердых электролитов, выполняющих функцию ионпроводящих мембран [1–3]. Электролит обеспечивает ионный транспорт и является одним из основных компонентов электрохимического устройства. Основными требованиями к твердым электролитам для аккумуляторов являются широкое окно электрохимической стабильности, высокая ионная проводимость и числа переноса лития, совместимость с электродами и длительная циклируемость. Основные исследования в области твердых электролитов сконцентрированы на следующих группах материалов: фосфаты со структурой NASICON (NASICON – аббревиатура от Na Super Ionic Conductor) [4–6], гранаты [7], фосфонсульфиды лития [8], твердополимерные электролиты [4, 9]. Среди известных материалов с высокой проводимостью по ионам лития особое место занимают соединения со структурой NASICON [4–6]. Фосфаты

поливалентных элементов с такой структурой обладают не только высокой ионной проводимостью, но и целым комплексом уникальных свойств, таких как: высокая прочность, химическая, радиационная и термическая устойчивость, низкий коэффициент термического расширения, низкая теплопроводность. Структура NASICON для большинства составов  $[\text{Li}/\text{Na}]_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{XO}_4)_3$  характеризуется ромбоэдрической сингонией (пространственная группа R-3c), однако возможно ее искажение до моноклинной и даже триклинной сингонии. Структура  $[\text{Li}/\text{Na}]_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{XO}_4)_3$  образуется тетраэдрами  $\text{XO}_4$  ( $\text{SiO}_4$  и  $\text{PO}_4$ ) и октаэдрами  $\text{BO}_6$  ( $\text{AO}_6$ ), которые соединены друг с другом общими вершинами в трехмерный каркас. В последнем формируются полости, доступные для размещения ионов лития или натрия. В ромбоэдрической модификации, которая является более проводящей, однозарядные катионы  $\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) могут занимать позиции 6b и 18e, обозначаемые соответственно, как M1 и M2, формируя трехмерный путь проводимости M1–M2–M1 [4, 6, 10–13].

При гетеровалентном допировании, например, замещении части катионов  $\text{B}^{4+}$  на трехвалентные катионы для компенсации локального нарушения

электронейтральности кристаллической решетки в структуру необходимо ввести дополнительные однозарядные катионы. Эти ионы частично занимают позиции M2 или M3 как в  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  [14], в результате чего происходит увеличение концентрации носителей заряда. Увеличить катионную подвижность в таких системах можно также, заместив часть катионов в позициях В на пятивалентные элементы за счет создания дополнительных вакансий в позициях лития [15–17]. Кроме этого, диффузия ионов в структуре NASICON ограничена размером туннелей (позиций, лимитирующих процесс переноса иона, которые часто называют “бутылочными горлышками”), который при прочих равных условиях определяется ионами В, составляющими трехмерный каркас. Таким образом, подбирая подходящие каркасообразующие ионы, в т.ч. изменяя их содержание при допировании, можно существенно увеличить ионную проводимость твердого электролита [4, 18–21]. Среди литий-проводящих соединений со структурой NASICON наиболее широко изучены фосфаты на основе четырехвалентных катионов  $\text{LiB}_2(\text{PO}_4)_3$  (B=Ge, Ti, Zr), допированные катионами  $\text{M}^{3+}$ ,  $\text{M}^{4+}$  или  $\text{M}^{5+}$  [5, 11, 21–33]. Сведений о фосфатах со структурой NASICON, содержащих в позициях В различные соотношения катионов  $\text{M}^{3+}/\text{M}^{5+}$  существенно меньше.

Однако выбор таких систем также представляет интерес, поскольку в них можно добиться увеличения концентрации катионных вакансий и занятия междузельных позиций, не вводя в состав материала других посторонних катионов, а варьируя соотношения  $\text{M}^{5+}/\text{M}^{3+}$ .

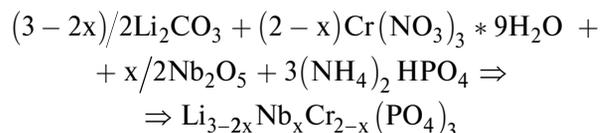
Авторами [34] были синтезированы и охарактеризованы методами РФА и ЯМР фосфаты составов  $\text{LiNbV}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiNbFe}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiTaV}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiTaCr}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiTaFe}(\text{PO}_4)_3$  методом твердофазного синтеза. Авторами [35] получен однофазный продукт состава  $\text{LiTaCr}(\text{PO}_4)_3$ , характеризующийся значениями проводимости  $5.2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$  с энергией активации проводимости 34 кДж/моль, а также твердые растворы на основе  $\text{Li}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2$ ). При этом авторам не удалось получить однофазными ромбоэдрические фосфаты со структурой Nasicon составов  $\text{LiCrNb}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiAlNb}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiGaNb}(\text{PO}_4)_3$  [35]. По данным калориметрии в материалах  $\text{Li}_{3+2x}(\text{Sc}_{1-x}\text{Mg}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{3-2x}(\text{Sc}_{1-x}\text{B}_x)_2(\text{PO}_4)_3$  (B=Ti, Zr, Sn, Hf) и  $\text{Li}_{3-4x}(\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x)_2(\text{PO}_4)_3$  (B=Nb, Ta) удается стабилизировать более проводящую орторомбическую фазу [36]. В работах [37–40] описаны фосфаты со структурой NASICON составов  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{M}^{III}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{III}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{In}$ ). Например, для сложных фосфатов  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ) получены однофазные составы с ромбоэдрической структурой в области  $0.95 \geq x \geq 1.2$ . Фосфаты с  $x < 0.5$  кристаллизуются в моноклинной модификации. Соединения с  $0.5 \geq x \geq 0.9$  представляют собой смесь ромбоэдрической и моноклинной

модификаций. Показано, что проводимость литиевых фосфатов индия-ниобия выше проводимости фосфатов железа-ниобия или алюминия-ниобия и составляет величину  $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ См/см}$  при  $25^\circ\text{C}$  для  $\text{LiNbIn}(\text{PO}_4)_3$  [37–40].

Стоит заметить, что при допировании фосфатов четырехвалентных катионов трех- и пятивалентными, мы по сути вносим в структуру новый тип ионов с отличным радиусом и зарядом, что сказывается не только на концентрации катионов, но и на их подвижности за счет изменения размера каналов проводимости. Однако в области собственной разупорядоченности не ясно какой из этих вкладов вносит определяющее значение. В материалах типа  $\text{Li}_{3-2x}\text{M}^{5+}_x\text{M}^{3-}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , исследуя проводимость в области собственной разупорядоченности, можно более обоснованно судить о соотношении этих факторов. Поэтому целью работы являлись синтез и изучение ионной проводимости сложных фосфатов состава  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

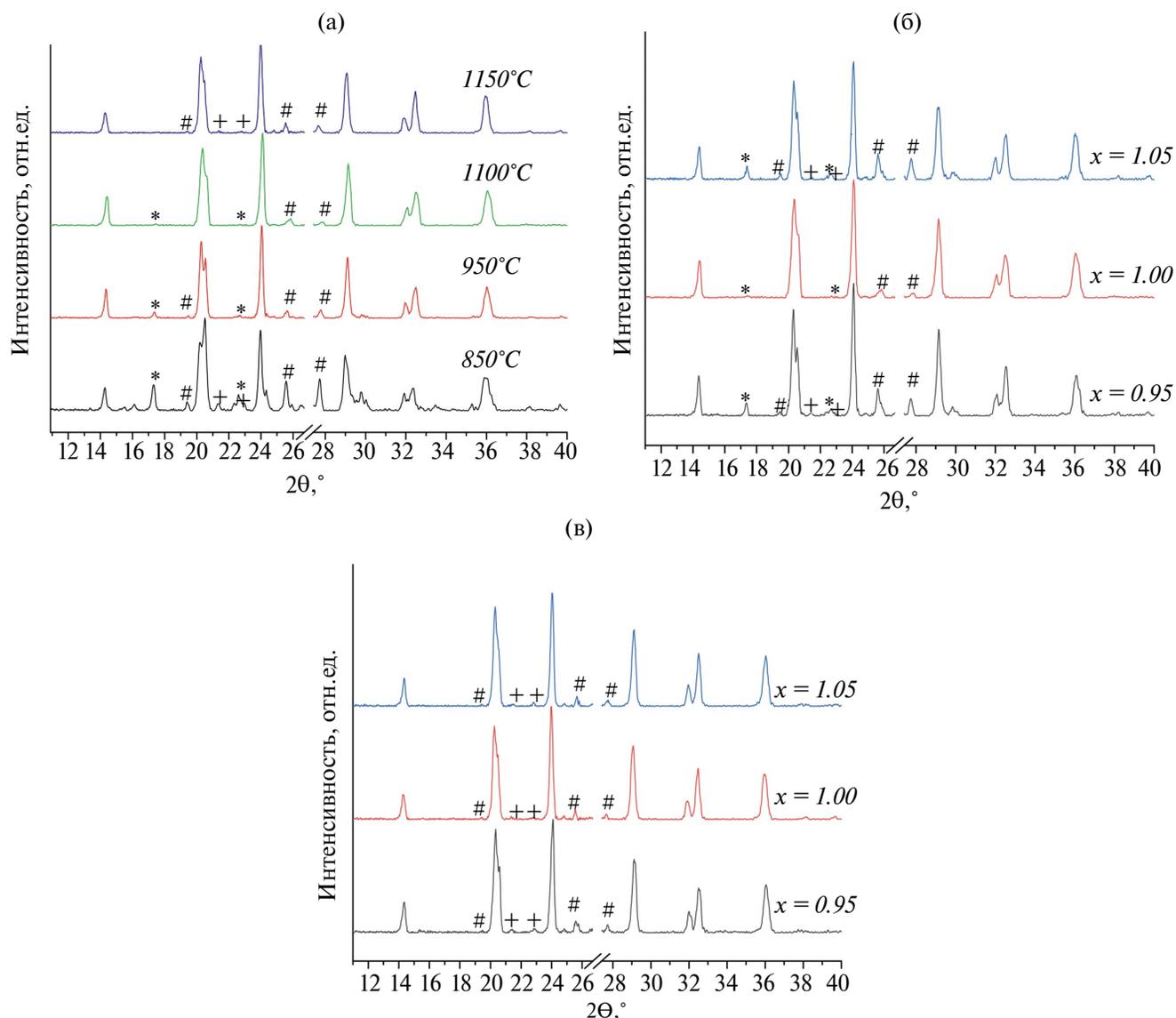
В качестве исходных реагентов были использованы:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Fluka, 99+%),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Fluka, 99.0+%),  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 99%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Chempur, 99.9%). Фосфаты лития-хрома-ниобия состава  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  получали твердофазным методом по схеме:



Стехиометрические количества реагентов смешивали, перетирали в агатовой ступке и отжигали при  $650^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов, затем еще раз перетирали прессовали в таблетки для улучшения взаимодействия частиц и выдерживали при  $T = 850^\circ\text{C} - 1150^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. под “шубой” из того же вещества с 20% избытком карбоната лития. “Шуба” необходима для предотвращения перехода лития из получаемого вещества в газовую фазу.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2200, излучение *CuKa*. Для обработки спектров и качественного анализа использовали пакет программ Rigaku Application Data Processing. Параметры элементарной ячейки рассчитывали с помощью дистрибутива Chekcell.

Измерение ионной проводимости проводили на мосте переменного тока ИПУ-62 в диапазоне частот 10Гц-2МГц и на постоянном токе на цилиндрических прессованных таблетках ( $d = 5 \text{ мм}$ ,  $h = \sim 2 \text{ мм}$ ). Измерения выполняли двухконтактным методом в интервале температур  $25-600^\circ\text{C}$  с шагом  $\sim 30^\circ\text{C}$  с платиновыми электродами.



**Рис. 1.** Фрагменты рентгенограмм  $\text{LiNbCr}(\text{PO}_4)_3$ , полученного при температурах 850–1150°C (а),  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.95, 1.00, 1.05$ ), синтезированных при 1100°C (б) и 1150°C (в). В области  $2\theta \sim 27^\circ$  вырезаны фрагменты, содержащие рефлексы германия, который использовался в качестве стандарта. Символами +, # и \* обозначены примесные фазы моноклинной и тетрагональной модификаций  $\text{NbOPO}_4$  и  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ .

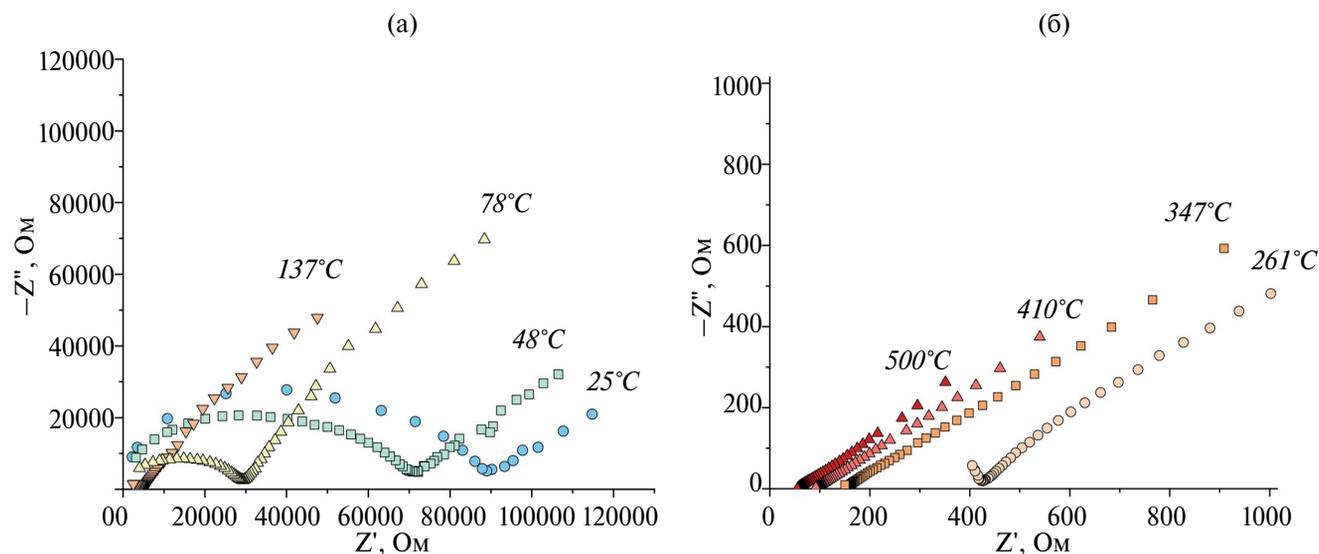
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На примере состава  $\text{LiNbCr}(\text{PO}_4)_3$  исследовано влияние температуры конечного отжига на фазовый состав продукта. Уже для образца, отожженного при температуре 950°C, основные линии рентгенограммы принадлежат фосфату со структурой Nasicon, гексагональной модификации (рис. 1 а). Рентгенограмма имеет набор линий, схожий с гексагональным  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Card №: 84-0998 PDF-2) или с рентгенограммой  $\text{LiNbFe}(\text{PO}_4)_3$  [37]. При этом рефлексы полученного  $\text{LiNbCr}(\text{PO}_4)_3$  смещены в область больших углов и, соответственно, меньших межплоскостных расстояний, по сравнению с  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  из-за меньших ионных

радиусов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  по сравнению с  $\text{Zr}^{4+}$  (0.615, 0.64 и 0.72 Å, соответственно [41]). Также на рентгенограмме присутствуют линии примесных фаз, основными из которых являются пирофосфат лития-хрома (Card №: 24-0606) и оксифосфаты ниобия (Card №: 19-0866, 27-1316). При повышении температуры до 1100°C интенсивность линий, принадлежащих  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ , существенно снижается. При 1150°C линии  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  исчезают, однако несколько увеличивается интенсивность рефлексов, относящиеся к  $\text{NbOPO}_4$ . Для составов  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  с  $x = 0.95$  и 1.05, материалы, синтезированные при 1100°C (рис. 1 б), наряду с рефлексами фосфата со структурой Nasicon содержат примесные фазы  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  и  $\text{NbOPO}_4$ , причем содержание

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .

$\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	a, Å	c, Å
x = 0.95	8.537(3)	21.351(1)
x = 1.00	8.569(5)	21.364(2)
x = 1.05	8.601(3)	21.407(3)

**Рис. 2.** Типичные годографы импеданса на примере  $\text{Li}_{0.9}\text{Nb}_{1.05}\text{Cr}_{0.95}(\text{PO}_4)_3$  при различных температурах (а, б). Температуры приведены на рисунке.

пирофосфата лития хрома для них выше, по сравнению с образцом с  $x = 1$ . Меньшее содержание примесей было получено в результате синтеза при  $1150^\circ\text{C}$  (рис. 1 в). В итоге температура  $1150^\circ\text{C}$  была выбрана в качестве оптимальной для всех исследуемых составов. Однако, следует отметить, что получить однофазные материалы не удалось и все материалы, отожженные при  $1150^\circ\text{C}$  содержат небольшие количества примесей  $\text{NbOPO}_4$ . Дальнейшее повышение температуры синтеза было сочтено нецелесообразным из-за возможного плавления соединений и небольшого роста содержания примесей  $\text{NbOPO}_4$ , которое было зафиксировано для  $\text{LiNbCr}(\text{PO}_4)_3$  при повышении температуры с  $1100^\circ$  до  $1150^\circ\text{C}$ .

Рентгенограммы полученных образцов индексируются в гексагональной сингонии (простр. гр. R 3c,  $Z = 6$ ). Значения параметров элементарной ячейки увеличиваются при увеличении содержания ниобия и уменьшении содержания хрома (табл. 1), что связано с несколько большим ионным радиусом ниобия по сравнению с хромом. Это подтверждает закономерное изменение соотношение ниобия и хрома в приведенном ряду материалов.

### Ионная проводимость

Годографы импеданса при комнатной температуре представляет собой комбинацию полуокружности,

выходящей из начала координат и прямой линии (рис. 2а). При нагревании полуокружность постепенно исчезает и годографы принимают форму “галочки”, а затем представляет собой прямые линии (рис. 2б). При более низких температурах величину проводимости рассчитывали экстраполяцией полуокружности объемной составляющей проводимости, а при более высоких температурах – по отсечке прямой на оси активных сопротивлений.

На зависимостях проводимости  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  от температуры, можно отметить два участка: до  $\sim 90^\circ\text{C}$  и  $\sim 90^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ . На первом участке энергия активации проводимости имеет относительно низкие значения. Оценить ее корректно из полученных данных (рис 3) не представляется возможным из-за того, что этот участок является небольшим по диапазону температур. В этой области проводимость определяется миграцией примесных дефектов. На последующем участке температурные зависимости проводимости  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  спрямляются в координатах уравнения Аррениуса с энергией активации проводимости 33–39 кДж/моль (рис. 2). В этом интервале температур энергия активации проводимости определяется собственной разупорядоченностью  $\text{LiNbCr}(\text{PO}_4)_3$  и содержит вклад, определяемой энтропией процессов дефектообразования.

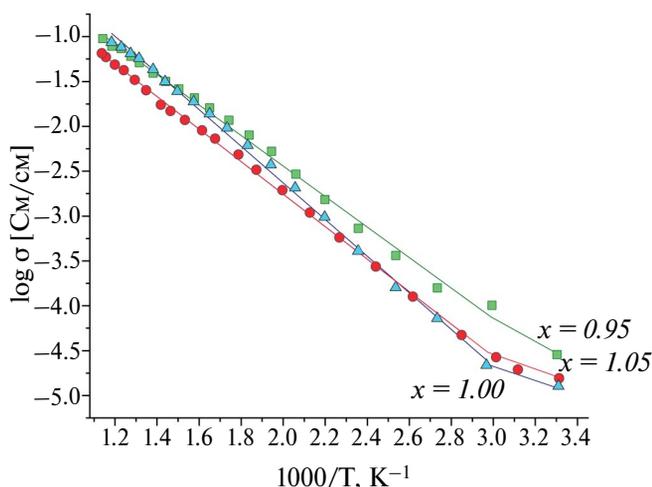


Рис. 3. Зависимость проводимости от температуры для  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .

Энергия активации проводимости несколько уменьшается в ряду  $\text{LiNbCr}(\text{PO}_4)_3 > \text{Li}_{0.9}\text{Nb}_{1.05}\text{Cr}_{0.95}(\text{PO}_4)_3 > \text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.95}\text{Cr}_{1.05}(\text{PO}_4)_3$ , что объясняется изменением вклада проводимости по различным типам носителей в этом ряду материалов. Поскольку при соотношении  $\text{Cr}^{3+}/\text{Nb}^{5+} > 1$  происходит внедрение дополнительных катионов лития в междуузлия, а при соотношении  $\text{Cr}^{3+}/\text{Nb}^{5+} < 1$  – формирование вакансий в позиции лития, можно сделать вывод о том, что энергия активации миграции лития по междуузлиям несколько уступает таковой по вакансионному механизму, что характерно для многих материалов с литиевой проводимостью. Ионная проводимость  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  составляет  $\sim 10^{-5}$  См/см при комнатной температуре, что сопоставимо или превосходит проводимости, полученные для фосфатов лития-индия-хрома со структурой Nasicon [40]. В низкотемпературной области среди исследуемых материалов наибольшей проводимостью характеризуется  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  с  $x = 0.95$  ( $3 \cdot 10^{-5}$  См/см при  $25^\circ\text{C}$ ). Полученные данные свидетельствуют о том, что подвижность междуузлий в данной системе превышает подвижность вакансий.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены сложные фосфаты лития-ниобия-хрома со структурой NASICON составов  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.95, 1.00, 1.05$ ), кристаллизующиеся в гексагональной модификации. Параметры кристаллической решетки синтезированных материалов уменьшаются с увеличением содержания хрома. Ионная проводимость  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  составляет  $\sim 10^{-5}$  См/см с энергией активации проводимости 33–39 кДж/моль. Наибольшей ионной проводимостью и наименьшей энергией ее активации обладает материал состава  $\text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.95}\text{Cr}_{1.05}(\text{PO}_4)_3$  ( $3 \cdot 10^{-5}$  См/см при  $25^\circ\text{C}$ ), что свидетельствует о большей

подвижности ионов лития по междуузельному механизму даже в области собственной разупорядоченности.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 23-19-00642, <https://rscf.ru/project/23-19-00642/>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharma S.K., Sharma G., Gaur A., Arya A., Mirsafi F.S., Abolhassani R., Rubahn H.G., Yu J.S., Mishra Y.K. // Energy Advances. 2022. V. 6: P. 457–510. 10.1039/d2ya00043a.
2. Zhang S., Ma J., Dong S., Cui G. // Electrochemical Energy Reviews. 2023. V. 6. P. 4. 10.1007/s41918-022-00143-9.
3. Xu H., Su Y., Zheng C., Wang Y., Tong Y., Yang Z., Hu J. // Chin. Chem. Lett. 2024. V. 35. P. 10.1016/j.ccl.2023.109173.
4. Stenina I., Novikova S., Voropaeva D., Yaroslavl'tsev A. // Batteries. 2023. V. 9. P. 407. 10.3390/batteries9080407.
5. Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G., Vijaya Kumar B., Radha V., Vithal M. // Journal of Materials Science. 2011. V. 46. P. 2821–2837. 10.1007/s10853-011-5302-5.
6. Luo C., Yi M., Cao Z., Hui W., Wang Y. // ACS Applied Electronic Materials. 2024. V. 6. P. 641–657. 10.1021/acsaem.3c01747.
7. Liu B., Gong Y., Fu K., Han X., Yao Y., Pastel G., Yang C., Xie H., Wachsman E.D., Hu L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 18809–18815. 10.1021/acsaami.7b03887.
8. Lu X., Tsai C.-L., Yu S., He H., Camara O., Tempel H., Liu Z., Windmüller A., Alekseev E.V., Basak S., Lu L., Eichel R.-A., Kungl H. // Functional Materials Letters. 2022. V. 15. P. 10.1142/s179360472240001x.
9. Meng N., Ye Y., Yang Z., Li H., Lian F. // Adv. Funct. Mater. 2023. V. 33. P. 10.1002/adfm.202305072.
10. Zhang Z., Shao Y., Lotsch B., Hu Y.S., Li H., Janek J., Nazar L.F., Nan C.W., Maier J., Armand M., Chen L. // Energy and Environmental Science. 2018. V. 11. P. 1945–1976. 10.1039/c8ee01053f.
11. DeWees R., Wang H. // ChemSusChem. 2019. V. 12. P. 3713–3725. 10.1002/cssc.201900725.
12. Ouyang B., Wang J., He T., Bartel C.J., Huo H., Wang Y., Lacivita V., Kim H., Ceder G. // Nat. Commun. 2021. V. 12. P. 5752. 10.1038/s41467-021-26006-3.
13. Kuo P.H., Ley N.A., Young M.L., Du J. // Journal of Physical Chemistry C. 2023. V. 127. P. 17051–17062. 10.1021/acs.jpcc.3c02340.
14. Arbi K., Hoelzel M., Kuhn A., García-Alvarado F., Sanz J. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 9290–9296. 10.1021/ic400577v.

15. Пинус И.Ю., Стенина И.А., Ребров А.И., Журавлев Н.А., Ярославцев А.Б. // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 8. С. 1240–1244. (англоязычная версия: *Pinus I.Y., Stenina I.A., Rebrov A.I., Zhuravlev N.A., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 1177–1180. 10.1134/S0036023609080026).
16. Kim S.H., Shim G.I., Choi S.Y. // J. Alloys Compd. 2017. V. 699. P. 662–671. 10.1016/j.jallcom.2016.12.427.
17. Rao M.K., Babu K.V., Veeraiyah V., Samatha K. // Journal of Asian Ceramic Societies. 2018. V. 6. P. 109–120. 10.1080/21870764.2018.1439784.
18. Петьков В.И., Шипилов А.С., Фукина Д.Г., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 4. С. 249–255. 10.31857/S0424857021040071. (англоязычная версия: *Pet'kov V.I., Shipilov A.S., Fukina D.G., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. P. 388–394. 10.1134/S1023193521040078).
19. Курзина Е.А., Стенина И.А., Dalvi A., Ярославцев А.Б. // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 10. С. 1094–1101. 10.31857/S0002337X21100079. (англоязычная версия: *Kurzina E.A., Stenina I.A., Dalvi A., Yaroslavtsev A.B.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 1035–1042. 10.1134/S0020168521100071).
20. Xu A., Wang R., Yao M., Cao J., Li M., Yang C., Liu F., Ma J. // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 2082. 10.3390/nano12122082.
21. Stenina I., Pyrkova A., Yaroslavtsev A. // Batteries. 2023. V. 9. P. 59. 10.3390/batteries9010059.
22. Свитанько А.И., Новикова С.А., Стенина И.А., Скопец В.А., Ярославцев А.Б. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 3. С. 295. 10.7868/S0002337X14030142 (англоязычная версия: *Svitan'ko A.I., Novikova S.A., Stenina I.A., Skopets V.A., Yaroslavtsev A.B.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 273–279. 10.1134/S0020168514030145).
23. Arbi K., Rojo J.M., Sanz J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 4215–4218. 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.118.
24. Кушнина Г.Б., Шичалин О.О., Белов А.А., Папынов Е.К., Бочарова И.В., Щербина О.Б. // Электрохимия, 2023, Т. 59, № 3, стр. 124–133. 10.31857/S0424857023030064 (англоязычная версия: *Kunshina G.B., Shichalin O.O., Belov A.A., Papunov E.K., Bocharova I.V., Shcherbina O.B.* // Russ. J. Electrochem. 2023. V. 59. P. 173–181. 10.1134/S1023193523030060).
25. Xiao W., Wang J., Fan L., Zhang J., Li X. // Energy Stor. Mater. 2019. V. 19. P. 379–400. 10.1016/j.ensm.2018.10.012.
26. Кушнина Г.Б., Бочарова И.В., Локшин Э.П. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 320–326. 10.7868/S0002337X16030088. (англоязычная версия: *Kunshina G.B., Bocharova I.V., Lokshin E.P.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 279–284. 10.1134/S0020168516030080).
27. Kang J., Guo X., Gu R., Tang Y., Hao H., Lan Y., Jin L., Wei X. // J. Alloys Compd. 2023. V. 941. P. 168857. 10.1016/j.jallcom.2023.168857.
28. Fergus J.W. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 4554–4569. 10.1016/j.jpowsour.2010.01.076.
29. Smith S., Thompson T., Sakamoto J., Allen J.L., Baker D.R., Wolfenstine J. // Solid State Ionics. 2017. V. 300. P. 38–45. 10.1016/j.ssi.2016.11.032.
30. Yao Z., Zhu K., Zhang J., Li X., Chen J., Wang J., Yan K., Liu J. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2021. V. 32. P. 24834–24844. 10.1007/s10854-021-06943-x.
31. Стенина И.А., Таранченко Е.О., Ильин А.Б., Ярославцев А.Б. // Журнал неорганической химии, 2023, Т. 68, № 12, стр. 1683–1690. 10.31857/S0044457X23601360 (англоязычная версия: *Stenina I.A., Taranchenko E.O., Ilin A.B., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 1707–1713. 10.1134/S0036023623602313).
32. Zhang Y., Liu H., Xie Z., Qu W., Freschi D.J., Liu J. // Adv. Funct. Mater. 2023. V. 33. P. 2300973. 10.1002/adfm.202300973.
33. Loutati A., Guillon O., Tietz F., Fattakhova-Rohlfing D. // Open Ceramics. 2022. V. 12. P. 100313. 10.1016/j.oceram.2022.100313.
34. Rangan K.K., Gopalakrishnan J. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 1969–1972. 10.1021/ic00111a055.
35. Aono H., Asri bin Idris M., Sadaoka Y. // Solid State Ionics. 2004. V. 166. P. 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.11.005>.
36. Suzuki T., Yoshida K., Uematsu K., Kodama T., Toda K., Ye Z.-G., Sato M. // Solid State Ionics. 1997. V. 104. P. 27–33. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00404-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00404-9).
37. Shaikhislamova A.R., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1829–1833. 10.1134/S0036023608120012.
38. Шайхлисламова А.Р., Ярославцев А.Б. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1361–1366. (англоязычная версия: *Shaikhislamova A.R., Yaroslavtsev A.B.* // Inorg. Mater. 2008. V. 44. P. 1227–1232. 10.1134/S0020168508110162).
39. Shaikhislamova A.R., Zhuravlev N.A., Stenina I.A., Izotov A.D., Yaroslavtsev A.B. // Doklady Physical Chemistry. 2008. V. 420. P. 118–120. 10.1134/S0012501608050102.
40. Шайхлисламова А.Р., Горяинов А.Ю., Ярославцев А.Б. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 8. С. 997–1000. (англоязычная версия: *Shaikhislamova A.R., Goryainov A.Y., Yaroslavtsev A.B.* // Inorg. Mater. 2010. V. 46. P. 896–899. 10.1134/S0020168510080170).
41. Shannon R.D. // Acta Crystallographica Section A. 1976. V. 32. P. 751–767.

## $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ Complex Phosphates With the NASICON Structure: Synthesis and Ion Conductivity

S. A. Novikova<sup>1</sup>, A.B. Yaroslavtsev<sup>1,\*</sup>

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prospekt 31, Moscow 119991, Russia*

*\*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru*

One of the main trends in the development of metal-ion batteries is the transition to lithium anodes, the safe use of which is impossible without replacing liquid membranes with solid membranes, primarily inorganic ones. Lithium-niobium-chromium phosphates with calculated compositions  $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.95, 1.00, 1.05$ ) were obtained by solid-state synthesis and characterized by XRD analysis and impedance spectroscopy. The obtained complex lithium-niobium-chromium phosphates with the NASICON structure crystallize in hexagonal modification. The lattice parameters of the synthesized materials decrease with increasing chromium content. The material of composition  $\text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.95}\text{Cr}_{1.05}(\text{PO}_4)_3$  ( $3 \cdot 10^{-5}$  S/cm at 25 °C) possesses the highest ionic conductivity and the lowest activation energy, which indicates a greater mobility of lithium ions by the interstitial mechanism even in the region of its own disorderliness.

**Keywords:** lithium-niobium-chromium phosphate, NASICON, conductivity, impedance spectroscopy

УДК: 544.6.018.49

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ МЕМБРАНЫ NAFION@ZrO<sub>2</sub> В Li<sup>+</sup> ФОРМЕ

© 2024 г. Д. Ю. Воропаева<sup>а,\*</sup>, Я. А. Пятаева<sup>б</sup>, А. Б. Ярославцев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 1  
19991, Москва, Ленинский проспект, 31

<sup>б</sup>Высшая школа экономики, факультет химии, 101000, Москва

\*e-mail: voroparva@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 16.05.2024 г.

После доработки 31.05.2024 г.

Принята к публикации 18.06.2024 г.

Использование катионообменных мембран в качестве полимерных электролитов в литиевых аккумуляторах с металлическим анодом позволяет подавить дендритообразование в процессе работы аккумулятора. Сольватация мембран приводит к повышению ионной проводимости, однако механические свойства, которые также влияют на рост дендритов, значительно ухудшаются. В настоящей работе механическая прочность и объемная стабильность мембран Nafion®-117 в Li<sup>+</sup> форме, сольватированных смесью этиленкарбоната и пропиленкарбоната была улучшена путем введения в матрицу мембраны наноразмерных частиц диоксида циркония методом *in situ*. Показано, что введение 6.7% ZrO<sub>2</sub> приводит к увеличению модуля Юнга в ~16 раз по сравнению с немодифицированной мембраной. Вместе с этим объемная стабильность мембран в процессе сольватации увеличивается в ~1.5 раза. Однако ионная проводимость мембран после введения допанта понижается и составляет  $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-6}$  и  $2.7 \cdot 10^{-6}$  См/см при 25°C для мембраны, не содержащей допанта и содержащей 3.8% и 6.7% диоксида циркония, соответственно.

**Ключевые слова:** полимерный электролит, катионообменная мембрана, Nafion, ионная проводимость, композиционная мембрана, оксид циркония

**DOI:** 10.31857/S2218117224040054, **EDN:** MPREEW

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее распространенными источниками энергии как для применения в устройствах небольшой мощности (телефоны, ноутбуки, планшеты), так и для высокомошных устройств (электромобили, стационарные источники хранения электроэнергии). Хотя ЛИА и достигают удельной энергии плотности энергии 200–250 Вт·ч·кг<sup>-1</sup>, они все еще не могут удовлетворить растущий спрос на высокую плотность энергии, что накладывает ограничения на применение в автомобилестроении [1]. Замена стандартных анодных материалов, таких как графит, титанат лития или кремний, на металлический литий позволит значительно повысить значенности плотности энергии до 500 Вт·ч/кг полученных литиевых аккумуляторов благодаря высокой теоретической емкости (3 860 мАч/г) и низкому электрохимическому потенциалу интеркаляции лития (–3.04 В относительно стандартного водородного

электрода) [2]. Наиболее важной проблемой, ограничивающей масштабное применение литиевых аккумуляторов, является прораствание дендритов через сепаратор [2–4].

Согласно теории пространственного заряда, предложенной Шазальвиетом, низкие числа переноса катиона лития приводят к прорастванию дендритов. Так, при движении ионов лития в процессе работы аккумулятора концентрация анионов вблизи поверхности электрода уменьшается. Вследствие истощения анионов вблизи электрода генерируются большие пространственные заряды и электрические поля на границе раздела электрод/электролит, что приводит к росту литиевых дендритов [3,5]. Таким образом, использование электролитов или прослойки электролита с униполярной проводимостью по катионам путем связывания анионов с полимерной матрицей является одним из способов предотвратить образование дендритов [6–8].

К электролитам в литиевых аккумуляторах предъявляются следующие требования: (1) высокая ионная проводимость; (2) высокая механическая прочность и гибкость; (3) широкое окно электрохимической стабильности; (4) высокие числа переноса лития; (5) хорошая совместимость с электродами. Зачастую высокая ионная проводимость наблюдается у гель-полимерных электролитов, сольватированных полярными апротонными органическими растворителями [9–12]. Однако сольватация приводит к значительной потере механической прочности и объемной стабильности гель-полимерных электролитов [2, 13]. Введение неорганических допантов в гель-полимерный электролит является одним из способов повышения их механической прочности [14–19].

Такие неорганические частицы, как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [20],  $\text{TiO}_2$  [16, 21, 22],  $\text{ZrO}_2$  [14, 23, 24] или  $\text{SiO}_2$  [18, 19], используются и в качестве допантов в гель-полимерных электролитах типа полимер/соль для повышения их механической прочности. Также отмечены работы, в которых в качестве одного из компонентов гель-полимерного электролита используются активные неорганические добавки, способные непосредственно участвовать в ионном транспорте. Например, был приготовлен электролит, содержащий наночастицы  $\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_{1,4}\text{Ta}_{0,6}\text{O}_{12}$  (LLZTO) или  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) в полимерной матрице [17, 25]. Введение  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) в матрицу поли(винилидендифторида-глицерилметакрилата) улучшает контакт на границе электрод/электролит и улучшает ионную проводимость гель-полимерных электролитов [26]. Однако активные неорганические частицы, такие как LLZO,  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  и  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  имеют электронную проводимость, хоть и невысокую ( $\sim 10^{-8}$  См/см), что приводит к саморазряду и прорастанию дендритов внутри электролита [27–29]. Оксид циркония (IV) обладает высокой химической устойчивостью, термостабильностью и может быть подходящим допантом для модификации и изготовления функционального композиционного электролита [14, 24]. Сообщалось, что введение диоксида циркония в гель-полимерный электролит позволило добиться высоких значений механической прочности [30].

Вместе с тем, известно, что внедрение допанта может приводить к увеличению ионной проводимости и селективности ионообменных мембран в гидратированном состоянии [31]. Предложено несколько электролитов на основе композиционных катионообменных мембран. Например, в работе [8] был получен композиционный гель-полимерный электролит на основе смеси сополимера 4,4'-дифторбензолсульфонилимида и этиленгликоля и поли(винилидендифторита-гексафторпропилена), содержащий LAGP. Полученный гель-полимерный электролит, содержащий раствор этиленкарбоната – диметилкарбоната,

характеризовался ионной проводимостью  $8,3 \cdot 10^{-4}$  См/см и числом переноса 0.93. В работе [32] был получен композит на основе перфторированной сульфокатионообменной мембраны Nafion и частиц LLZO. Электролит, содержащий 10% LLZO и сольватированный смесью этиленкарбоната – пропиленкарбоната, характеризовался значениями ионной проводимости  $2,26 \cdot 10^{-4}$  См/см (при  $30^\circ\text{C}$ ), числом переноса 0.92 и широким окном электрохимической стабильности (0–4.8 В). Никотера и др. получили гель-полимерный электролит на основе мембраны Nafion, содержащий сульфированный оксид графена и сольватированный смесью этиленкарбоната – пропиленкарбоната, с высокой ионной проводимостью ( $5 \cdot 10^{-4}$  См/см) и числом переноса, близким к 1 [11]. В работе [33] сообщалось, что введение диоксида циркония в катионообменную мембрану Nafion-212 приводило к снижению ее ионной проводимости, но одновременно значительно повышалась механическая прочность (модуль Юнга увеличился почти втрое при введении 6.0 масс. %  $\text{ZrO}_2$ ). Тем не менее количество работ, посвященных изучению поведения композитных гель-полимерных электролитов на основе ионообменных мембран, содержащих инертные частицы, невелико. При этом есть противоречивые данные по влиянию таких допантов на величину ионной проводимости и механической прочности ионообменных мембран сольватированных апротонными растворителями.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния наночастиц  $\text{ZrO}_2$  введенных методом *in situ* на механические свойства, ионную проводимость и стабильность мембраны Nafion-117 сольватированной смесью этиленкарбонат – пропиленкарбонат.

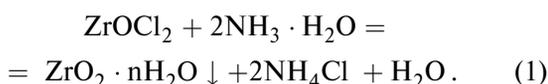
## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реагенты: хлорид циркония (IV) восьмиводный (Merck,  $\geq 98\%$ ), вода деионизованная (сопротивление 18 МОм·см), этиленкарбонат (ЭК) (Acros organics, безводный,  $\geq 99\%$ ), пропиленкарбонат (ПК) (Acros organics, безводный,  $\geq 99\%$ ), гидроксид натрия (Химмед, ХЧ), соляная кислота (Химмед, ОСЧ), перекись водорода (Химмед, ОСЧ), хлорид лития (ROTH,  $\geq 99\%$ ), аммиак водный (Химмед, ОСЧ), Nafion-117 (DuPont).

Мембраны Nafion-117 кондиционировали по стандартной методике. Сначала их промывали раствором HCl с концентрацией 3.5 масс. % при постоянном перемешивании в течение трех часов при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Затем помещали в раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  с концентрацией 2.7 масс. % на три часа при температуре  $80^\circ\text{C}$ , после чего промывали деионизованной водой в течении трех часов при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Далее мембраны были несколько раз

промыты деионизованной водой при комнатной температуре до исчезновения реакции на хлорид-ионы. Наличие хлорид-ионов контролировали при помощи  $\text{AgNO}_3$ . Для удаления воды мембраны выдерживались при  $70^\circ\text{C}$  под вакуумом в течение 12 ч.

Для получения композиционной мембраны Nafion@ZrO<sub>2</sub> с различным содержанием неорганического допанта предварительно были приготовлены растворы  $\text{ZrOCl}_2$  с концентрациями 0.2М и 1.0М из  $\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . В приготовленные растворы помещали предварительно кондиционированные мембраны на 8 ч при постоянном перемешивании. По истечении указанного времени мембраны промывали деионизованной водой в течение 5 мин, после чего помещали в водный раствор аммиака с концентрацией 4.7 масс. % на 2 ч для получения оксида циркония в порах мембраны по реакции (1). Для удаления остатков аммиака мембраны 2 раза промывали деионизованной водой.



Затем мембраны кондиционировали выдерживаем в растворе  $\text{HCl}$  с концентрацией 3.5 масс. % в течение двух часов. По истечении времени мембраны были 4 раза промыты деионизованной водой до отсутствия реакции на хлорид-ионы. Часть мембран в  $\text{H}^+$  форме была высушена при температуре  $70^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 12 ч для последующего определения ионообменной емкости.

Содержание допанта в мембране определяли гравиметрически. Термогравиметрический анализ образцов проводили с использованием термовесов Netzsch-TG 209 F1 в платиновых тиглях в диапазоне температур  $25^\circ\text{--}800^\circ\text{C}$  (скорость нагрева 10 град/мин). Содержание допанта было определено по разнице масс тиглей до и после нагрева.

ИК-спектры сухих образцов были получены при помощи ИК-спектрометра Nicolet iS5 (фирма Thermo, приставка Specac Quest) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом, диапазон частот  $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Для подтверждения состава допанта образец мембраны отжигали при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение двух часов. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных после прокаливания остатков осуществляли с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2200 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Сравнение полученных рентгенограмм со стандартными штирих-диаграммами осуществляли с использованием базы данных PDF-2.

Значения ионообменной емкости (ИОЕ) мембран были определены методом прямого кислотно-основного титрования. Для этого предварительно взвешенные навески мембран в  $\text{H}^+$  форме

(~0.25 г) помещали в 30 мл 2М раствора  $\text{NaCl}$  на сутки. Затем аликвоты раствора над мембраной (5 мл) титровали 0.0089М раствором  $\text{NaOH}$ . Точка эквивалентности определялась с использованием универсального индикатора. Значение ИОЕ (ммоль/г) было рассчитывалось по формуле (1):

$$\text{ИОЕ} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{m_c \cdot V_{\text{p-ра}}} \cdot 10^{-3}, \quad (1),$$

где  $C_{\text{NaOH}}$  – концентрация гидроксида натрия (моль/л),  $V_{\text{NaOH}}$  – объем гидроксида натрия (л), ушедший на титрование,  $m_c$  – масса сухой мембраны (г),  $V_{\text{p-ра}}$  – объем аликвоты (л).

Часть мембран переводили из протонной в литиевую форму. Для этого в течение суток мембраны промывались в растворе  $\text{LiCl}$  с концентрацией 2М. После чего их промывали деионизованной водой до отсутствия реакции на хлорид ионы. Наличие хлорид-ионов контролировалось при помощи  $\text{AgNO}_3$ . Для удаления воды мембраны выдерживали при  $70^\circ\text{C}$  под вакуумом в течение 12 ч.

Для получения гель-полимерных электролитов на основе полученных мембран, они выдерживались в смеси этиленкарбонат-пропиленкарбонат (ЭК-ПК) в объемном отношении 1:1 в течении 48 ч перед последующими экспериментами.

Степень набухания мембран  $m$ , % рассчитывалась по формуле (2):

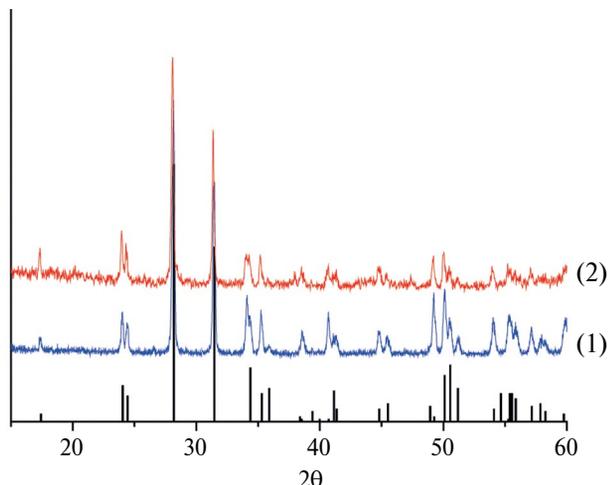
$$\Delta m = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100, \quad (2)$$

где  $m$  – масса мембраны после выдерживания в растворителе,  $m_0$  – масса исходной мембраны. Степень сольватации  $n$  (число молекул растворителя, приходящихся на одну сульфогруппу мембраны) определяли исходя из значений ионообменной емкости и массового содержания растворителей по формуле (3):

$$n = \frac{\Delta m \cdot 10}{\text{ИОЕ} \cdot M_{\text{p-ля}}}, \quad (3)$$

где  $\Delta m$  – набухание мембраны (%), ИОЕ – ионообменная емкость мембраны (ммоль/г),  $M_{\text{p-ля}}$  – молярная масса растворителя (г/моль).

Ионную проводимость измеряли в интервале температур  $-20^\circ\text{--}60^\circ\text{C}$  с шагом в  $5^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона методом импедансной спектроскопии. Симметричные ячейки для измерения проводимости состава углерод/мембрана/углерод были собраны в сухом аргонном боксе с содержанием кислорода и влаги  $<5$  м.д. Спектры импеданса записывали с помощью моста переменного тока Elins Z-1500J в диапазоне частот 10 кГц – 2.5 МГц. Величину сопротивления находили экстраполяцией годографа



**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков, полученных после отжига гибридных мембран Nafion-3.8 (1), Nafion-6.7 (2), штрих-диаграмма, соответствующая  $ZrO_2$  (Card No.: 44-1472).

импеданса по отсечке на оси активных сопротивлений. Ионную проводимость рассчитывали по формуле (4). Для задания необходимой температуры использовали климатическую камеру постоянных условий Binder MKF115.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S}, \quad (4)$$

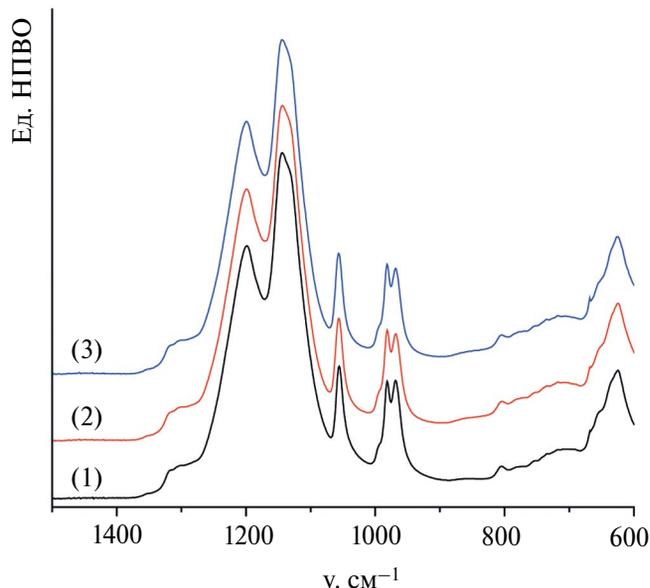
где  $l$  – толщина мембраны (см),  $R$  – реальное сопротивление (Ом),  $S$  – площадь соприкосновения мембраны с электродами (см<sup>2</sup>).

Объемную стабильность определяли по разнице объемов сухой и сольватированной мембраны по формуле (5):

$$V = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100\%, \quad (5)$$

где  $V$  – объем мембраны после сольватации (см<sup>3</sup>),  $V_0$  – объем сухой мембраны (см<sup>3</sup>).

Механические свойства сольватированных мембран были исследованы с использованием разрывной машины Tinius Olsen H5KT. Прямоугольные образцы длиной 45 мм и шириной 6–8 мм предварительно сольватировали смесью растворителей ЭК-ПК в соотношении 1:1. Эксперимент проводили по четыре раза для каждой мембраны для



**Рис. 2.** ИК спектры Nafion-0 (1), Nafion-3.8 (2), Nafion-6.7 (3).

получения среднего значения. Толщина и ширина каждого образца рассчитывались как средние значения по 3 точкам, измеренные перед экспериментом микрометром Mitutoyo. Калибровочная длина образцов была доведена до 25 мм. Скорость деформации составляла 2 мм/мин. Модуль Юнга рассчитывали по наклону кривой напряжения-деформации в области обратимых деформаций.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что при повышении концентрации  $ZrCl_4$  происходит увеличение содержания  $ZrO_2$  в мембране. Ионообменная емкость понижается с увеличением содержания допанта. Как показано в [34] это происходит за счет формирования солевых мостиков между  $ZrO_2$  и поверхностью пор (табл. 1). Далее мембраны, полученные из 0.2M  $ZrCl_4$  обозначены Nafion-3.8, из 1.0M  $ZrCl_4$  – Nafion-6.7 (по массовому содержанию допанта), не содержащие допанта – Nafion-0.

Рентгенограммы порошка, полученного после отжига композиционных мембран, представлены на

**Таблица 1.** Содержание допанта по данным ТГА и значения ИОЕ мембран в зависимости от концентрации исходного раствора  $ZrCl_4$ .

Мембрана	C ( $ZrCl_4$ ), моль/л	$\omega$ ( $ZrO_2$ ), %	ИОЕ, ммоль/г
Nafion-0	0	0	0.84
Nafion-3.8	0.2	3.8	0.54
Nafion-6.7	1.0	6.7	0.52

**Таблица 2.** Степень сольватации мембраны, ионная проводимость

Мембрана	Степень сольватации мембраны	Значение ионной проводимости при 25°C, мСм/см
Nafion-0	6.3	0.3
Nafion-3.8	1.4	$5.0 \cdot 10^{-3}$
Nafion-6.7	1.6	$2.7 \cdot 10^{-3}$

**Таблица 3.** Значение модуля Юнга и объемной стабильности полученных гель-полимерных электродов

Мембрана	Модуль Юнга, МПа	Объемная стабильность, %
Nafion-0	$0.23 \pm 0.03$	80
Nafion-3.8	$6.5 \pm 0.7$	33
Nafion-6.7	$3.7 \pm 0.6$	50

рис. 1. Соотнесение полученных рентгенограмм со штрих-диаграммой оксида циркония (IV) показывает, что в результате синтеза композиционных мембран внутри пор формировался оксид циркония (IV).

ИК спектры полученных мембран представлены на рис. 2. Все спектры идентичны и содержат колебания сульфогрупп мембраны Nafion при  $1068 \text{ см}^{-1}$ , в области  $1198\text{--}1139 \text{ см}^{-1}$  видны пики колебаний связи C-F [13]. Присутствие допанта не приводит к смещению пиков основных колебаний мембран.

Ионная проводимость мембран в значительной степени определяется содержанием растворителя в ее порах [35]. Обычно увеличение степени сольватации мембран приводит к увеличению ионной проводимости [36]. Из данных, представленных в табл. 2 видно, что внедрение оксида циркония приводит к существенному понижению степени сольватации мембран.  $\text{ZrO}_2$  вытесняет растворитель из пор мембраны за счет формирования солевых мостиков между  $\text{ZrO}_2$  и их поверхностью, играющих роль шивки [34]. Следует заметить, что внедрение оксида циркония при сольватации апротонными растворителями приводит к существенно более значимому понижению ионообменной емкости и степени сольватации, по сравнению с мембранами, гидратированными водой. Причиной этого, видимо является то, что молекулы растворителя в этом случае не могут конкурировать с поверхностью  $\text{ZrO}_2$  за взаимодействие с поверхностью функциональных групп. В то же время при повышении содержания допанта от 3.8 до 6.7% степень сольватации, напротив, несколько возрастает. Авторами [37] показано, что оксид циркония (IV) способен координировать органические карбонаты.

В соответствии с меньшей концентрацией носителей электричества и существенно меньшей степенью сольватации допированные образцы имеют более низкую проводимость по сравнению с исходной недопированной мембраной Nafion. В то же время, несмотря на большую степень сольватации мембраны Nafion-6.7 по сравнению с Nafion-3.8, она характеризуется более низкой ионной проводимостью. Это может быть связано с координацией избытка растворителя оксидом циркония, что исключает его из участия в ионном транспорте. Кроме того, согласно модели ограниченной эластичности стенок пор мембран, при повышении содержания допанта сверх оптимального (порядка 2–4 весовых процентов в зависимости от плотности), частицы допанта начинают создавать дополнительные стерические препятствия для ионного переноса из-за крупного размера [38].

Температурные зависимости ионной проводимости мембраны отличны от линейных и характеризуются плавным перегибом при температуре  $\sim 30^\circ\text{C}$ . Это может быть связано с тем, что в области этих температур часть электронейтрального раствора, не участвующего в транспорте ионов [39], начинает затвердевать, что приводит к постепенному нелинейному снижению значения ионной проводимости.

Одной из важных характеристик гель-полимерного электролита является механическая прочность. На рис. 4 приведены типичные кривые напряжения-деформации для исследуемых сольватированных мембран.

Объемная стабильность и модуль Юнга коррелируют со степенью сольватации мембраны. При повышении степени сольватации происходит ослабление внутри- и межмолекулярных взаимодействий в мембране, что приводит к потере ее механической прочности (табл. 3).

Чем выше содержание допанта в мембране, тем больше модуль Юнга, т.е. тем лучше механические свойства мембраны. Модуль Юнга соотносится с объемной стабильностью мембраны. Мембрана упрочняется при введении допанта, что объясняется снижением степени сольватации. Это позволяет получить композиционные мембраны с лучшими механическими характеристиками.

Таким образом, можно заключить, что создание композиционных электролитов на основе оксида циркония (IV) позволяет добиться улучшения объемной стабильности и механической прочности мембран, при некотором понижении ионной проводимости.

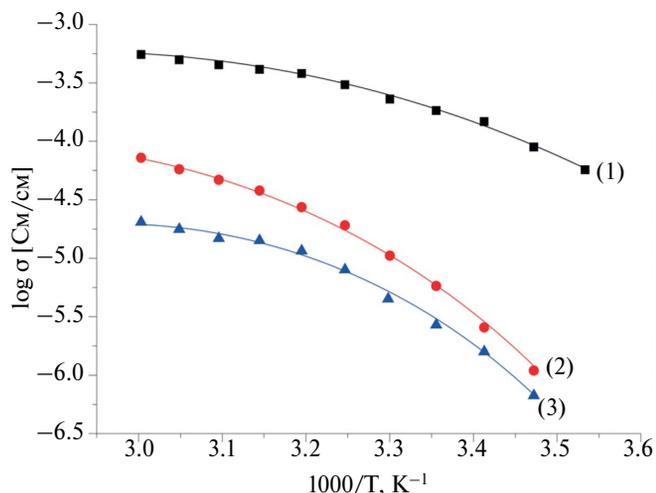


Рис. 3. Температурные зависимости ионной проводимости мембран Nafion-0 (1), Nafion-3.8 (2), Nafion-6.7 (3).

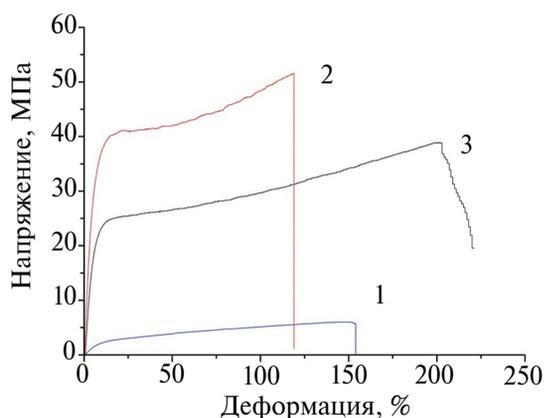


Рис. 4. Кривые напряжения-деформации. Nafion-0 (1), Nafion-3.8 (2), Nafion-6.7 (3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом *in situ* получены композиционные мембраны Nafion®-117, содержащие 3.8% и 6.7% диоксида циркония. Показано, что введение допанта приводит к ограничению подвижности лития, причиной чего является понижение концентрации носителей электричества, определяющиеся ионообменной емкостью и степени сольватации мембран смесью этиленкарбоната и пропиленкарбоната. Вместе с тем введение 6.7%  $ZrO_2$  приводит к увеличению модуля Юнга в ~16 раз по сравнению с немодифицированной мембраной. Вместе с этим объемная стабильность мембран в процессе сольватации увеличивается в ~1.5 раза.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 23-19-00642, <https://rscf.ru/project/23-19-00642/>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan L., Wei S., Li S., Li Q., Lu Y. // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. Art. No 1702657.
2. Li H., Xu Z., Yang J., Wang J., Hirano S. // *Energy Fuels.* 2020. V. 4. P. 5469–5487.
3. Rao X., Lou Y., Zhong S., Wang L., Li B., Xiao Y., Peng W., Zhong X., Huang J. // *J. Electroanal. Chem.* 2021. V. 897. Art. No 115499.
4. Ding P., Lin Z., Guo X., Wu L., Wang Y., Guo H., Li L., Yu H. // *Mater. Today.* 2021. V. 51. P. 449–474.
5. Chazalviel J.-N. // *Phys. Rev. A.* 1990. V. 42. P. 7355–7367.
6. Tu Z., Choudhury S., Zachman M.J., Wei S., Zhang K., Kourkoutis L.F., Archer L.A. // *Joule.* 2017. V. 1. P. 394–406.
7. Xu R., Xiao Y., Zhang R., Cheng X., Zhao C., Zhang X., Yan C., Zhang Q., Huang J. // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. Art. No 1808392.
8. Chen Y., Li C., Ye D., Zhang Y., Bao H., Cheng H. // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 620. Art. No 118926.
9. Istomina A.S., Yaroslavtseva T.V., Reznitskikh O.G., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Sanginov E.A., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V. // *Polymers (Basel).* 2021. V.13 Art. No 1150.
10. Evshchik E.Y., Sanginov E.A., Kayumov R.R., Zhuravlev V.D., Bushkova O.V., Dobrovolsky Y.A. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. V. 15. P. 2216–2225.
11. Nicotera I., Simari C., Agostini M., Enotiadis A., Brutti S. // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 27406–27416.
12. Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. // *Solid State Ionics.* 2018. V. 324. P. 28–32.
13. Voropaeva D., Novikova S., Xu T., Yaroslavtsev A. // *J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. P. 10217–10223.
14. Xiao W., Wang Z., Zhang Y., Fang R., Yuan Z., Miao C., Yan X., Jiang Y. // *J. Power Sources.* 2018. V. 382. P. 128–134.
15. Li X., Zhang H., Mai Z., Zhang H., Vankelecom I. // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. Art. No 1147.
16. Pan X., Yang P., Guo Y., Zhao K., Xi B., Lin F., Xiong S. // *Adv. Mater. Interfaces.* 2021. V. 8. Art. No 2100669.
17. Han B., Jiang P., Li S., Lu X. // *Solid State Ionics.* 2021. V. 361. Art. No 115572.
18. Zhang P., Yang L.C., Li L.L., Ding M.L., Wu Y.P., Holze R. // *J. Memb. Sci.* 2011. V. 379. P. 80–85.
19. Jamalpour S., Ghahramani M., Ghaffarian S.R., Javanbakht M. // *Polymer.* 2021. V. 228. Art. No 123924.
20. Lee Y.-S., Jeong Y.B., Kim D.-W. // *J. Power Sources.* 2010. V. 195. P. 6197–6201.
21. Jagadeesan A., Sasikumar M., Hari Krishna R., Raja N., Gopalakrishna D., Vijayashree S, Sivakumar P. // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. Art. No 105524.

22. Pan X., Hou Q., Liu L., Zhang J., An M., Yang P. // *Ionics*. 2021. V. 27. P. 2045–2051.
23. Subramania A., Kalyana Sundaram N.T., Sathiya Priya A.R., Vijaya Kumar G. // *J. Memb. Sci.* 2007. V. 294. P. 8–15.
24. Croce F., Settini L., Scrosati B. // *Electrochem. Commun.* 2006. V. 8. P. 364–368.
25. Xu J., Ma C., Chang C., Lei X., Fu Y., Wang J., Liu X., Ding Y. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. P. 38179–38187.
26. Guo Q., Han Y., Wang H., Xiong S., Sun W., Zheng C., Xie K. // *Novel synergistic coupling composite chelating copolymer/LAGP solid electrolyte with Electrochim. Acta*. 2019. V. 296. P. 693–700.
27. Rangasamy E., Wolfenstine J., Sakamoto J. // *Solid State Ionics*. 2012. V. 206. P. 28–32.
28. Han F., Westover A.S., Yue J., Fan X., Wang F., Chi M., Leonard D.N., Dudney N.J., Wang H., Wang C. // *Nat. Energy*. 2019. V. 4. P. 187–196.
29. Shin B.R., Nam Y.J., Oh D.Y., Kim D.H., Kim J.W. // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 146. P. 395–402.
30. Yi L., Zou C., Chen X., Liu J., Cao S., Tao X., Zang Z., Liu L., Chang B., Shen Y., Wang X. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2022. V. 5. P. 7317–7327.
31. Safronova E.Y., Lysova A.A., Voropaeva D.Y., Yaroslavtsev A.B. // *Membranes*. 2023. V. 13. Art. No 721.
32. Gao J., Shao Q., Chen J. // *J. Energy Chem.* 2020. V. 46. P. 237–247.
33. Voropaeva D., Merkel A., Yaroslavtsev A. // *Solid State Ionics*. 2022. V. 386. Art. No 116055.
34. Golubenko D.V., Shaydullin R.R., Yaroslavtsev A.B. // *Colloid Polym. Sci.* 2019. V. 297. P. 741–748.
35. Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G., Perusich S.A., Lowrey R.E. // *J. Memb. Sci.* 2001. V. 184. P. 257–273.
36. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. P. 1147–1157.
37. Chen H.-Y.T., Tosoni S., Pacchioni G. // *Surf. Sci.* 2016. V. 652. P. 163–171.
38. Ярославцев А.Б., Караванова Ю.А., Сафронова Е.Ю. // *Мембраны и Мембранные Технологии*. 2011. Т. 1. С. 3–10 (англоязычная версия: Yaroslavtsev A.B., Karavanova Y.A., Safronova E.Y. // *Petroleum Chem.* 2011. V. 51, P. 473–479).
39. Porozhnyy M., Huguet P., Cretin M., Safronova E., Nikonenko V. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 15605–15614.

## Formation and investigation of properties of composite gel-polymer electrolytes based on Nafion@ZrO<sub>2</sub> membrane in Li<sup>+</sup> form

D. Yu. Voropaeva<sup>1,\*</sup>, Y. A. Pyataeva<sup>2</sup>, A. B. Yaroslavtsev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii Prospekt 31, Moscow 119071, Russia

<sup>2</sup>Faculty of Chemistry, National Research University Higher School of Economics, Vavilova str., 7, Moscow 119048, Russia

\*e-mail: voroparva@igic.ras.ru

The use of cation-exchange membranes as polymer electrolytes in lithium metal batteries can inhibit dendrite formation during battery operation. Solvation of the membranes leads to an increase in ionic conductivity, but the mechanical properties, which also affect dendrite growth, are significantly degraded. In the present work, the mechanical strength and volumetric stability of Nafion®-117 membranes in Li<sup>+</sup> form solvated by a mixture of ethylene carbonate and propylene carbonate were improved by introducing nanosized zirconium dioxide particles into the membrane matrix by in situ method. It is shown that the introduction of 3.8 wt.% ZrO<sub>2</sub> leads to a ~28-fold increase in Young's modulus compared to the unmodified membrane. At the same time, the volumetric stability of the membranes during solvation increases by ~3.4 times. However, the ionic conductivity of the membranes decreases after the introduction of dopant and is 3·10<sup>-4</sup>, 5·10<sup>-6</sup> and 2.7·10<sup>-6</sup> S/cm at 25°C for the membrane without dopant and containing 3.8 wt.% and 6.7 wt.% zirconium dioxide, respectively.

**Key words:** polymer electrolyte, cation exchange membrane, Nafion, ionic conductivity, composite membrane, zirconium oxide

УДК: 66.081.6-278

## УДАЛЕНИЕ КИСЛЫХ ГАЗОВ ИЗ МЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ. ПОЛОВОЛОКОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОДУЛЯ С АБСОРБИРУЮЩЕЙ СИСТЕМОЙ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИНАТА ДИМЕТИЛДИЭТАНОЛАММОНИЯ

© 2024 г. М. Е. Атласкина<sup>а,\*</sup>, А. А. Атласкин<sup>а</sup>, А. Н. Петухов<sup>а,б</sup>, К. А. Смородин<sup>а</sup>, С. С. Крючков<sup>а</sup>, И. В. Воротынцев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

<sup>б</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603022 Россия

\*e-mail: atlaskina.m.e@gmail.com

Поступила в редакцию 25.12.23

После доработки 17.05.24

Принята к публикации 18.06.24

Исследование посвящено продолжению разработки, усовершенствованию и оптимизации нового гибридного метода разделения – мембранно-абсорбционного газоразделения, который предназначен для переработки метансодержащих газовых смесей, а именно для удаления кислых газов. Вторая часть посвящена созданию абсорбирующих растворов и их применению в предлагаемой технологии с целью повышения эффективности удаления кислых газов и снижения потерь углеводородов. Предложены и исследованы абсорбенты кислых газов на основе водных растворов метилдиэтанолamina, содержащие ионную жидкость  $[M_2E_2A][Gly]$ . В результате исследования определен оптимальный состав абсорбента для дальнейших испытаний по разделению в установке мембранно-абсорбционного газоразделения. Эффективность процесса исследована на примере восьмикомпонентной газовой смеси, содержащей метан, этан, пропан, н-бутан, азот, диоксид углерода, сероводород и ксенон. Установка мембранно-абсорбционного газоразделения продемонстрировала высокую эффективность удаления кислых газов и высокую степень извлечения углеводородов. Конечная эффективность исследуемой системы с новым абсорбентом составила до 99% по удалению кислых газов с потерями углеводородов до 1% при максимальной производительности.

**Ключевые слова:** переработка природного газа, диоксид углерода, сероводород, газоразделение, полые волокна, ионные жидкости, абсорбция, мембранно-абсорбционное газоразделение

**DOI:** 10.31857/S2218117224040066, **EDN:** MPPTZR

### 1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день, генерация энергии является ключевым аспектом развития человеческой цивилизации. Однако также – генерация энергии является одним из ключевых источников загрязнения атмосферы. В связи с этим, особую роль играет поиск и использование экологически безопасных видов топлива [1–3]. Среди углеродных видов топлива, наиболее чистым является природный газ [4–7]. Однако ввиду специфики формирования этого ископаемого ресурса – он добывается совместно с кислыми газами. Кислые газы негативно сказываются как на топливных качествах природного газа

(главным образом, на его теплотворной способности), так и способствуют коррозии газового оборудования [8–13]. Соответственно, перед эксплуатацией или транспортировкой добытого газа требуется его очистка от кислых газов.

Наиболее распространенным на сегодняшний день способом очистки природного газа от кислых газов является аминоспиртовая хемосорбция [14–19]. Этот процесс основан на том, что водные растворы аминоспиртов представляют собой слабые основания, и способны к ионизации растворенных в воде кислых газов, повышая их поляризацию, и, закономерно, растворимость в воде. Далее, при нагревании и понижении давления, растворенные

таким образом газы могут быть десольватированы. Стоит заметить, что наиболее адекватным представляется применение третичных аминспиртов. Вызвано это тем, что для них типична меньшая энергозатратность процесса регенерации сорбента, и также третичные амины в меньшей степени, чем первичные и вторичные, проявляют коррозионную активность и в меньшей степени способны образовывать токсичные побочные продукты.

Ионные соединения также проявляют способность к захвату углекислого газа [20–24]. Основано это на том, что существование ионной связи в жидкой фазе ведет к повышенной способности таких соединений растворять полярные частицы. При этом, ионные жидкости обладают рядом преимуществ, таких как нулевое давление паров, сравнительно высокая химическая и термическая стабильность. Наибольшую способность к сорбции показывают ионные жидкости, содержащие фторированные ионы (например,  $[\text{BF}_4]$  или  $[\text{PF}_6]$ ), которые, однако, способны гидролизиться с образованием фторид-ионов [25, 26]. Дополнительно также развитие ионных жидкостей как сорбентов для удаления кислых газов сдерживается их, как правило, значительной вязкостью, которая мешает адекватному массопереносу.

Решением первой проблемы является поиск и/или разработка новых ионных жидкостей (ИЖ), часто — содержащих в качестве аниона аминокислоты. Такие ионные жидкости не только способны проявлять свойства, характерные для прочих ионных жидкостей, но также и являются биоразлагаемыми [27–30]. Решением проблемы, касающейся вязкости, является добавление ионных жидкостей к растворам аминспиртов. Таким образом, вязкость системы заметно снижается, но при этом появляется возможность увеличить сорбционную емкость уже привычных систем.

Говоря в целом о методе абсорбционного удаления кислых газов, стоит обозначить, что этот метод отличается сравнительно высокой энергоемкостью. Одной из альтернатив является применение мембранной технологии. Однако, и методы мембранной очистки не лишены недостатков — мембранные установки, хотя и масштабируемы, и показывают себя лучше с точки зрения экономических и энергетических показателей, часто характеризуются несколько более низкими степенями очистки, в сравнении с абсорбционными методами. Мембранно-абсорбционное газоразделение представляет собой гибридный метод, комбинирующий в себе как мембранную, так и абсорбционную очистку газовых смесей. При этом, в рамках данного метода возможно комбинирование сильных сторон вышеуказанных методов очистки [31–35]. Среди задач, в рамках этого метода, стоит необходимость поиска новых и эффективных абсорбционных смесей. Настоящее исследование

посвящено исследованию процесса удаления кислых газов из 8-компонентной газовой смеси, приближенной по составу к реальному природному газу с применением мембранно-абсорбционного газоразделения с раствором на основе метилдиэтанолamina (МДЭА) и ионной жидкости  $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$ , который показал себя как перспективный абсорбент диоксида углерода [36].

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе были использованы этиленхлоргидрин (99 масс. %) и аминокислота (99%), которые были приобретены у Sigma-Aldrich (Германия). Гидроксид калия, этанол и диэтиловый эфир (>99.5 об. %) были приобретены у ООО “Векос” (Россия). Диметилэтанолamin (99 масс. %) и метилдиэтанолamin (99 масс. %) были предоставлены ООО “Ока-Синтез” (Россия) и использованы без дополнительной очистки. Чистые газы азот ( $\geq 99.999\%$ ), метан ( $\geq 99.99\%$ ), ксенон ( $\geq 99.999\%$ ), этан ( $\geq 99.94\%$ ), пропан ( $\geq 99.98\%$ ), бутан ( $\geq 99.97\%$ ), диоксид углерода ( $\geq 99.99\%$ ), сероводород ( $\geq 99.5\%$ ) и гелий ( $\geq 99.995\%$ ) были закуплены у ООО “НИИ КМ”, ООО “Вессен” и ООО “Фирма Хорст”.

В работе использовались два типа полуволонных мембран: газоразделительная мембрана из полисульфона, приобретенная у компании Airgane (Южная Корея) и ультрафильтрационная мембрана из полисульфона, предоставленная Лабораторией мембранных процессов Института физической химии Национальной академии наук Беларуси.

Исследуемая газовая смесь, содержащая метан, этан, диоксид углерода, пропан, азот, бутан, сероводород и ксенон в соотношении: 75.68/7.41/5.40/4.53/3.01/2.47/1.39/0.11 мол. % была приготовлена манометрическим методом. Состав смеси подтвержден методом газовой хроматографии (ГХ).

### 2.1. Получение ионной жидкости

Подробный синтез ионной жидкости глицината (2-гидроксиэтил)диметиламмония ( $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$ ) описан в нашей работе [36]. Кратко: на первом этапе была синтезирована  $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Cl}]$  путем добавления к диметилэтаноламину эквимолярного количества этиленхлоргидрина. Затем, к  $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Cl}]$  добавляли 10% молярный избыток КОН, растворенного в абсолютном этаноле. Далее, к гидроксид-ионному соединению добавляли водный раствор глицина (0.1 моль) для получения  $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$  регистрировали на спектрометре Agilent DD2 (Agilent Technologies, США) 400 МГц (рисунок 1). Химические сдвиги ( $\delta$ ) указаны в миллионных долях (ppm) для раствора соединения в ДМСО- $d_6$  с остаточным пиком растворителя в качестве внутреннего стандарта.

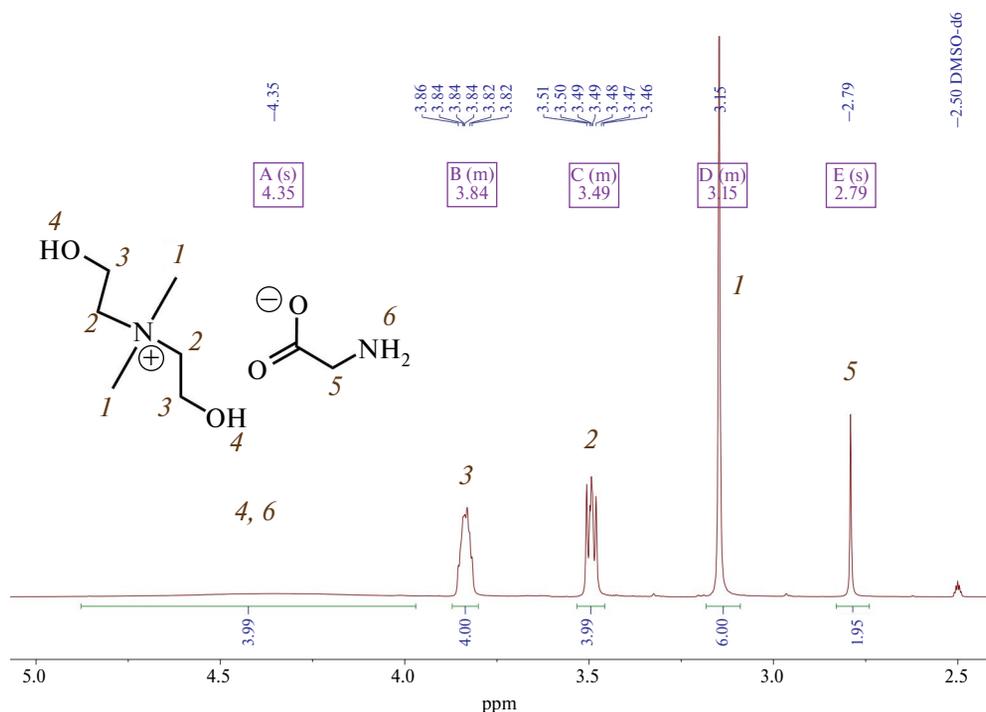


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ): 4.35 (s, 2H;  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ , 2H; C- $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ ), 3.86 – 3.82 (m, 4H;  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ), 3.51 – 3.46 (m, 4H;  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ), 3.15 (s, 6H;  $\text{NCH}_3$ ), 2.79 (s, 2H; C- $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ).

Содержание влаги определяли кулонометрическим титрованием по Карлу Фишера с помощью титратора 831 KF Coulometer (Кулонометрический титратор 831 KF Coulometer). Для определения количества влаги в синтезированной ионной жидкости пробу вещества массой до 50 мг вводили непосредственно в измерительный модуль. Содержание влаги в соединении составило до 0.2 масс. %. Влагосодержание синтезированной ионной жидкости измеряли с целью контроля окончания процесса синтеза (стадии сушки), корректного определения выхода готового продукта, а также для достижения максимальной точности навески ионной жидкости для приготовления абсорбционных растворов с определенным содержанием ИЖ.

Вязкость сорбционных растворов изучали на модульном компактном реометре MCR 702e MultiDrive (Anton Paar, Австрия). Измерения проводились при температуре 313.15 K и давлении 0.1 МПа.

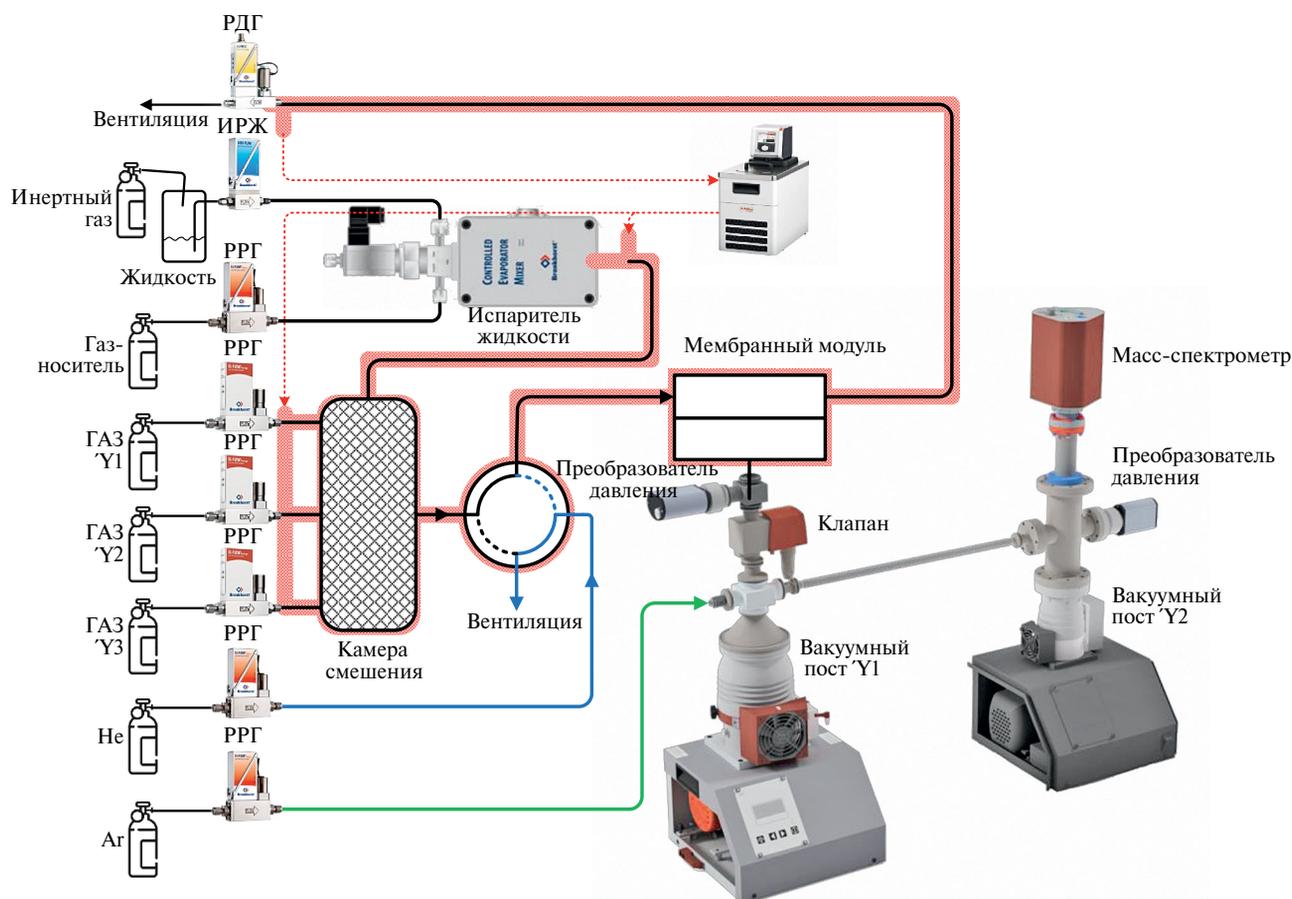
## 2.2. Исследование сорбционных растворов

В работе было проведено экспериментальное исследование поглощения диоксида углерода водными растворами метилдиэтанолamina с 30 масс. % содержанием  $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$  и сравнение

с полученными ранее данными в работе [36] с целью определения наиболее эффективного компонентного состава. Сорбционную емкость растворов рассчитывали по результатам гравиметрического анализа на аналитических весах SHIMADZU AUW-220D (Точность:  $1 \cdot 10^{-4}/1 \cdot 10^{-5}$  г). Водный раствор, содержащий 30 масс. % МДЭА, загружали в стеклянную кювету с отверстиями для ввода и вывода газа. Ячейку помещали в термостат и поддерживали при постоянной температуре. Эксперимент проводили при атмосферном давлении. Скорость потока газа поддерживалась постоянной с помощью регулятора массового расхода газа и составляла  $20 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ .

## 2.3. Определение газотранспортных характеристик мембраны

Одной из основных задач является определение подходящей мембраны с учетом ее массообменных свойств (проницаемость, селективность) и стабильности в присутствии пластифицирующих компонентов, таких как диоксид углерода и сероводород. Ключевым требованием, предъявляемым к мембране, является высокая проницаемость, в то время как высокая селективность обеспечивается жидким абсорбентом. В связи с этим было проведено экспериментальное исследование газотранспортных свойств мембраны PSF (полисульфон) на экспериментальной установке, сопряженной с масс-спектрометром. Принципиальная схема



**Рис. 2.** Принципиальная схема установки для определения газотранспортных характеристик мембраны в сопряжении с масс-спектрометром. РРГ – регулятор расхода газа, РДГ – регулятор давления газа, ИРЖ – измеритель расхода жидкости.

такой установки приведена на рис. 2. Газораспределительная система включает в себя 3 регулятора расхода газа (Bronkhorst FG-201CV) для подачи в установку индивидуальных газов, которые могут использоваться по отдельности или в виде газовой смеси, полученной методом динамического смешения потоков в камере смешения. Два других регулятора расхода газа (Bronkhorst F201CV и Bronkhorst F201CM) используются для подачи в систему гелия и аргона (если не предусмотрено исследование газопроницаемости в отношении этих газов). Гелий используется для продувки газораспределительной системы между экспериментами, а аргон в качестве внутреннего стандарта для масс-спектрометра. Четырехпортовый двухпозиционный кран соединяет полость высокого давления мембранного модуля с камерой смешения или линией подачи гелия. Также, полость высокого давления модуля соединена с регулятором давления газа “до себя” (Bronkhorst P702CM) для поддержания постоянного давления газа в мембранном модуле. Полость низкого давления мембранного модуля соединена с вакуумным постом, состоящим из мембранного и турбомолекулярного вакуумных

насосов (Pfeiffer Hi-Cube ECO 300), обеспечивающим разрежение в подмембранном пространстве. Определение давления в полости низкого давления осуществляется с помощью преобразователя давления (Pfeiffer MPT200), а диафрагменный клапан с электромагнитным актуатором (Pfeiffer DVC 025 PX) служит для отсечения вакуумного оборудования от газораспределительной системы в случае повреждения мембраны и резкого роста давления. Вакуумный пост далее соединяется с камерой масс-спектрометра (Pfeiffer PrismaPro QMG 250 M2), вакуум в которой обеспечивается вторым постом (Pfeiffer Hi-Cube 80 Eco), а его уровень определяется с помощью второго преобразователя давления той же модели.

Экспериментальная процедура включает в себя следующие этапы. До начала эксперимента мембранный модуль продувается постоянным потоком гелия ( $50\text{--}150\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ), в то время как в камеру смешения подаются требуемые газы (общий объемный расход составляет до  $750\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ). В вакуумную часть газораспределительной системы подается аргон ( $4\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ), если не предусмотрено

иное. Концентрация посторонних газов, которые требуется удалить с помощью продувки мембранного модуля гелием, определяется по масс-спектру, формирующемуся в реальном времени с задержкой обновления показаний 1 мс. После того, как примеси были удалены из системы, двухпозиционный кран переключается в положение, соединяющее камеру смещения с полостью высокого давления мембранного модуля (время переключения крана составляет 8 мс). В таком режиме работы системы осуществляется сбор показаний контрольно-измерительных приборов. Величина давления газа в полости высокого давления модуля и объемные расходы газов регистрируются с помощью программного обеспечения FlowPlot, давление в полости низкого давления модуля и камере масс-спектрометра регистрируется с помощью программного обеспечения PV TurboViewer, а запись масс-спектра осуществляется в программном обеспечении PV MassSpec. Таким образом, осуществляется сбор всех экспериментальных данных для определения газотранспортных характеристик мембраны. Проницаемость мембраны рассчитывается согласно формуле:

$$Q = \frac{J_i}{\Delta p \cdot A}, \quad (1)$$

где  $J_i$  — объемный поток компонента  $i$  в пермеате,  $\text{см}^3 \text{мин}^{-1}$ ;  $\Delta p$  — разница парциальных давлений газа через мембрану, см. рт. ст.;  $A$  — площадь мембраны,  $\text{см}^2$ .

Программное обеспечение масс-спектрометра позволяет преобразовывать сигнал по каждому определяемому компоненту в величину его парциального давления. Таким образом, объемный расход пермеата можно определить по формуле:

$$\frac{J_i}{J_{Ar}} = \frac{p_i}{p_{Ar}}, \quad (2)$$

где  $J_{Ar}$  — объемный расход аргона,  $\text{см}^3 \text{мин}^{-1}$ ;  $p_i$  — парциальное давление компонента  $i$  в пермеате, см. рт. ст.;  $p_{Ar}$  — парциальное давление аргона в пермеате, см. рт. ст.

#### 2.4. Экспериментальная процедура

Принципиальная схема экспериментальной установки показана на рис. 3 и содержит мембранно-абсорбционный газоразделительный модуль, где разделительный процесс реализуется в режиме противотока. Таким образом, входы питающего потока и потока гелия расположены на одной стороне разделительной ячейки, а выходы потоков ретентата и пермеата — на противоположной стороне. Как питающий поток, так и поток пермеата регулируются высокоточным регулятором расхода газа от Bronkhorst (El-Flow Prestige FG-201CV) и датчиками давления от Wika (S-20). Для поддержания

постоянного давления во время процесса разделения линия ретентата оснащена регулятором давления “до себя” (EL-Press P-702CM) фирмы Bronkhorst. Давление в трубопроводе пермеата является регулируемым технологическим процессом и формируется за счет сопротивления в волокнах и потока проникающего газа, другими словами, оператор не поддерживает его вручную. Выходные потоки процесса, ретентат и пермеат, подключаются к переключающему клапану VICI Valco с пневматическим приводом (A4VL4MWE2), оснащенный высокоскоростным переключающим устройством (HSSA), которое позволяет выполнять быстрое переключение, требующее всего 8 мс. Он используется для попеременного переключения анализируемых потоков с помощью системы газовой хроматографии, и это устройство не создает пневматического сопротивления в линии, что характерно для обычных клапанов, где время переключения составляет более 180 мс. Анализируемый поток поступает в аналитическую систему, представленную газовым хроматографом Хромос GX-1000, где проба разделяется в хроматографической колонке в изотермических условиях и изменение сигнала регистрируется детектором теплопроводности (ДТП). Подробные условия проведения ГХ-анализа представлены в табл. 1.

Экспериментальная процедура включает подачу газовой смеси во входной ниппель экспериментальной установки через газовый редуктор DRASTAR, поддерживающий постоянное давление перед регулятором расхода газа, который обеспечивает точный расход разделяемой смеси. Питающий поток поступает в мембранно-абсорбционный газоразделительный модуль, где примеси кислых газов улавливаются с помощью комбинированной мембранно-абсорбционной системы и перемещаются в поток пермеата. Далее, поток проникших газов захватывается с помощью газа носителя, подаваемого через редуктор и регулятор расхода, и выходит из ячейки на анализ, также как и ретентат, который обеднен этими компонентами. Регулятор давления, установленный на линии ретентата, поддерживает постоянное значение давления по всей линии от подачи до самого себя и гарантирует постоянный перепад давления в ячейке. Потоки пермеата и ретентата поочередно анализируются с использованием газового хроматографа для определения динамики установления стационарного состояния и эффективности разделения. После установления стационарного состояния газоразделительного процесса определяются составы потоков ретентата и пермеата. Составы потоков, представленные и обсуждаемые в разделе 3.3, определены после достижения стационарного состояния процесса.

Условия эксперимента приведены в табл. 2.

**Таблица 1.** Условия ГХ анализа при экспериментальном определении эффективности мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

Детектор	ДТП-1, 3В, 443.15 К ДТП-2, 3В, 443.15 К
Аналитическая колонка	Hayesep R 3м×2мм, нержавеющая сталь SS316 (08X17H13M2), 80/100 mesh Hayesep Q 3м×2мм, нержавеющая сталь SS316 (08X17H13M2), 80/100 mesh 313.15 К (5.8 мин) нагрев 288 К·мин <sup>-1</sup> (0.8 мин); 333.15 К (3.6 мин), нагрев 288 К·мин <sup>-1</sup> (0.8 мин); 353.15 К (2.5 мин) нагрев 308 К·мин <sup>-1</sup> . (1.57 мин); 408.15 К (9.9 мин); 473.15 К
Дозирующая петля	1 мл, 418.15 К
Газ-носитель	He 99.995 %, 20 см <sup>3</sup> ·мин <sup>-1</sup>

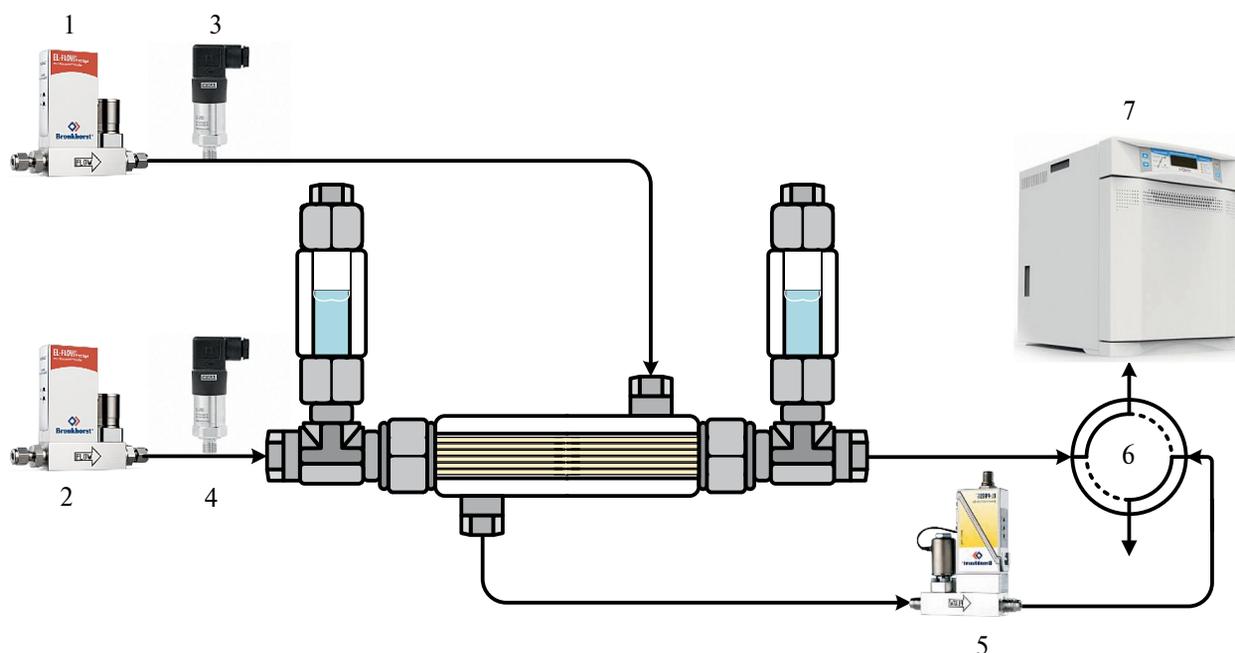
Для реализации разделительного процесса используются два различных типа полых волокон: ультрафильтрационная половолоконная мембрана и газоразделительная асимметричная половолоконная мембрана из полисульфона. В качестве кожуха мембранного модуля было использовано оргстекло из полиметилметакрилата, чтобы иметь возможность визуально контролировать процесс. Так

**Таблица 2.** Экспериментальные условия проведения процесса мембранно-абсорбционного газоразделения

Параметр	Значение
Давление питающей смеси	0.4 МПа
Объемный расход питающей смеси	85–150 см <sup>3</sup> мин <sup>-1</sup>
Давление пермеата	0.104–0.105 МПа
Температура	298.15 К
Доля отбора	0.052–0.065

как в работе используется комбинированная система мембрана-абсорбент-мембрана, а жидкость помещена в зазор между двумя типами волокон, то существует вероятность нарушения герметичности соединений, как в следствии ошибок при монтаже системы, так и в ходе проведения процесса из-за дефектов волокна. В таком случае может происходить утечка жидкого абсорбента в кожух модуля. Поэтому, для того чтобы иметь возможность отслеживать такие неполадки системы кожух был изготовлен из прозрачного материала.

Основной особенностью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля (рис. 4), используемого в настоящем проекте, является применение комбинированной системы из двух типов

**Рис. 3.** Принципиальная схема экспериментальной установки для экспериментальной оценки эффективности мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля. 1, 2 – регуляторы расхода газа; 3, 4 – преобразователи давления; 5 – регулятор давления газа “до себя”; 6 – четырехпортовый переключающий кран; 7 – газовый хроматограф.

полых волокон. В торцах цилиндрического кожуха модуля с применением специального состава реализована фиксация и герметизация полимерного ультрафильтрационного волокна, которое используется для обеспечения контакта двух фаз (разделяемая газовая смесь и жидкий абсорбент). В такой конфигурации модуля, газоразделительное полое волокно размещается внутри ультрафильтрационного волокна и используется для удаления непрерывно десорбируемого газа из жидкости. Использование газоразделительной мембраны с непористым селективным слоем позволяет избежать протечек используемой жидкости и вносит дополнительный вклад в общую селективность процесса. Газоразделительные полые волокна зафиксированы и загерметизированы не в торцевых частях кожуха модуля, как в случае ультрафильтрационного волокна, а на концах специально изготовленных фитингов (тройников), расположенных на концах цилиндрического кожуха модуля, что позволяет образовывать зазор между двумя типами волокон и предотвращает возможность проникновения жидкости внутрь газоразделительных полых волокон. Жидкий абсорбент загружается в специальные цилиндрические контейнеры, размещенные на тройнике, соединяющем корпус разделительной ячейки с системой распределения газа. Контейнеры с абсорбентом установлены между концами полых волокон таким образом, чтобы жидкость находилась в зазоре, образованном двумя волокнами. Таким образом, жидкий абсорбент расположен в замкнутом объеме между двумя полыми полимерными волокнами, через одно из которых подаваемая газовая смесь контактирует с жидким абсорбентом, а через другое удаляется абсорбируемый компонент. На внешней поверхности цилиндрической оболочки разделительной ячейки закреплены два ниппеля: один - для ввода питающей смеси, а другой - для отведения ретентата. Общая длина мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля составляет 22 см. Эффективная длина мембраны, при этом, равна 15 см. Общий объем абсорбента в зазоре, сформированном двумя типами полых волокон, составляет около 1.8–1.9 см<sup>3</sup>. Внешний диаметр газоразделительного волокна составляет около 450 мкм. Внутренний диаметр ультрафильтрационного волокна составляет около 1 мм с толщиной стенки порядка 0.28 мм. Общая эффективная площадь газоразделительной мембраны составляет ~ 27.5 см<sup>2</sup>, а ультрафильтрационной ~ 147 см<sup>2</sup>.

Разделительный процесс реализуется следующим образом. Через один из ниппелей, закрепленных на внешней поверхности кожуха мембранно-абсорбционного модуля, вводится поток разделяемой газовой смеси, который заполняет внутренний объем кожуха и контактирует с жидким абсорбентом через ультрафильтрационное

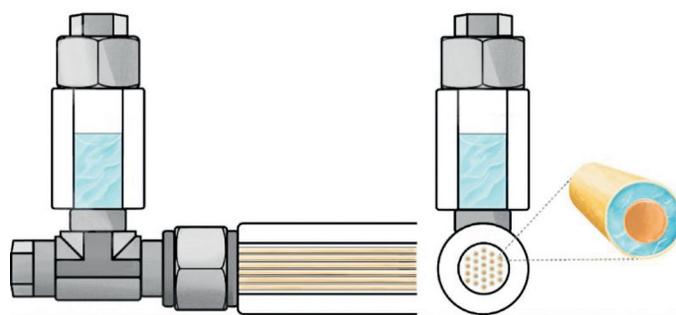


Рис. 4. Принципиальная схема мембранной газоразделительной ячейки.

волокно. Далее компоненты, которые были растворены в абсорбенте, удаляются из него под действием градиента давления и перемещаются через газоразделительное полое волокно и образуют поток, обогащенный высокорастворимым компонентом. Компоненты, которые характеризуются низкой растворимостью в используемом абсорбенте, образуют поток ретентата и удаляются из разделительной ячейки с помощью мембраны через фитинг, установленный на противоположной стороне корпуса. Пещность низкого давления спроектированного модуля представляет собой проточный объем.

Для сравнения показателей разделительного процесса был проведен дополнительный эксперимент с использованием той же системы, но без использования жидкого абсорбента. Для того, чтобы провести наиболее корректное сравнение, процесс реализовался с максимальным значением доли отбора, которое было достигнуто при проведении мембранно-абсорбционного газоразделения (0.065). Экспериментальная процедура полностью соответствует описанной выше.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Исследование абсорбентов

На рис. 5 представлены результаты гравиметрического анализа абсорбционных растворов с различным массовым содержанием  $[M_2E_2A][Gly]$  при температуре 313.15K. Данные о сорбционной емкости растворов, содержащих от 0 до 20 масс. %  $[M_2E_2A][Gly]$  получены из нашей предыдущей работы [36]. Как видно из результатов анализа сорбционная емкость повышается с увеличением массового содержания ИЖ. Однако, при увеличении доли ИЖ с 20 до 30 масс.% сорбционная емкость раствора практически не изменилась и составила 2.98 и 3.00 моль  $CO_2 \cdot kg^{-1}_{p-pa}$ , соответственно. Поэтому дальнейшее повышение доли ионной жидкости в растворах представляется нецелесообразным и наиболее перспективным

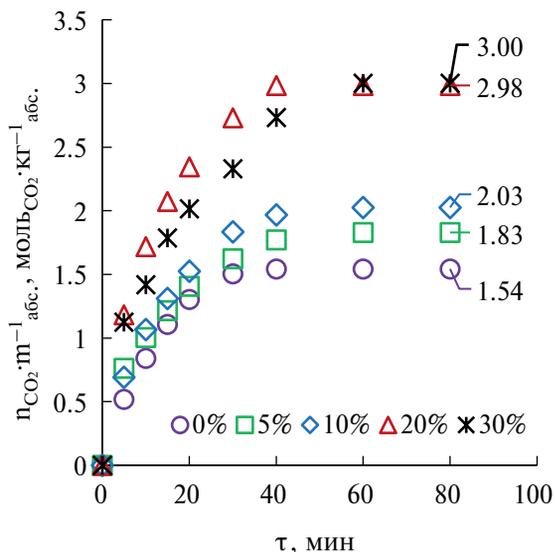


Рис. 5. Зависимость сорбционной емкости водных растворов МДЭА с различным содержанием ИЖ по отношению к  $\text{CO}_2$  от времени насыщения: 0%–20% [33], 30% – эта работа.

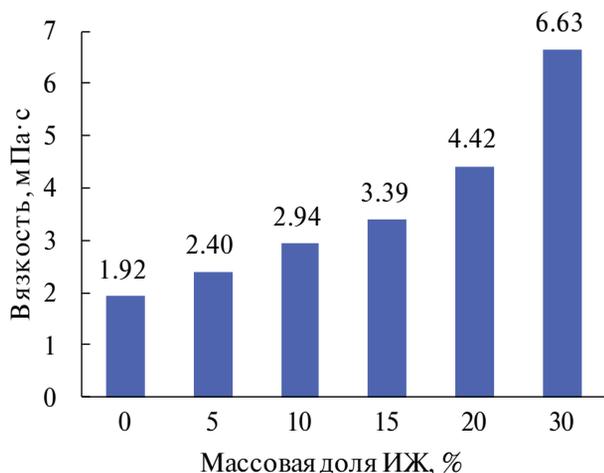


Рис. 6. Зависимость вязкости раствора от массовой доли  $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$

массовым соотношением компонентов МДЭА /  $\text{H}_2\text{O}$  /  $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$  является 30% / 50% / 20%, соответственно.

В исследовании [37] были изучены подобные водные растворы МДЭА, с ионной жидкостью  $[\text{N}_{111}][\text{Gly}]$  и показано, что при увеличении содержания ИЖ в растворе с 0 до 10 мас.% сорбционная емкость увеличивается. Однако, при увеличении содержания ИЖ до 15 мас.% значение сорбционной емкости перестает изменяться или начинает уменьшаться. Авторы объясняют это повышением вязкости раствора, который препятствует массовому обмену. Это предположение также подтверждается расчетами, проведенными в соответствии с

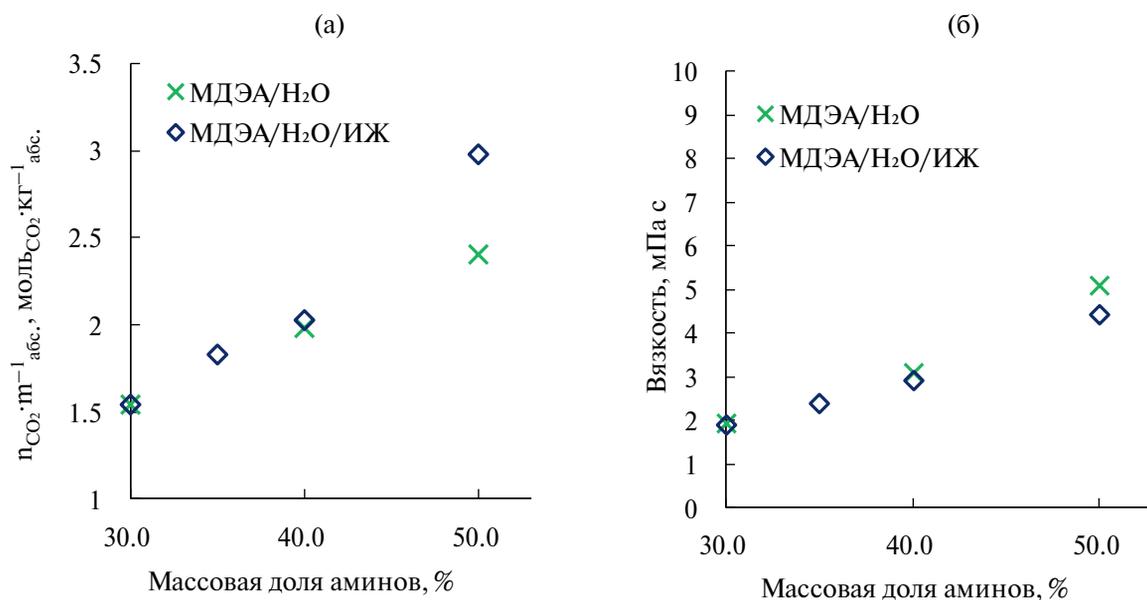
работой Д.Ф. Омера и М.С. Такар [38]. Как следует из уравнений, приведенных в этой работе, либо более низкая вязкость, либо более высокая концентрация абсорбента может привести к более высокой скорости поглощения. Однако с увеличением концентрации абсорбента вязкость раствора также увеличивается, что снижает скорость поглощения и такой эффект можно наблюдать при поглощении  $\text{CO}_2$  многими видами абсорбентов [39–42].

В связи с этим для корректного определения более перспективного абсорбента необходимо основываться не только на их сорбционной емкости, но и на вязкости. Это возможно сравнением значений вязкости этих растворов со значениями для водных растворов, содержащего 50 мас.% МДЭА (как предел используемой массовой концентрации для растворов МДЭА) в 5.10 мПа·с (313.15К) [43].

На рисунке 6 представлены зависимости вязкости абсорбционных растворов, содержащих от 5 до 20 масс. %  $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$  [33], 30 масс. %  $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$ , исследованного в этой работе и чистого водного раствора МДЭА при температуре 313.15 К. Как и ожидалось, вязкость абсорбционных растворов увеличивается с увеличением массовой доли ионной жидкости. Значение вязкости водного раствора МДЭА 30% /  $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$  30% превысило указанное ранее предельное значение в 1.3 раза (6.63 мПа·с), в то время как вязкость водного раствора МДЭА 30% /  $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$  20% составила 4.42 мПа·с. Основываясь на близких значениях величин сорбционной емкости и недостижении предельного значения по вязкости, водный раствор МДЭА, содержащий 20 масс.% синтезированной ионной жидкости  $[\text{M}_2\text{E}_2\text{A}][\text{Gly}]$ , был выбран как наиболее перспективный абсорбент среди рассматриваемых.

На рис. 7 представлены зависимости сорбционной емкости (рис. 7а) и вязкости (рис. 7б) водных растворов МДЭА от массового содержания аминов, соответственно. При общем содержании аминов 40 масс.% сорбционная емкость водного раствора МДЭА 30% / ИЖ 10% (2.03 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{р-ра}}$ ), хоть и незначительно, но превышает это же значение для водного раствора МДЭА 40% (1.98 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{р-ра}}$ ) [44], в то время как вязкость водного раствора МДЭА 30% / ИЖ 10% (2.94 мПа·с) ниже, чем для водного раствора МДЭА 40% (3.11 мПа·с) [43–45] (рис. 7б).

Для растворов, содержащих 50 мас. % аминов наблюдается та же тенденция. Так, сорбционная емкость водного раствора МДЭА 30% / ИЖ 20% (2.98 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{р-ра}}$ ), превышает это же значение для водного раствора МДЭА 50% (2.40 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{р-ра}}$ ), в то время как вязкость водного раствора МДЭА 30% / ИЖ 20% (4.42 мПа·с) ниже, чем для водного раствора МДЭА 40%



**Рис. 7.** Влияние массовой доли аминов на сорбционную емкость и вязкость водных растворов МДЭА а) зависимость сорбционной емкости водных растворов МДЭА от массовой доли аминов (МДЭА+ИЖ); б) зависимость вязкости водных растворов МДЭА от массовой доли аминов (МДЭА+ИЖ).

**Таблица 3.** Проницаемость ( $Q_1^a$ , GPU) мембраны для индивидуальных газов и проницаемость ( $Q_2^a$ , GPU) мембраны для компонентов газовой смеси.

Проницаемость, GPU	Газовый компонент							
	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Xe	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
$Q_1^a$	22.3	30.0	11.2	22.9	16.9	37.2	322.1	244.3
$Q_2^a$	103.4	112.1	124.9	131.9	141.2	14.3	332.9	307.2

<sup>a</sup>перепад давления через мембрану 101 кПа, 293.15 К.

<sup>a</sup>1 GPU =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1} \text{ cm.рт.ст.}^{-1}$

(5.10 мПа·с) (рис. 8б). Таким образом, вязкость раствора, содержащего 50 мас.% аминов (МДЭА 30% / ИЖ 20%) снижается в 1.2 раза, а сорбционная емкость повышается в 1.2 раза по сравнению с водным раствором МДЭА 50%.

В связи с этим, можно заключить, что добавка синтезированной ионной жидкости [M<sub>2</sub>E<sub>2</sub>A][Gly] позволяет достичь улучшения сорбционных характеристик применяемых на производствах растворов МДЭА. Предполагаемый механизм поглощения диоксида углерода растворами метилдиэтанолamina с [M<sub>2</sub>E<sub>2</sub>A][Gly] был описан в предыдущей работе [36].

### 3.2. Определение газотранспортных характеристик мембран

По результатам исследования полволоконной мембраны PSF установлены значения проницаемости по ряду газов, входящих в состав рассматриваемой

газовой смеси. Было определено, что полое волокно из полисульфона обладает более высокими значениями проницаемости по всем рассмотренным газам. Так, для мембраны из полисульфона проницаемость уменьшается в ряду CO<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>S > C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> > CH<sub>4</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> > N<sub>2</sub> > C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> > Xe и составляет 322.1, 244.3, 37.2, 30, 22.9, 22.3, 16.9 и 11.2 GPU, соответственно. В табл. 3 представлены значения проницаемости мембраны по индивидуальным газам и компонентам исследуемой газовой смеси.

При исследовании газотранспортных характеристик компонентов газовой смеси наблюдается резкое увеличение значений проницаемости, что, вероятнее всего, вызвано пластификацией мембраны под действием диоксида углерода и сероводорода. При этом, наблюдается значительное снижение селективности мембраны по всем рассмотренным парам газов (табл. 4). Однако такие значения сохраняются при длительной эксплуатации мембраны. Так как проницаемость мембраны является ключевой

**Таблица 4.** Идеальная селективность мембраны ( $\alpha_1$ ) для индивидуальных газов и селективность мембраны ( $\alpha_2$ ) для компонентов газовой смеси

Селективность	N <sub>2</sub> /Xe	CH <sub>4</sub> /Xe	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /Xe	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /Xe	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /Xe	CO <sub>2</sub> /Xe	H <sub>2</sub> S/Xe
$\alpha_1$	2.0	2.7	2.0	1.5	3.3	28.7	21.7
$\alpha_2$	0.8	0.9	1.1	1.1	0.1	2.7	2.5

**Таблица 5.** Газотранспортные характеристики комбинированной системы по компонентам газовой смеси

Система	Q, GPU				$\alpha$			
	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S/CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S/N <sub>2</sub>
Эта работа*	~0.007	~0.007	6.18	5.24	~882	~882	~748	~748
Нанопористый алюминий и [BMIM][Ac]**			54			5.4		
Пористый оксид алюминия + фенольная смола и [EMIM][BF <sub>4</sub> ]**			0.182			40		
Оксид графена и [BMIM][BF <sub>4</sub> ]**			68.5		234	382		
Полиимид П-84 и [APTMS][Ac]**			23		41			
$\gamma$ -глинозем и [EMIM][FAP]**			208		3			

\* – перепад давления через мембрану 400 кПа, 293.15 К.

\*\* – данные из работы [46].

характеристикой, определяющей возможность ее применения в мембранно-абсорбционном методе газоразделения, то волокна из полисульфона являются перспективным вариантом.

Кроме того, из экспериментальных данных, полученных для разделения газовой смеси, можно оценочно определить газотранспортные характеристики комбинированной системы, т.к. известны необходимые для расчета величины: площадь мембраны, разность парциальных давлений компонентов смеси, мольные доли компонентов смеси в пермеате и мольная доля гелия в этом же потоке и объемный расход гелия. Оценочные газотранспортные характеристики комбинированной системы по метану, диоксиду углерода и сероводороду представлены в табл. 5.

В результате сравнения газотранспортных характеристик комбинированной системы мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля с данными, полученными для жидких мембран, видно, что исследуемая система характеризуется умеренными значениями проницаемости. Так, проницаемость CO<sub>2</sub> рассматриваемой системы

составляет 6.18 GPU, что выше значения, полученного для пористого оксида алюминия с фенольной смола и [EMIM][BF<sub>4</sub>] (0.182 GPU), но при этом ниже этого же значения других жидких мембран. При этом, в исследуемой системе достигается наиболее высокая селективность по парам CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Сравнение по парам H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> представляется невозможным, т.к. отсутствуют подобные данные для жидких мембран.

Из представленных оценочных значений газотранспортных характеристик комбинированной системы видно, что проницаемость такой системы многократно ниже, чем у мембраны, особенно, подвергнутой воздействию сероводорода. При этом, существенно возрастает селективность системы, что, очевидно, связано с использованием абсорбционного раствора.

### 3.3. Экспериментальная оценка мембранно-абсорбционного газоразделения

Эффективность предложенного метода удаления примесей кислых газов с помощью

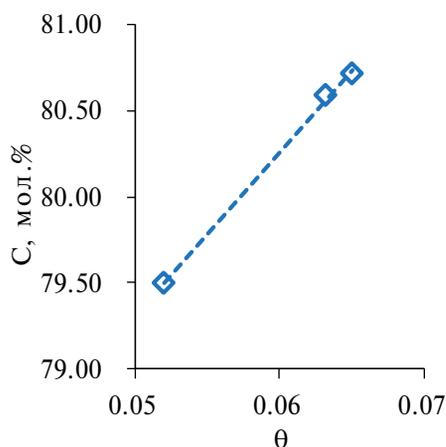


Рис. 8. Зависимость содержания метана в потоке ретентата от величины доли отбора.

мембранно-абсорбционного процесса на примере восьмикомпонентной газовой смеси, содержащей метан, этан, диоксид углерода, пропан, азот, бутан, сероводород и ксенон в соотношении: 75.68/7.41/5.40/4.53/3.01/2.47/1.39/0.11 мол. %. В качестве абсорбента использовался 30 мас. % водный раствор МДЭА, содержащий 20 мас. %  $[M_2E_2A][Gly]$ .

На рис. 8 представлена зависимость концентрации метана в потоке ретентата от доли отбора. Из представленной кривой видно, что изменение содержания метана находится в диапазоне от 79.50 до 80.71 мол. %, что говорит о незначительном изменении этой величины от доли отбора, при которой реализуется процесс. Учитывая начальное содержание этого компонента в смеси (75.68 мол. %), можно сделать вывод о том, что проведение процесса мембранно-абсорбционного газоразделения с применением водного раствора МДЭА способствует незначительному концентрированию метана в отбираемом потоке и максимально достигнутая чистота метана в ретентате увеличилась на 7% по сравнению с начальным содержанием этого компонента в смеси.

При этом, рост доли отбора сопровождается ростом значения концентрации метана. Полученная зависимость объясняется тем, что рост доли отбора вызван увеличением расхода потока пермеата, что в свою очередь способствует более эффективному отведению высоко растворимых компонентов в подмембранное пространство, а т.к. метан практически не растворяется в выбранном абсорбенте, то происходит его накопление в потоке ретентата.

На рис. 9 представлены зависимости содержания этана, пропана и бутана в потоке ретентата от величины доли отбора, при которой реализуется газоразделительный процесс. Из представленных зависимостей видно, что концентрация этана, также, как и в случае с метаном, практически не зависит от значения доли отбора. При этом, по

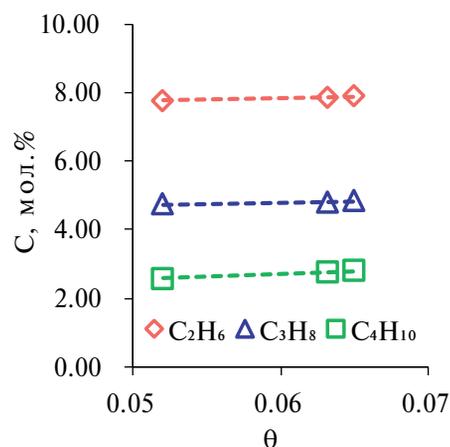


Рис. 9. Зависимость содержания этана, пропана и бутана в потоке ретентата от величины доли отбора.

мере роста доли отбора наблюдается крайне незначительное увеличение содержания этого компонента в потоке ретентата, а именно, при изменении величины доли отбора от 0.052 до 0.065 концентрация этана увеличивается с 7.78 до 7.90 мол. %. Так как этан также является мало растворимым компонентом, то его концентрация мало зависит от расхода потока газа, проходящего через комбинированную систему мембрана-абсорбент. Сравнительная концентрация этана в отбираемом потоке с его начальным содержанием в смеси (7.41 мол. %) видно, что наблюдается незначительное концентрирование этого компонента.

Такая же тенденция наблюдается для пропана и бутана, а именно, рост доли отбора сопровождается крайне низким изменением концентрации пропана. При минимальной величине доли отбора содержание пропана в потоке ретентата находится на уровне 4.73 мол. %, в то время как при максимальном значении доли отбора его концентрация составляет 4.83 мол. %. Здесь стоит отметить, что в результате проведения процесса даже при самом низком значении доли отбора, которое способствует наименьшему концентрированию трудно-проникающих и малорастворимых компонентов, наблюдается прирост содержания пропана равный 0.2 мол. % по сравнению с его начальным содержанием.

Зависимость концентрации н-бутана в потоке ретентата от величины доли отбора также носит линейный характер и практически не изменяется. Так, проведение процесса при доле отбора равной 0.052 наблюдается незначительное повышение значения концентрации н-бутана (2.57 мол. %) по сравнению с его начальным содержанием в смеси (2.47 мол. %). Увеличение значения доли отбора до 0.065 сопровождается ростом концентрации н-бутана до 2.80 мол. %, что превышает его начальное содержание в смеси на 0.33 мол. %.

Таким образом, совокупный анализ зависимостей концентраций углеводородов от величины доли отбора показывает, что по всем этим компонентам наблюдается незначительное концентрирование при проведении процесса с долей отбора  $\geq 0.065$ . Такой характер полученных зависимостей объясняется тем, что все эти компоненты, во-первых, слабо растворимы в применяемом жидком абсорбенте, а во-вторых, используемая мембрана характеризуется низкими значениями проницаемостей по этим газам. Таким образом, применение гибридного метода – мембранно-абсорбционного газоразделения позволяет незначительно сконцентрировать эти компоненты в отбираемом потоке ретентата.

На рис. 10 представлена зависимость содержания азота в потоке ретентата от величины доли отбора. Из полученной зависимости видно, что концентрация азота в потоке ретентата при значении доли отбора 0.052 незначительно снижается с 3.01 до 2.77 мол. %. При этом, с увеличением доли отбора до 0.065 достигнутая концентрация азота в потоке ретентата все же увеличилась до 3.52 мол. %, что на 17% больше по сравнению с его начальным содержанием в разделяемой газовой смеси. Таким образом, можно заключить, что реализация процесса мембранно-абсорбционного газоразделения позволяет незначительно сконцентрировать азот, который так же является малорастворимым компонентом, что не позволяет ему проникать и концентрироваться в подмембранном пространстве.

Рисунок 11 иллюстрирует зависимость содержания ксенона в потоке ретентата от величины доли отбора. В целом, для ксенона наблюдается зависимость аналогичная азоту. Во всем рассмотренном диапазоне доли отбора от 0.052 до 0.065, величина концентрации ксенона изменяется от 0.116 до 0.118 мол. % соответственно.

На рис. 12 представлены зависимости содержания диоксида углерода и сероводорода в потоке ретентата от величины доли отбора. Из полученных зависимостей видно, что увеличение доли отбора сопровождается снижением содержания диоксида углерода в потоке ретентата, отбираемом из мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля. Так, при доле отбора равной 0.052, достигается максимальная концентрация диоксида углерода, которая составляет 1.76 мол. %. Проведение процесса при значении доли отбора 0.065 позволило снизить содержание диоксида углерода до 0.07 мол. %. При этом, наблюдается существенное снижение концентрации диоксида углерода в сравнении с его начальным содержанием в смеси (5.40 мол. %). Таким образом, при проведении процесса с долей отбора равной 0.065, концентрация диоксида углерода снижается на 99%. Полученная зависимость объясняется тем, что диоксид углерода, является хорошо растворимым газом в

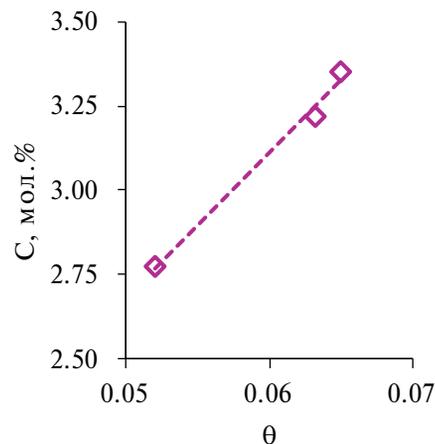


Рис. 10. Зависимость содержания азота в потоке ретентата от величины доли отбора.

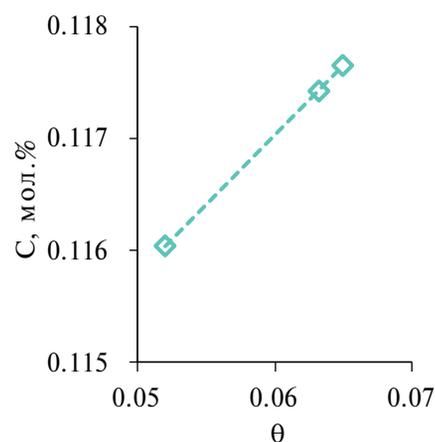


Рис. 11. Зависимость содержания ксенона в потоке ретентата от величины доли отбора.

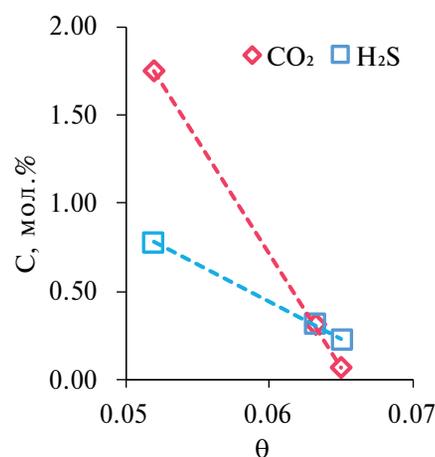


Рис. 12. Зависимость содержания диоксида углерода и сероводорода в потоке ретентата от величины доли отбора.

**Таблица 6.** Состав потока пермеата в результате проведения процесса МАГ на примере разделения 8-компонентной газовой смеси

Доля отбора, Q	C, мол. %						
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
0.052	6.03	0.73	0.81	0.65	3.71	71.85	16.22
0.063	2.94	0.37	0.29	0.29	1.99	80.88	13.25
0.065	3.26	0.34	0.28	0.27	1.98	82.11	11.76

водном растворе метилдиэтанолamina, а добавление в раствор синтезированной ИЖ повышает эффективность абсорбции CO<sub>2</sub>. Кроме того, мембрана характеризуется высокой проницаемостью по этому компоненту. Таким образом, в рассматриваемом процессе, диоксид углерода способен эффективно растворяться в слое жидкого абсорбента и перемещаться в подмембранное пространство мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля.

Из полученной кривой для сероводорода видно, что рост доли отбора сопровождается снижением содержания сероводорода в потоке ретентата. Так, при доле отбора равной 0.052 концентрация сероводорода составляет 0.78 мол. %, а при доле отбора равной 0.065 концентрация сероводорода снизилась до 0.23 мол. %, соответственно. Таким образом, в результате этого процесса наблюдается снижение содержания сероводорода по сравнению с его начальной концентрацией в смеси на 83%. Как и в случае с диоксидом углерода, полученная зависимость объясняется способностью абсорбента эффективно растворять этот компонент и сравнительно высокой проницаемостью мембраны по сероводороду, что обеспечивает эффективный перенос этого газа в подмембранное пространство.

Так, реализация процесса при значении доли отбора равном 0.065, поток газа, отбираемый в качестве ретентата, состоит из метана, этана, диоксида углерода, пропана, азота, н-бутана, сероводорода и ксенона в соотношении 80.71/7.90/0.07/4.83/3.35/2.80/0.23/0.12 мол. %, что соответствует увеличению концентрации всех компонентов в потоке ретентата кроме примесей кислых газов, и, что не менее важно, сохранению и небольшому увеличению содержания ксенона.

Анализируя состав потока пермеата (табл. 6) выявлено, что по мере увеличения доли отбора концентрации метана, этана, пропана, н-бутана и азота снижаются. В абсолютных величинах это соответствует следующим значениям: 3.26, 0.34, 0.28, 0.27, 1.98 мол. %, соответственно, при проведении процесса с долей отбора равной 0.065.

Все эти компоненты являются слаборастворимыми компонентами смеси, что обуславливает, низкую эффективность их переноса через

комбинированную систему мембрана-абсорбент, и, как следствие, их низкое содержание в потоке пермеата, что соответствует малым потерям по этим компонентам даже при высоком значении доли отбора, при котором реализуется рассматриваемый газоразделительный процесс.

Во всем рассмотренном диапазоне значений доли отбора содержание ксенона в потоке пермеата было ниже предела обнаружения газового хроматографа, укомплектованного детектором по теплопроводности с повышенной чувствительностью, что позволяет сделать вывод о том, что содержание ксенона в потоке пермеата не превышало 10 ppm.

Концентрация диоксида углерода в потоке пермеата находится в диапазоне 71.85–82.11 мол. %, а содержание сероводорода в потоке пермеата равно 11.76–16.22 мол. %. Для диоксида углерода так же наблюдается существенный рост его концентрации, вызываемый увлечением доли отбора. При переходе величины доли отбора от 0.052 к 0.065 концентрация диоксида углерода увеличивается на 14.3%. Снижение концентрации сероводорода в потоке пермеата, вызываемое ростом доли отбора составляет 27.5%. Составы потока пермеата для разных величин доли отбора представлены в табл. 6.

Результаты, полученные при разделении смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля были сравнены с показателями процесса, проведенного с использованием той же системы без жидкого абсорбента. Так, при проведении процесса на газоразделительной мембране (т.к. пористая ультрафильтрационная мембрана не вносит вклад в разделительный процесс) была достигнута концентрация диоксида углерода в пермеате на уровне 37.30 мол. %, сероводорода – 4.17 мол. %, метана – 48.45 мол. %. Остальное – углеводороды C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, азот и ксенон. В то же время, в потоке ретентата концентрация диоксида углерода не падает ниже 3.51 мол. %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: научный проект лаборатории “Лаборатория технологий веществ электронной чистоты”, проект № FSSM2022-0005 и при финансовой поддержке Правительства Тульской области соглашение № 14 от 14.09.2023

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведена экспериментальная оценка перспективности применения гибридного метода – мембранно-абсорбционное газоразделение, сочетающего абсорбцию газов жидким абсорбентом с мембранным газоразделением. В качестве перспективного абсорбента был определен водный раствор МДЭА, содержащий 20 масс. % ионной жидкости  $[M_2E_2A][Gly]$ , которая выгодно отличается от конкурентных ИЖ низкой стоимостью прекурсоров и отсутствием фторированного аниона.

Процесс мембранно-абсорбционного газоразделения с применением абсорбента (МДЭА/ $H_2O$ / $[M_2E_2A][Gly]$ ), реализуемый при доле отбора равной 0.065 обеспечивает значительное снижение концентрации примесей кислых газов ( $CO_2$  и  $H_2S$ ) с увеличением концентрации метана и сохранением других компонентов в потоке ретентата, что говорит о высокой селективности процесса и высокой степени извлечения углеводородов (до 99 %). В процессе газоразделения удалось снизить концентрацию диоксида углерода в 77 раз (с 5.40 до 0.07 мол. %). Концентрация сероводорода была снижена шестикратно (с 1.39 до 0.23 мол. %). Таким образом, в процессе мембранно-абсорбционного газоразделения, с применением раствора МДЭА/ $H_2O$ / $[M_2E_2A][Gly]$  в ходе разделения 8-компонентной газовой смеси было удалено более 99% кислых газов. Таким образом, достигнутый состав потока ретентата удовлетворяет требованиям ГОСТ 5542-2022 “Газ природный промышленного и коммунально-бытового назначения” в части содержания диоксида углерода в товарном природном газе. В соответствии с этим стандартом, товарный природный газ должен содержать не более 2.5 % диоксида углерода. Однако содержание сероводорода превышает его допустимое значение –  $0.02 \text{ г м}^{-3}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mendonça A.K. de S., de Andrade Conradi Barni G., Moro M.F., Bornia A.C., Kupek E., Fernandes L* // Sustainable Production and Consumption. 2020. V. 22. P. 58–67.
2. *Smith C., Hill A.K., Torrente-Murciano L.* // Energy and Environmental Science. 2020. V. 13. I. 2. P. 331–344.
3. *Pata U.K.* // Renewable Energy. 2021. V. 173. P. 197–208.
4. *Ebrahimi A., Ziabasharhagh M.* // Energy Conversion and Management. 2020. V. 209. № 112624.
5. *Xu D., Wu Q., Zhou B., Li C., Bai L., Huang S.* // IEEE Transactions on Sustainable Energy. 2020. V. 11. I. 4. P. 2457–2469.
6. *Tsvetkov P., Cherepovitsyn A., Makhovikov A.* // Energy Reports. 2020. V. 6. P. 391–402.
7. *Azam A., Rafiq M., Shafique M., Zhang H., Yuan J.* // Energy. 2021. V. 219. № 119592.
8. *Wright R.F., Lu P., Devkota J., Lu F., Ziomek-Moroz M., Ohodnicki P.R.* // Sensors (Switzerland). 2019. V. 19. I. 18. № 3964.
9. *Karthigaiselvan K., Panda R.C.* // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2021. V. 95. № 104087.
10. *Harrigan D.J., Lawrence J.A., Reid H.W., Rivers J.B., O'Brien J.T., Sharber S.A., Sundell B.J.* // Journal of Membrane Science. 2020. V. 602. № 117947.
11. *Jasim D., Mohammed T., Abid M.* // Engineering and Technology Journal. 2022. V. 40. I. 3. P. 441–450.
12. *Gupta N.K., Achary S.N., Viltres H., Bae J., Kim K.S.* // Scientific Reports. 2023. V. 13. I. 1. № 2330.
13. *Zhang W., Garg N., Peter Andersson M., Chen Q., Zhang B., Gani R., Mansouri S.S.* // Separation and Purification Technology. 2022. V. 286. № 120436.
14. *Jahandar Lashaki M., Khiavi S., Sayari A.* // Chemical Society Reviews. 2019. V. 48. I. 12. P. 3320–3405.
15. *Mukhtar A., Saqib S., Mellon N.B., Babar M., Rafiq S., Ullah S., Bustam M.A., Al-Sehemi A.G., Muhammad N., Chawla M.* // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2020. V. 77. № 103203.
16. *Abd A.A., Naji S.Z., Hashim A.S., Othman M.R.* // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. V. 8. I. 5. № 104142.
17. *Siegelman R.L., Milner P.J., Kim E.J., Weston S.C., Long J.R.* // Energy and Environmental Science. 2019. V. 12. I. 7. P. 2161–2173.
18. *Калмыков Д.О., Широких С.А., Матвеев Д.Н., Анохина Т.С., Баженов С.Д.* // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. С. 380
19. *Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынцев И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 11. С. 283
20. *Mulk W.U., Ali S.A., Shah S.N., Shah M.U.H., Zhang Q.J., Younas M., Fatehizadeh A., Sheikh M., Rezakazemi M.* // Journal of CO2 Utilization. 2023. V. 75. № 102555.
21. *Sun W., Wang M., Zhang Y., Ding W., Huo F., Wei L., He H.* // Green Energy and Environment. 2020. V. 5. I. 2. P. 183–194.
22. *Lian S., Song C., Liu Q., Duan E., Ren H., Kitamura Y.* // Journal of Environmental Sciences (China). 2021. V. 99. P. 281–295.
23. *Liu Y., Dai Z., Zhang Z., Zeng S., Li F., Zhang X., Nie Y., Zhang L., Zhang S., Ji X.* // Green Energy and Environment. 2021. V. 6. I. 3. P. 314–328.
24. *Kazarina O. V., Petukhov A.N., Nagrimanov R.N., Vorotyntsev A. V., Atlaskina M.E., Atlaskin A.A., Kazarin A.S., Golovacheva A.A., Markin Z.A., Markov A.N., Barysheva A. V., Vorotyntsev I. V.* // Journal of Molecular Liquids. 2023. V. 373. № 121216.
25. *Pishnamazi M., Nakhjiri A.T., Taleghani A.S., Marjani A., Heydarinasab A., Shirazian S.* // Journal of Molecular Liquids. 2020. V. 314. № 113635.

26. *Daryayehsalameh B., Nabavi M., Vaferi B.* // *Environmental Technology and Innovation*. 2021. V. 22. № 101484.
27. *Chen F.-F., Huang K., Fan J.-P., Tao D.-J.* // *AIChE Journal*. 2017. V. 64. I. 2. P. 632–639.
28. *Sistla Y.S., Khanna A.* // *Chemical Engineering Journal*. 2015. V. 273. I. September. P. 268–276.
29. *Yim J.H., Ha S.J., Lim J.S.* // *Journal of Supercritical Fluids*. 2018. V. 138. P. 73–81.
30. *Noorani N., Mehrdad A.* // *Fluid Phase Equilibria*. 2020. V. 517. P. 112591.
31. *Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Smorodin K.A., Zarubin D.M., Petukhova A.N., Atlaskina M.E., Nyuchev A.V., Vorotyntsev A.V., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M.* // *Chemical Engineering Journal*. 2021. V. 421. № 127726.
32. *Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Smorodin K.A., Markov A.N., Kazarina O.V., Zarubin D.M., Atlaskina M.E., Vorotyntsev A.V., Nyuchev A.V., Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V.* // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 257. № 117835.
33. *Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Yanbikov N.R., Smorodin K.A., Petukhov A.N., Trubyanov M.M., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V.* // *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 239. № 116578.
34. *Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Smorodin K.A., Kryuchkov S.S., Zarubin D.M., Atlaskina M.E., Petukhova A.N., Stepakova A.N., Golovacheva A.A., Markov A.N., Stepanova E.A., Vorotyntsev A.V., Vorotyntsev I.V.* // *Polymers*. 2022. V. 14. I. 11. № 2214.
35. *Сырцова Д.А., Шалыгин М.Г., Тепляков В.В., Palanivelu K., Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Кузнецов А.А.* // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. С. 48.
36. *Atlaskina, M. E., Kazarina, O. V., Petukhov, A. N., Atlaskin, A. A., Tsivkovsky, N. S., Tiuleanu, P., Malysheva Y.B., Lin, H., Zhong, G., Lukoyanov A.N., Vorotyntsev A. V., Vorotyntsev, I. V.* // *Journal of Molecular Liquids*. 2024. V. 395. № 123635.
37. *Fu D., Zhang P., Mi C. L.* // *Energy*. 2016. V. 101. P. 288–295.
38. *Othmer D. F., Thakar M. S.* // *Ind. amp; Eng. Chem.* 1953. V. 45. I. 3. P. 589–593.
39. *Barzagli F., Lai S., Mani F.* // *ChemSusChem*. 2015. V. 8. – I. 1. P. 184–191.
40. *Zhang F., Ma J.W., Zhou Z., Wu Y.T., Zhang Z.B.* // *J. Chem. Eng.* 2012. V. 181. P. 222–228.
41. *Ahmady A., Hashim M.A., Aroua M.K.* // *Chemical engineering journal*. 2011. V. 172. I. 2–3. P. 763–770.
42. *Cullinane J. T., Rochelle G. T.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. I. 8. P. 2531–2545.
43. *Arachchige U. S. P. R., Aryal N., Eimer D. A., Melaaen, M. C.* // *Annu. trans. Nord. Rheol. Soc.* 2013. V. 21. P. 299.
44. *Fu D., Zhang P., Wang L. M.* // *Energy*. 2016. V. 113. P. 1–8.
45. *Sun, C., Wen, S., Zhao, J., Zhao, C., Li, W., Li, S., & Zhang, D.* // *Energy & Fuels*. 2016. V. 31. I. 11. P. 12425–12433.
46. *Friess K., Izák P., Kárászová M., Pasichnyk M., Lanč M., Nikolaeva D., Luis P., Jansen J.* // *Membranes*. 2021. V. 11. I. 2. P. 97.

## Removal of Acid Gases From Methane-Containing Gas Mixtures By Membrane-Assisted Gas Absorption. Hollow-Fibre Module Configuration With Absorption System Based on Dimethyldiethanolammonium Glycinate

**M. E. Atlaskina<sup>1,\*</sup>, A. A. Atlaskin<sup>1</sup>, A. N. Petukhov<sup>1,2</sup>, K. A. Smorodin<sup>1</sup>, S. S. Kryuchkov<sup>1</sup>, I. V. Vorotyntsev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russian Federation*

<sup>2</sup> *Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russian Federation*

\*e-mail: atlaskina.m.e@gmail.com

The present study is focused on continuing the development, improvement and optimisation of a new hybrid separation method – membrane-assisted gas absorption, which is designed for processing methane-containing gas mixtures, namely for the removal of acid gases. The second part is devoted to the design of absorbent solutions and their application in the proposed technology in order to improve the efficiency of acid gas removal and reduce hydrocarbon losses. Absorbents of acid gases based on aqueous solutions of methyldiethanolamine containing ionic liquid [M<sub>2</sub>E<sub>2</sub>A][Gly] have been proposed and investigated. As a result of the study, the optimal absorbent composition for further separation tests in a membrane-assisted gas absorption unit was determined. The efficiency of the process was investigated on the example of 8-component gas mixture containing methane, ethane, propane, n-butane, nitrogen, carbon dioxide, hydrogen sulfide and xenon. The membrane-assisted gas absorption unit demonstrated high efficiency of acid gas removal and high hydrocarbon recovery. The final efficiency of the investigated system with the new absorbent was up to 99 % for acid gas removal with hydrocarbon losses of up to 1 % at maximum capacity.

**Keywords:** natural gas processing, carbon dioxide, hydrogen sulfide, gas separation, hollow fibres, ionic liquids, absorption, membrane-assisted gas absorption

УДК 66.081.6, 663.284

## ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПОСЛЕ ТАРТРАТНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ВИНМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© 2024 г. Е. Л. Пасечная<sup>а</sup>, М. А. Пономарь<sup>а</sup>, А. В. Клевцова<sup>а</sup>,  
А. В. Коршунова<sup>а</sup>, В. В. Сарапулова<sup>а</sup>, Н. Д. Письменская<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, Россия

\*e-mail: n\_pismen@mail.ru

Цветовая идентификация антоцианидинов, ИК-спектроскопия, измерение контактных углов смачивания поверхности, определение удельной электропроводности, а также вольтамперометрия и параллельное измерение рН обессоливаемых растворов применены, чтобы проанализировать особенности фаулинга (засорения) алифатических (СJМА-3, СJМС-3) и ароматических (АМХ-Sb, СМХ-Sb) ионообменных мембран, применявшихся в тартратной стабилизации виноматериала методом электродиализа. Показано, что полифенолы образуют комплексы с металлами на поверхности и в приповерхностных слоях катионообменных мембран, которые не препятствуют переносу катионов. Фаулянты влияют на величины предельных токов и усиливают каталитическую диссоциацию воды на поверхности всех исследованных мембран, а также увеличивают электрическое сопротивление анионообменных мембран. Применение пульсирующего электрического поля вместо традиционного для электродиализа непрерывного постоянного электрического тока ослабляет негативное воздействие фаулантов на удельную электропроводность мембран. Эти данные могут быть полезны для выбора мембран и токовых режимов при осуществлении тартратной стабилизации виноматериалов методом электродиализа.

**Ключевые слова:** электродиализ, тартратная стабилизация вина, фаулинг, гомогенные ионообменные мембраны, ароматическая матрица, алифатическая матрица

**DOI:** 10.31857/S2218117224040079, **EDN:** MPLEFU

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Электродиализ (ЭД) изначально разрабатывался как технология для деминерализации воды [1]. Однако, в последнее время, благодаря совершенствованию конструкций мембранных модулей [2] и появлению новых ионообменных мембран [3, 4], эта технология нашла применения в пищевой промышленности для деминерализации молока [5], молочной сыворотки [6, 7] и извлечения из них ценных компонентов [8], снижения кислотности и деминерализации напитков, например, клюквенного сока [9, 10], тартратной стабилизации вина [11–13] и т.д. Расширение областей применения привело к удвоению количества публикаций в Scopus (ключевое слово “electrodialysis”) в последние 5 лет. Вместе с тем, возросшая актуальность ЭД породила ряд проблем. Среди них снижение сроков службы мембран, которое вызвано их фаулингом (засорением) компонентами вин, соков, молока и других перерабатываемых сред [14], а также деградацией ионообменных материалов вследствие необходимости

очистки мембран с применением кислот, щелочей и других химических реагентов [15]. Расходы на мероприятия по очистке и регенерации мембран при использовании ЭД в пищевой промышленности составляют до 40% от стоимости электродиализных процессов [16]. Вот почему конкурентоспособность и экономическая привлекательность ЭД по сравнению с другими методами очистки и разделения веществ во многом определяются степенью изученности и контроля засорения мембран.

В ранних публикациях термин “фаулинг” (fouling) применяли для обозначения всех типов засорения объема и поверхности мембран, включая органические, неорганические и биологические [17, 18]. В более поздних статьях этот термин чаще применяют, чтобы обозначить различные виды взаимодействия мембран с органическими веществами [19, 20]. В случае тартратной стабилизации методом электродиализа катионо- и анионообменные мембраны контактируют с более чем шестьюстами органическими и неорганическими компонентами

виноматериалов [21, 22]. Ион-ионные, диполь-дипольные,  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия, водородные и другие связи между компонентами вина и ионообменными материалами чрезвычайно усложняют механизмы фаулинга при электродиализной переработке виноматериалов [14, 23, 24]. В настоящее время установлено, что от последствий фаулинга в большей степени страдают анионообменные мембраны (АОМ) [25]. Антоцианидины (здесь и далее – совокупность веществ класса антоцианидинов и их гетерозиды, такие как, например, цианидин-3-О-глюкозид), проантоцианидины (процианидин, продельфидин и др.) и другие полифенолы играют ключевую роль как в засорении объема мембран, так и в образовании коллоидных структур на их поверхности [26]. Эти вещества вступают  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия с ароматической ионообменной матрицей. Поэтому считается, что мембраны, основой которых являются сополимеры полистирола и дивинилбензола, должны засоряться гораздо сильнее, чем мембраны с алифатической матрицей. В виноматериалах, рН которых, как правило, находится в пределах 3.0–3.5, антоцианидины имеют положительный заряд. Однако, попадая внутрь анионообменных мембран, они становятся электрически нейтральными или анионами [24]. Причиной этих превращений являются более высокие значения рН внутреннего раствора АОМ по сравнению с внешним раствором. Подщелачивание внутреннего раствора анионообменных мембран вызвано доннановским исключением из них протонов – продуктов диссоциации кислых солей многоосновных кислот, в частности, гидротартратов (НТ<sup>-</sup>). Причем, интенсивность доннановского исключения коионов увеличивается с ростом обменной емкости мембран [27]. Молекулярная масса и линейные размеры молекул полифенолов, которые

содержатся в виноматериалах, изменяются в широких пределах [23]. Кроме того степень их проникновения в мембрану зависит от размера ее пор [28]. Таким образом, фаулинг компонентами вина является комплексным явлением и зависит от совокупности параметров структуры и химической природы мембран. Поэтому заранее крайне трудно прогнозировать поведение даже хорошо известных мембран при тартратной стабилизации вина.

Целью данного исследования является сравнение проявлений фаулинга в алифатических и ароматических гомогенных и гетерогенных ионообменных мембранах, участвовавших в электродиализной тартратной стабилизации виноматериала. Эти знания помогут в дальнейшем прогнозировать энергозатраты на электродиализ, а также облегчат выбор коммерческих мембран для переработки вина.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Исследуемые мембраны

Мембранные пакеты электродиализной лабораторной ячейки состояли из чередующихся катионообменных (СМХ-Sb, СJMC-3) и анионообменных (АМХ-Sb, СJMA-3) мембран, производителями которых являются Astom Corporation, Япония (мембранный пакет 1) и Hefei Chemjoy Polymer Materials Co., Ltd., Китай (мембранный пакет 2). Нумерация соответствует представленной в табл. 1.

Мембраны, из которых был сформирован мембранный пакет 1, имеют ароматическую матрицу, достаточно высокую обменную емкость и, судя по значениям объемной доли межгелевого пространства,  $f_2$  (табл. 1), не содержат крупных

**Таблица 1.** Некоторые характеристики исследуемых ионообменных мембран

Мембранный пакет №	Мембрана	Фиксированная группа	Ионообменная матрица	Толщина в 0.5 М NaCl, мкм	Обменная емкость влажной мембраны, мМ/г	*** Объемная доля межгелевого пространства, $f_2$
1	АМХ-Sb	-N+ (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	*ПС+ДВБ	139 ± 2	1.35 ± 0.05	0.07 ± 0.01
	СМХ-Sb	-SO <sub>3</sub> -		174 ± 2	1.29 ± 0.03	0.07 ± 0.01
2	СJMA-3	-N+ (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	**ПВДФ	143 ± 2	0.58 ± 0.03	0.47 ± 0.04
	СJMC-3	-SO <sub>3</sub> -		183 ± 2	0.92 ± 0.03	0.22 ± 0.03

\*Полистирол, сшитый дивинилбензолом.

\*\*Поливинилденфторид, сшитый с добавлением ароматических сшивающих агентов.

\*\*\*Определена из концентрационных зависимостей электропроводности в растворах NaCl с использованием микрогетерогенной модели [29].

макропор. Напротив, мембраны пакета 2, изготовлены из алифатических материалов, но содержат небольшое количество ароматических веществ, использованных в качестве сшивающих агентов [30]. Их обменная емкость существенно ниже, чем в случае мембран из пакета 1 (табл. 1). Судя по значениям  $f_2$  мембраны содержат крупные макропоры.

AMX-Sb и CMX-Sb широко используются в процессах электродиализа, осуществляемых в пищевой промышленности [2, 7, 14]. CJMA-3 и CJMC-3 рассматриваются в качестве более дешевой и доступной альтернативы.

### *2.2. Предподготовка мембран и тартратная стабилизация модельного виноматериала с их участием*

Все представленные далее эксперименты выполнены в растворах NaCl. Их готовили из кристаллической соли ч.д.а, произведенной АО “Вектор” (Санкт-Петербург, Россия) и дистиллированной воды. Сопrotивление воды при 25°C равнялось  $300 \pm 10$  кОм·см, pH  $5.00 \pm 0.02$ .

Все мембраны были предподготовлены стандартным соевым методом [31], а затем уравновешены с 0.02 М раствором NaCl. Один из образцов каждой мембраны использовали для сравнения. Другие образцы участвовали в тартратной стабилизации модельного виноматериала. В качестве такового использовали красное сухое вино “Тристория”, произведенное в 2021 г. ООО “Новотерра” (Новороссийский район Краснодарского края, Россия). В него добавляли 0.4 г/л KCl и 2.0 г/л винной кислоты ( $H_2T$ ) для имитации компонентного состава виноматериала до осуществления тартратной стабилизации. Использовали циркуляционную гидродинамическую схему и плотность тока, равную  $1.22 \pm 0.01$  mA/cm<sup>2</sup>. Эта плотность тока задавалась непрерывно и постоянно (режим непрерывного электрического поля, НЭП) или в режиме пульсирующего электрического поля, ПЭП. В случае ПЭП импульс тока длился 1 с. Пауза, в течение которой ток отсутствовал, так же длилась 1 с. В начале электродиализа задаваемая плотность тока составляла 60% от экспериментального предельного тока, найденного по пересечению касательных к начальному участку и участку плато вольтамперной характеристики канала обессоливания. Деминерализацию модельного виноматериала осуществляли в шестикамерном проточном лабораторном электродиализаторе до снижения электропроводности модельного виноматериала на 20%. При этом суммарное содержание тартратов в модельном растворе снижалось на  $20 \pm 2\%$ . Каждый из экспериментов в условиях НЭП длился от 5 ч 40 мин (CJMA-3//CJMC-3) до 10 ч 00 мин (AMX-Sb//CMX-Sb). В случае применения ПЭП длительность ЭД увеличивалась до 10 ч 00 мин

(CJMA-3//CJMC-3) и 13 ч 00 мин (AMX-Sb//CMX-Sb). Детальное описание электродиализной установки и методики осуществления тартратной стабилизации представлено в статье [32]. Проводилось 2 серии экспериментов. После одной из них мембраны вынимали из электродиализатора и помещали на 30 мин в 0.02 М раствор NaCl. Затем измеряли вольтамперные характеристики. После другой поляризованную область мембран делили на части. Одну из них помещали в 0.5 М раствор NaCl на 1 час и затем измеряли удельную электропроводность. Остальные части образца исследовали методами ИК-спектроскопии, оптической микроскопии и др.

Исходя из структуры материалов, из которых были изготовлены мембраны (табл. 1), ожидалось, что алифатические мембраны CJMA-3 и CJMC-3 не будут вступать в  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия с полифенолами – компонентами модельного виноматериала и потому будут меньше засоряться (подвергаться фаулингу) в процессе его тартратной стабилизации методом электродиализа.

### *2.3. Визуализация фаулинга и его идентификация*

Оптические изображения мембран после электродиализа получали с использованием микроскопа SOPTOP CX40M (Yuyao, Zhejiang, P.R., Китай).

НПВО ИК-спектрометрию для исследования виноматериала и образцов мембран осуществляли с использованием спектрометра Vertex-70 (Bruker Optics, Эттлинген, Германия). Все образцы и помещенный в чашку Петри виноматериал предварительно выдерживали в течение 3 часов в сушильном шкафу при интенсивной конвекции воздуха и температуре 40°C, а затем хранили в эксикаторе.

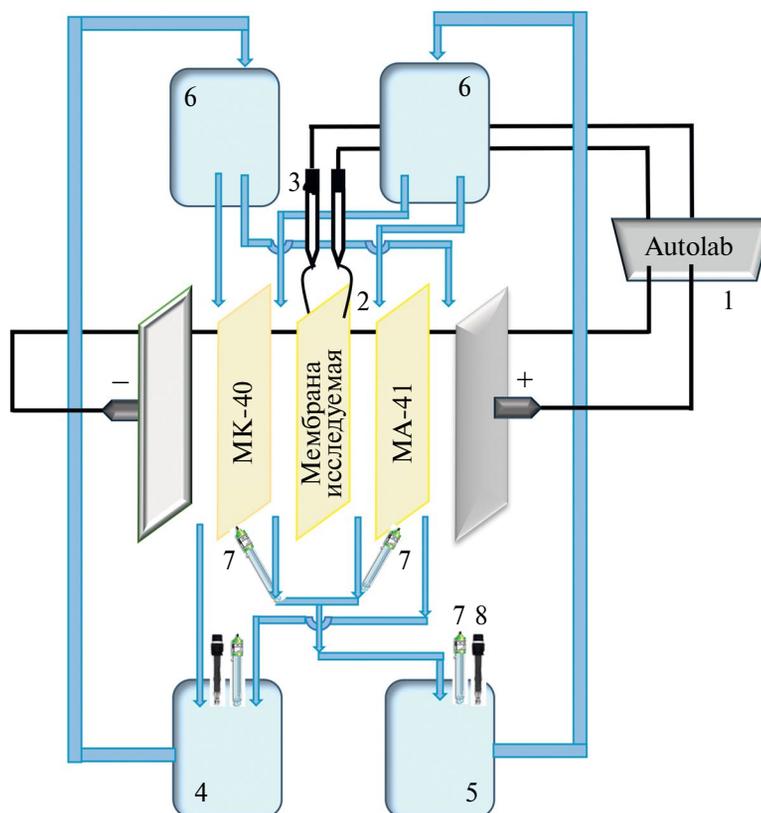
Углы смачивания поверхности предварительно уравновешенных с 0.02 М раствором NaCl мембран находили по методике, описанной в статье [28].

### *2.4. Электропроводность*

Электропроводность мембран до и после электродиализа определяли в 0.5 М растворе NaCl дифференциальным методом с применением ячейки-пинцета [33, 34]. Измерения проводили при частоте переменного тока 1 кГц измерителем иммитанса AKIP 6104 (B + K Precision Taiwan, Inc., Нью-Тайбэй, Тайвань).

### *2.5. Вольтамперные характеристики и разность pH*

Гальванодинамические вольтамперные характеристики (ВАХ) исследуемых ионообменных мембран измеряли в четырехкамерной проточной лабораторной ячейке (рис. 1). Исследуемая катионообменная мембрана (КОМ) образовывала канал обессоливания с мембраной MA-41; исследуемая



**Рис. 1.** Схема установки для получения вольт-амперных характеристик исследуемых мембран: 1 – электрохимическая станция Autolab PGStat-302 N для задания тока и измерения скачка потенциала; 2 – капилляры Луггина, соединенные с микроемкостями, в которые помещены закрытые хлорсеребряные электроды (3); 4 – емкость с 0.02 М раствором NaCl, циркулирующим в электродных камерах; 5 – емкость с 0.02 М раствором NaCl, циркулирующим в камерах обессоливания (КО) и концентрирования (КК); 6 – буферные емкости для смягчения пульсаций перистальтического многоканального насоса Heidolph Pumpdrive 5001 (не показан); 7 – комбинированные электроды для измерения pH, соединенные с pH метрами Эксперт 001; 8 – кондуктометрические погружные ячейки, соединенные кондуктометрами Эксперт 002.

анионообменная мембрана образовывала канал обессоливания с мембраной МК-40. Через все камеры ячейки прокачивался 0.02 М раствор NaCl. Линейная скорость раствора равнялась 0.4 см/с. Ток задавали с помощью электрохимического комплекса Autolab PGSTAT-100 (Metrohm Autolab B.V., Канаалвег, Нидерланды) со скоростью 0.02 мА/см<sup>2</sup>. Этот же прибор использовали для измерения скачка потенциала между капиллярами Луггина (рис. 1). Параллельно с ВАХ регистрировали pH раствора на входе и выходе из камеры обессоливания.

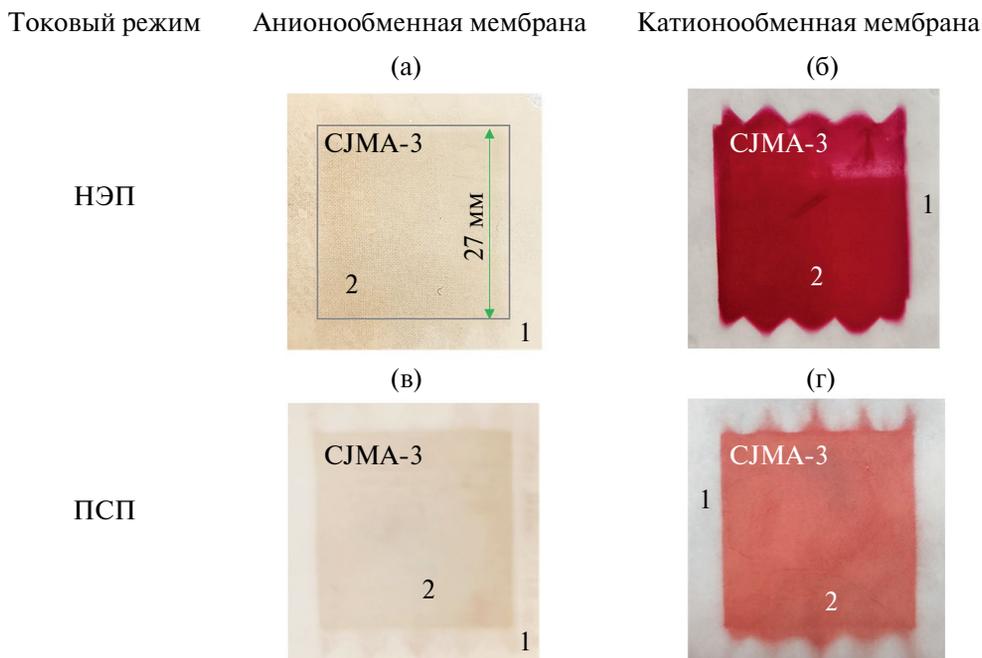
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Фаулинг мембран компонентами вина

На рис. 2 представлены оптические изображения поверхностей алифатических мембран,

которые были обращены в камеру обессоливания, через которую прокачивался модельный виноматериал.

И в режиме НЭП, и в режиме ПЭП поляризуемые участки анионообменной мембраны СЖМА-3 оказываются лишь немногим темнее по сравнению с участком, который не контактировал с виноматериалом. Напротив, катионообменная мембрана СЖМС-3 приобретает яркую бургундскую (красно-фиолетовую) окраску после использования в режиме НЭП. Окраска СЖМС-3 становится более бледной после применения режима ПЭП. Если поместить срезы алифатических мембран в кислую среду (в каплю 0.01 М раствора HCl), то анионообменная мембрана приобретает пурпурно-розовый оттенок (рис. 3а), а катионообменная мембрана остается красно-фиолетовой (рис. 3б). Причем,



**Рис. 2.** Оптические изображения поверхностей анионообменной (а, в) и катионообменной (б, г) мембран после их участия в ЭД тартратной стабилизации модельного виноматериала в режимах НЭП и ПЭП. Цифрами обозначены участки поверхности, которые не контактировали (1) или контактировали (2) с виноматериалом. Рамка ограничивает поляризуемый участок мембран, который контактирует с компонентами виноматериала в наложенном электрическом поле.



**Рис. 3.** Оптические изображения срезов анионообменной мембраны СЈМА-3 (а) и катионообменной мембраны СЈМС-3 (б) после их участия в ЭД тартратной стабилизации модельного виноматериала в режиме НЭП. Верхняя сторона мембран была обращена в камеру обессоливания, через которую прокачивался модельный виноматериал.

интенсивность окрашивания среза СЈМС-3 возрастает по мере приближения к поверхности, которая была направлена в камеру обессоливания, то есть контактировала с модельным виноматериалом.

Причиной наблюдаемых изменений цвета анионообменной мембраны СЈМА-3 после контакта с модельным раствором виноматериала ( $\text{pH} = 3.2$ ) и раствором соляной кислоты ( $\text{pH} = 2$ ) являются антоцианидины. Эти полифенолы адсорбируются на ее поверхности и проникают внутрь. Структура этих природных красителей имеет хроменилиевый цикл, который перестраивается в зависимости от  $\text{pH}$  среды и меняет окраску [35]. В кислой среде

( $\text{pH} < 3$ ) присутствует красная пирилеиевая соль. Попадая в анионообменную мембрану, эта соль присоединяет гидроксид-анион и превращается в бесцветное псевдооснование. Оно существует при  $\text{pH}$  от 4 до 5. Как уже упоминалось во введении, рост  $\text{pH}$  в объеме АОМ по сравнению с внешним раствором обусловлен доннановским исключением из нее протонов, как коионов [24, 27]. Эти протоны являются продуктами реакций протонирования-депротонирования молекул воды, фиксированных групп мембран, а также противоионов: тартратов и анионов других многоосновных карбоновых кислот, которые переносятся через мембрану в наложенном электрическом поле. После того, как срез АОМ во время исследований помещают в раствор кислоты, антоцианидины возвращаются в форму красной пирилеиевой соли.

Катионообменная мембрана СЈМС-3 является переносчиком катионов, в том числе и тех ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), которые образуют синие хелатные комплексы с антоцианидинами, проантоцианидинами или более сложными соединениями на их основе [36–39]. Размеры молекул этих комплексов гораздо больше, чем отдельных антоцианидинов. Поэтому они встречаются стericкие затруднения, то есть с трудом проникают в поры катионообменной мембраны и, в основном,

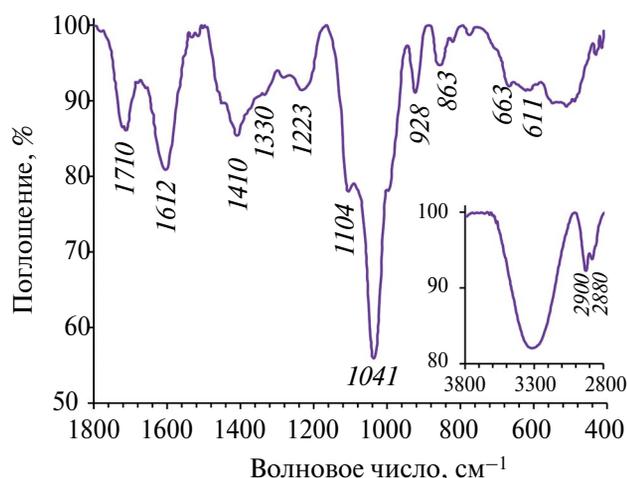


Рис. 4. ИК-спектр модельного виноматериала.

концентрируются на ее поверхности. По-видимому, ПЭП способствует разрушению комплексов полифенолов с металлами. Поэтому окраска СЖМС-3 после ЭД больше соответствует окраске антоцианидинов в кислой среде.

Поляризованные участки поверхностей ароматических мембран АМХ-Sb и СМХ-Sb визуально почти не отличаются от участков, которые не контактировали с виноматериалом. Однако это не значит, что они не засоряются компонентами вина.

ИК-спектроскопия могла бы дать более детальную информацию о фаулангах, оказывающихся на поверхности и в объеме исследуемых мембран. Препятствием для идентификации этих веществ является тот факт, что они имеют структуру (рис. 4), близкую к структуре материалов, из которых сделаны мембраны (рис. 5), а попытки извлечь фауланги из мембран и проанализировать вытяжки оказываются малоинформативными.

На рис. 4 представлен спектр исследуемого виноматериала. Двойной пик 2880-2900  $\text{см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям С-Н в ароматических структурах [40], широко представленных в составе вина веществами класса полифенолов. Пик в области 1612  $\text{см}^{-1}$ , относящийся к скелетным колебаниям бензольного кольца, а также пики 1410, 1438  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний С-С связи в ароматических соединениях [40, 41] подтверждают наличие ароматических веществ. Совокупность пиков 928, 996, 1104  $\text{см}^{-1}$  является проявлением деформационных плоскостных колебаний С-Н связей ароматического кольца, ряд полос в интервале 650–900  $\text{см}^{-1}$  относится к деформационным внеплоскостным колебаниям тех же фрагментов [41]. Пик в районе 1710  $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям С=О в карбоксильных группах; колебания в области 1223  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям С-О связи в С-ОН

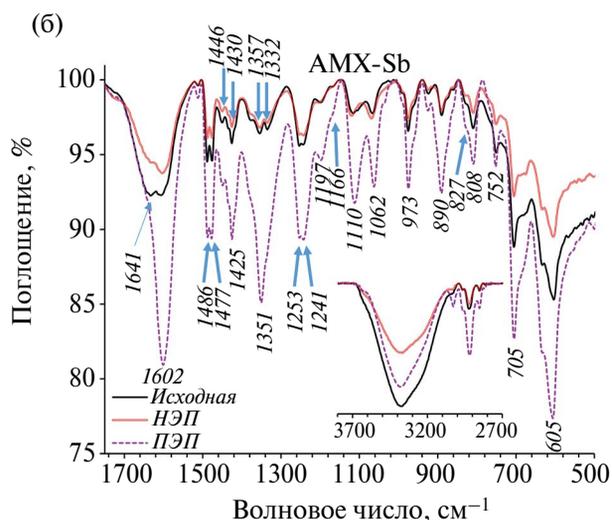
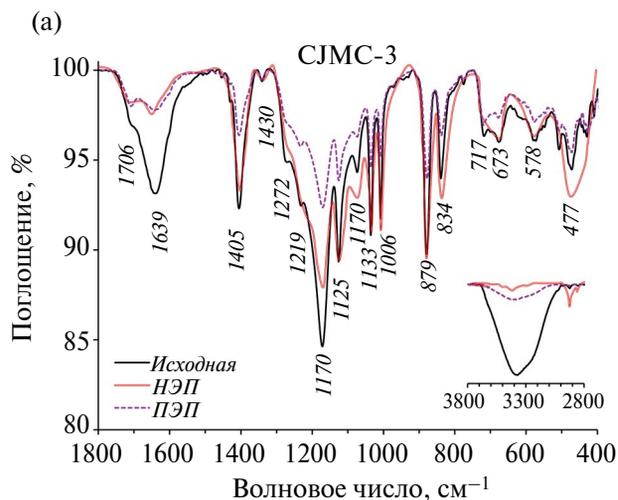


Рис. 5. ИК-спектры мембран СЖМС-3 (а) и АМХ-Sb (б) до и после ЭД тарtratной стабилизации модельного виноматериала с применением токовых режимов НЭП и ПЭП.

структурах [25, 41, 42]. Интенсивный пик 1041  $\text{см}^{-1}$  при рассмотрении спектров вин, как правило, относят к гликозидным связям, которые присутствуют как в полисахаридах (маннаны, глюканы), так и в полифенолах [25, 26, 42].

На спектре исходной катионообменной мембраны СЖМС-3 (рис. 5а) можно выделить характерные пики, отвечающие валентным колебаниям С-Ф связи (1405  $\text{см}^{-1}$ ), валентным колебаниям связи -CF<sub>3</sub> (1272  $\text{см}^{-1}$ ), валентным колебаниям С=C (1219  $\text{см}^{-1}$ ) и колебаниям С=C-F (1170  $\text{см}^{-1}$ ) [42–44]. Кроме того, слабо выраженные пики в области 670–720  $\text{см}^{-1}$ , как правило, относят к колебаниям С-Н и С-F<sub>2</sub> связей [41]. Эта информация подтверждает, что ПВДФ является основным материалом, который содержит исследуемая мембрана. Наличие в СЖМС-3 сульфатных фиксированных групп подтверждается серией пиков.

Связи R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> соответствует несколько сильных полос в диапазонах 1140–1250 и 1030–1070 см<sup>-1</sup>; пик 834 см<sup>-1</sup> с большой вероятностью относится к валентным колебаниям связи S-O, а пик 578 см<sup>-1</sup> – к валентным колебаниям C-S связи [40, 41]. Пик 1639 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям двойной связи C=C в алифатических соединениях, используемых в качестве сшивающих агентов. В области 2845–2940 см<sup>-1</sup> имеются слабо выраженные валентные колебания C-H связи в ароматических углеводородах [38, 39], которые присутствуют в сшивающих агентах [30].

На ИК-спектрах образцов мембраны CJMC-3, участвовавших в ЭД (режимы НЭП и ПЭП), пики (2845–2940 см<sup>-1</sup>), указывающие на наличие ароматических веществ выражены более отчетливо. Кроме того, имеет место видоизменение пиков в области 1639–1706 см<sup>-1</sup>. Оно может свидетельствовать о наличии в мембране полифенолов, проявляющихся в виде колебаний C=C в бензольном кольце [25, 41, 42]. Заметим, что в том же диапазоне волн (около 1710 см<sup>-1</sup>) на винноматериале имеется явно выраженный пик, который относят к C=O карбоксильных групп. Однако, анионы карбоновых кислот исключаются из катионообменной мембраны как коионы, то есть их присутствие в CJMC-3 в значимых концентрациях является маловероятным. В случае режима НЭП наблюдается увеличение интенсивности и изменение формы пика, наблюдаемого в области 477 см<sup>-1</sup>. В работах [45, 46] по такому явно выраженному пику идентифицируют комплексы антоцианидинов с ионом Fe<sup>3+</sup>. Этот факт можно расценивать как подтверждение данных цветовой индикации о фаулинге катионообменной алифатической мембраны CJMC-3 окрашенными комплексами полифенолов с металлами.

Ароматическую структуру исходной мембраны AMX-Sb (рис. 5б) можно идентифицировать по характерной группе пиков. Это валентные колебания C-H связи в ароматических углеводородах (2845–2940 см<sup>-1</sup>) и пики, связанные со скелетными колебаниями ароматических C-C связей (1446–1600 см<sup>-1</sup>). Кроме того, валентные колебания C-S связи проявляются в виде двоянных полос в области 1475–1525 см<sup>-1</sup>. Несколько полос переменной интенсивности в диапазоне 950–1250 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о деформационных плоскостных колебаниях C-H связей ароматических структур. Их деформационные внеплоскостные колебания обнаруживаются в виде интенсивных полос в области 650–900 см<sup>-1</sup> [40, 47]. Все эти отнесения являются характерными для полистирола, сшитого дивинилбензолом, являющегося матрицей ионообменного материала AMX-Sb. Пики 605, 705 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о наличии ПВХ, который является инертным наполнителем [47].

Известно, что мембрана AMX-Sb в основном содержит четвертичные амины в качестве фиксированных групп. Однако, соответствующие им пики перекрываются широкой полосой в области 3100–3500 см<sup>-1</sup>, которая характеризует наличие гидроксильных групп, принадлежащих свободной и связанной воде в полимерной матрице [25]. Вместе с тем, в области 1594–1639 см<sup>-1</sup> регистрируется двоянный пик, который обычно указывает на присутствие первичных и вторичных аминов (деформационные связи N-H и NH<sub>2</sub>), кроме того, в виде двоянных пиков эти колебания проявляются в области 700–850 см<sup>-1</sup> [25]. Интервал 1332–1357 см<sup>-1</sup> относят к колебаниям ароматических аминов, а интервал 1062–1100 см<sup>-1</sup> – к колебаниям алифатических аминов [41]. Пики в области 1166–1197 см<sup>-1</sup> с высокой долей вероятности относятся к валентным колебаниям связи C-N [48]. Слабая полоса 1430 см<sup>-1</sup> в совокупности с колебаниями в районе 750–850 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к группе NH<sub>2</sub><sup>+</sup> [40, 41].

Участие AMX-Sb в тартратной стабилизации, осуществляемой в режиме НЭП, не приводит к существенным изменениям в форме и интенсивности ИК-спектра по сравнению с исходной мембраной. Исключением является искажение двойного пика в области 1594–1639 см<sup>-1</sup>. Мы связываем его с частичным экранированием слабоосновных групп мембраны фаулантами. В случае использования при электродиализе режима ПЭП интенсивность пиков ИК спектра существенно увеличивается. Природа наблюдаемого явления пока не вполне понятна и будет прояснена в последующих исследованиях. На ИК-спектре AMX-Sb после эксплуатации в режиме ПЭП удается идентифицировать следующие изменения по сравнению с исходной мембраной. Двоянный пик в области 1594–1639 см<sup>-1</sup> замещается единственным пиком в области 1602 см<sup>-1</sup>, который соответствует колебаниями C=O связи, характерной для органических кислот (в частности, тартратов) и полифенолов [41, 42]. Кроме того, в совокупности с пиками в области 1351 см<sup>-1</sup>, а также 808 см<sup>-1</sup>, с высокой долей вероятности можно утверждать, что появляются полосы, характерные для карбоксилат-аниона [41]. Перечисленные компоненты попадают в АОМ с анионами винной и других карбоксильных кислот и, по-видимому, экранируют первичные и вторичные амины. Пик, относящийся к значению волнового числа 1038 см<sup>-1</sup>, может быть проявлением наличия веществ с гетерозидной связью (сахара, антоцианидины), которые в спектре фауланта отображены интенсивным пиком на длине волны 1041 см<sup>-1</sup> (рис. 4). Двоянный пик 1062–1110 см<sup>-1</sup>, относимый к валентным колебаниям C-O связи, в совокупности с пиком 1197 см<sup>-1</sup> интенсивность которого может быть увеличена за счет колебаний C-OH групп, может свидетельствовать о наличии

**Таблица 2.** Углы смачивания поверхности ионообменных мембран до (исходная) и после (НЭП, ПЭП) электродиализа

	Марка	Исходная	НЭП	ПЭП
Ароматическая матрица				
анионообменная	AMX-Sb	68 ± 7	50 ± 3	52 ± 3
катионообменная	CMX-Sb	61 ± 3	46 ± 3	51 ± 4
Алифатическая матрица				
анионообменная	CJMA-3	53 ± 5	19 ± 3	32 ± 3
катионообменная	CJMC-3	52 ± 4	36 ± 3	22 ± 4

фенольных соединений (например, антоцианидинов) в объеме AMX-Sb [41, 42].

Характерные пики ИК-спектров образцов мембраны CMX-Sb (не представлены) до и после ЭД являются практически одинаковыми. Обращает на себя внимание отсутствие на этих спектрах пика в области 477 см<sup>-1</sup>, который соответствует комплексам антоцианидинов с переходными металлами [45, 46]. Это значит, что такие комплексы не образуются, или, как в случае сильно сшитых ароматических мембран CSE [49], локализируются в тонкой пленке на поверхности. Причиной такой локализации являются стерические затруднения для проникновения антоцианидинов вглубь мембран, которые не содержат макропор. Незначительная концентрация этих фаулантов делает практически невозможной их идентификацию с использованием ИК-спектроскопии.

ИК-спектры исходной мембраны CJMA-3 (не представлены) подтверждают наличие в ней ПВДФ и небольшого количества сшивающих ароматических веществ, а также четвертичных аммониевых оснований, и некоторого количества первичных и вторичных аминов. На ИК-спектрах образцов, подвергнутых электродиализу, появляются полосы, характерные для карбоксилат-аниона, а также для фенольных соединений, как и в случае мембраны AMX-Sb (рис. 5б). Разницу в ИК-спектрах образцов CJMA-3 после эксплуатации в режимах НЭП и ПЭП обнаружить не удастся.

Таким образом, цветовая индикация и применение ИК-спектроскопии указывают на наличие фаулантов (в первую очередь антоцианидинов) на поверхности и в объеме всех исследованных мембран, но эти данные не обладают высокой точностью. Измерение контактных углов смачивания (табл. 2) является более чувствительным методом для идентификации фаулантов на поверхности мембран. Вместе с тем, величина контактных углов смачивания поверхности предварительно набухших в воде мембран определяется многими факторами. В их числе степень гидратации и концентрация фиксированных групп на поверхности мембран,

которая зависит от ее обменной емкости; количества и размера пор и каверн, заполненных водой; а также рельефа поверхности [28, 50]. Все исследуемые мембраны имеют волнистую поверхность (рис. 3) [28]. Несмотря на то, что ароматические мембраны характеризуются более высокой обменной емкостью (табл. 1), то есть содержат больше сильно гидратированных фиксированных групп на поверхности, их контактные углы смачивания оказываются выше, чем у исходных алифатических мембран. По-видимому, гидрофилизация поверхностей CJMA-3 и CJMC-3 обусловлена высокой долей крупных, заполненных водным раствором пор.

Контактные углы смачивания всех, без исключения, мембран после ЭД снижаются в сравнении с исходными образцами (табл. 2). Эти изменения свидетельствуют о сдвиге гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности участвующих в ЭД мембран благодаря адсорбции сильно гидратированных полифенолов. Причем, гидрофилизация поверхности мембран CJMA-3 и CJMC-3 является более выраженной в сравнении с мембранами AMX-Sb и CMX-Sb. Наблюдаемый экспериментальный факт обусловлен следующими причинами. Алифатическая полимерная матрица мембран CJMA-3 и CJMC-3 является менее сшитой, чем ароматическая матрица мембран AMX-Sb и CMX-Sb (табл. 1). Это, а также наличие крупных макропор на границах армирующее волокно/полимерная матрица, которые выходят на поверхность [28], способствует фаулингу алифатических мембран компонентами вина. Кроме того, как было показано ранее на примере клюквенного сока [49], антоцианидины, проантоцианидины и другие полифенолы активно адсорбируются на поверхности алифатических мембран благодаря водородным связям.

В случае ароматических мембран использованный в ЭД токовый режим не влияет на значения контактных углов смачивания в пределах погрешности измерений. В случае алифатических мембран применение ПЭП вызывает увеличение

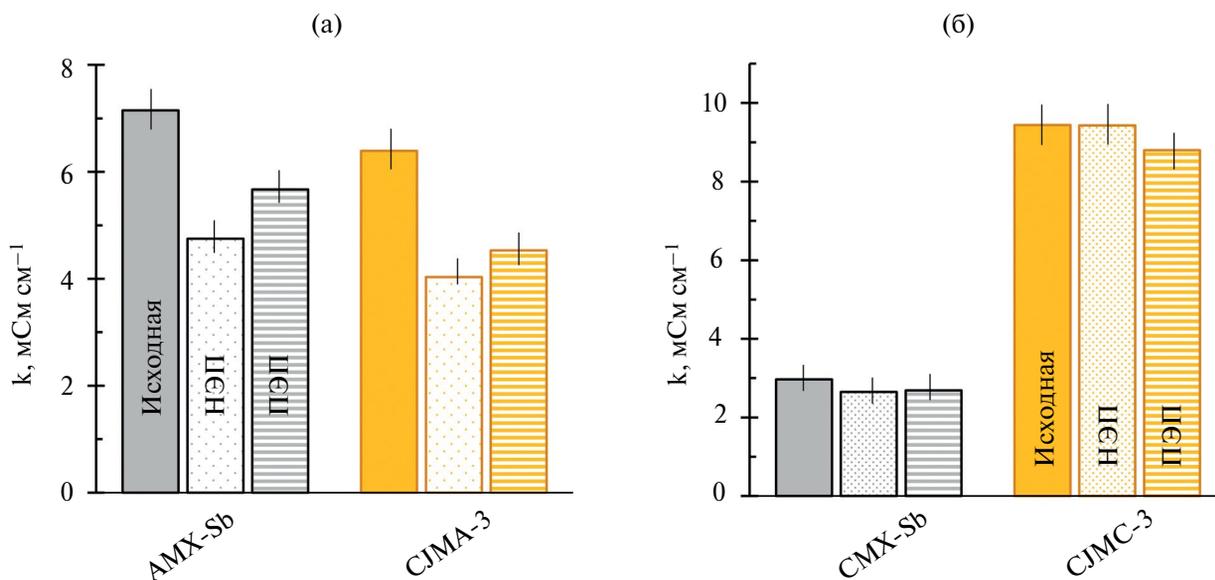
контактного угла смачивания поверхности анионообменной мембраны и снижение контактного угла смачивания катионообменной мембраны в сравнении с измеренным после ЭД в режиме НЭП (табл. 2). Это дает основания полагать, что в случае ПЭП фаулинг CJMA-3 снижается, а в случае CJMS-3 – увеличивается в сравнении с НЭП. Разница в поведении исследуемых алифатических мембран, которые в большей степени подвержены фаулингу компонентами вина, чем исследованные ароматические мембраны, по-видимому, вызвана ослаблением в режиме ПЭП явления «диссоциации кислоты», развитие которого приводит к доннановскому исключению протонов из анионообменной мембраны в допредельных токовых режимах [51]. Локальный сдвиг pH на границе АОМ/обедненный раствор в более щелочную область создает менее благоприятные условия для адсорбции фаулантов, чем в режиме НЭП.

### 3.2. Влияние фаулинга на электропроводность мембран

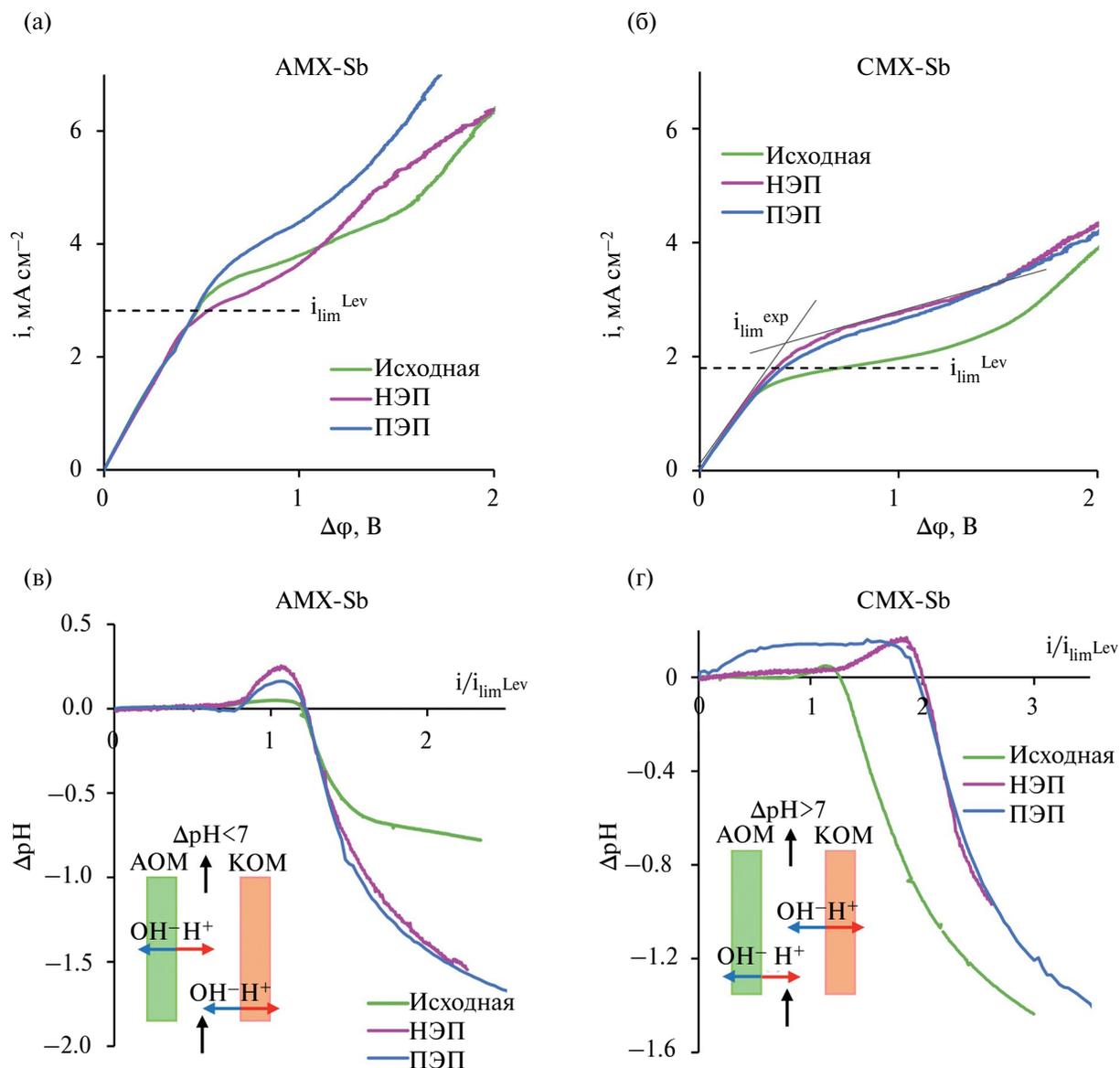
Из рис. 6 следует, что участие в ЭД практически не влияет на удельную электропроводность и ароматической, и алифатической катионообменных мембран. В то же время, она заметно уменьшается в случае анионообменных мембран по сравнению с исходными значениями. Для ароматической мембраны AMX-Sb это уменьшение достигает 34% (НЭП) и 27% (ПЭП). Удельная

электропроводность мембраны CJMA-3 уменьшается на 37% (НЭП) и 29% (ПЭП).

Вероятно, комплексы антоцианидинов на поверхности и внутри КОМ имеют сетчатую структуру, которая не препятствует переносу катионов. Наблюдаемое снижение удельной электропроводности АОМ может быть вызвано двумя факторами. Прежде всего, это экранирование фаулантами сильноосновных фиксированных групп, а также образование «связанных частиц» между слабоосновными фиксированными аминогруппами и карбоксильными группами анионов винной и других карбоновых кислот, которые переносятся через AMX-Sb и CJMA-3. «Связанные частицы» образуются благодаря тому, что, кроме электростатических взаимодействий между положительно заряженными фиксированными группами мембран (первичными и вторичными аминами) и отрицательно заряженными противоионами, имеющими карбоксильные группы, возникают водородные связи, а также имеет место обобществление протонов [52, 53]. Кроме того, внутри пор мембран антоцианидины могут формировать коллоидные частицы [14, 15]. Они вытесняют часть раствора электролита, который вносит весомый вклад в электропроводность мембран при использованных в измерениях концентрациях. Как уже упоминалось ранее, судя по значениям объемных долей межгелевого пространства (табл. 2), мембрана CJMA-3 содержит значительно больше макропор в сравнении с мембраной AMX-Sb. По-видимому, отсутствие стерических затруднений при диффузии



**Рис. 6.** Удельная электропроводность анионообменных (а) и катионообменных (б) мембран до и после ЭД тарtratной стабилизации модельного виноматериала с применением токовых режимов НЭП и ПЭП. Исследования выполнены в 0.5 М растворе NaCl.



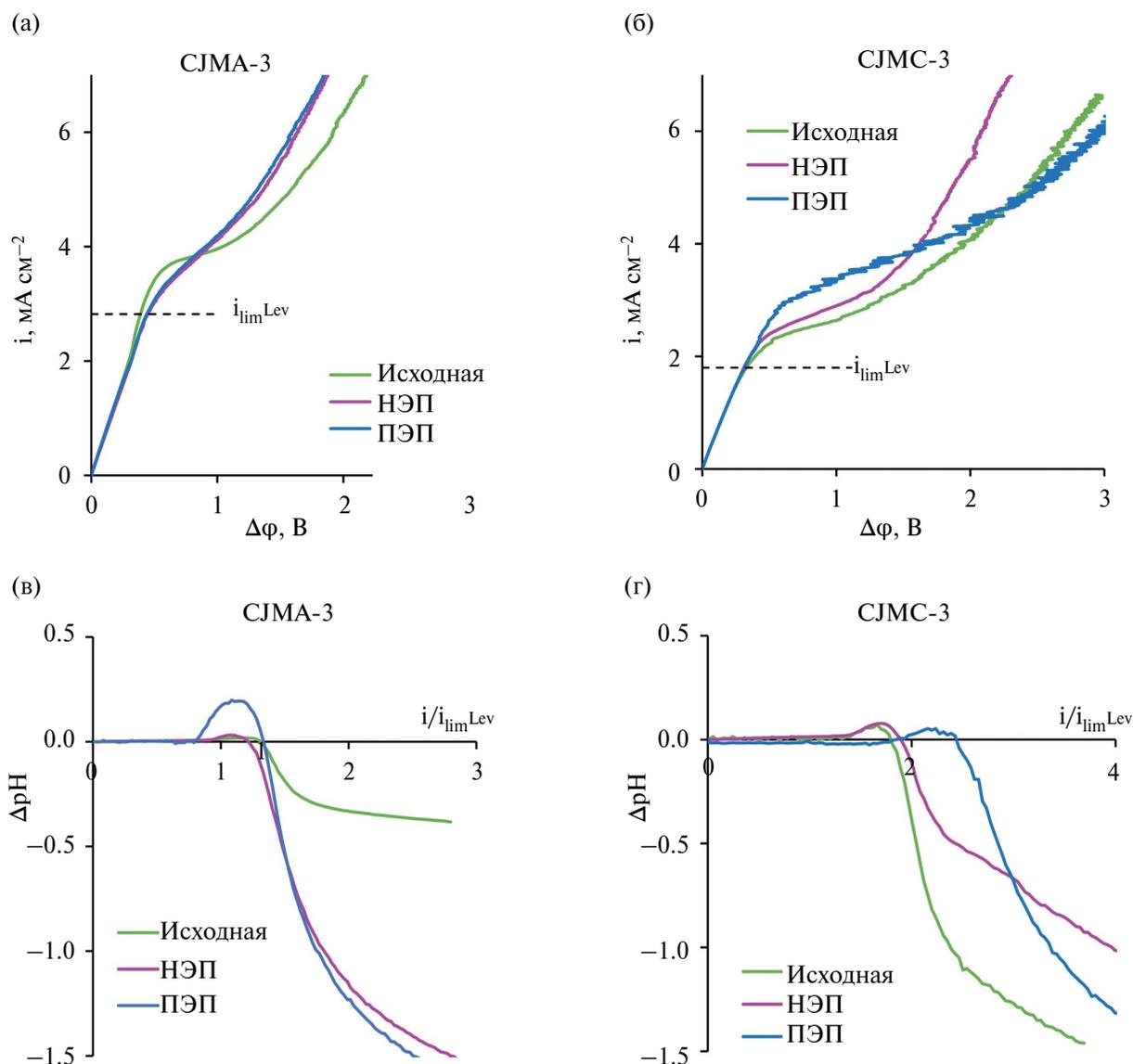
**Рис. 7.** Вольтамперные характеристики анионообменной (а) и катионообменной (б) мембран с ароматической полимерной матрицей, а также разности рН на выходе и входе в канал обессоливания (в, г), измеренные параллельно с получением ВАХ. Исследования выполнены до и после ЭД тарtratной стабилизации модельного виноматериала в 0.02 М растворе NaCl. Значения теоретического предельного тока обозначены пунктирной линией.

антоцианидинов и других крупных молекул вглубь CJMA-3 оказывает более весомое влияние на фаулинг компонентами вина, чем отсутствие  $\pi$ -л (стэкинг) взаимодействий между алифатической матрицей и полифенолами. Применение ПЭП, скорее всего, препятствует образованию коллоидных частиц на основе полифенолов и в объеме, и на поверхности мембран. Поэтому в случае ПЭП электростатическое сопротивление AMX-Sb и CJMA-3 снижается в меньшей степени, чем в случае традиционного токового режима НЭП. Заметим, что во всех случаях фаулинг компонентами вина не приводит к катастрофическим последствиям

применительно к сопротивлению исследованных мембран.

### 3.3. Воздействие фаулинга на электрохимические характеристики мембран

Сравнительный анализ вольтамперных характеристик и разностей рН на выходе и входе канала обессоливания (рис. 7, 8) позволяет судить о воздействии фаулинга на каталитическую диссоциацию воды с участием фиксированных групп и на развитие электроконвекции у поверхностей мембран, участвовавших в ЭД. Это



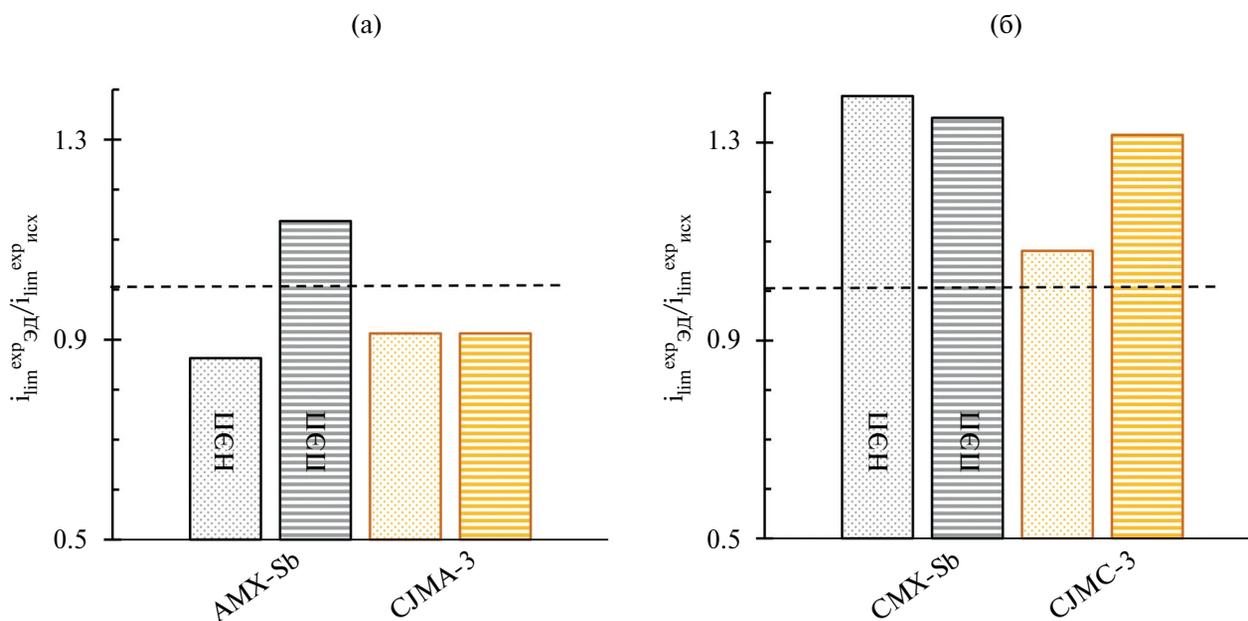
**Рис. 8.** Вольтамперные характеристики анионообменной (а) и катионообменной (б) мембран с алифатической полимерной матрицей, а также разности рН на выходе и входе в канал обессоливания (в, г), измеренные параллельно с получением ВАХ. Исследования выполнены до и после ЭД тарtratной стабилизации модельного виноматериала в 0.02 М растворе NaCl.

сравнение удобно осуществлять, принимая во внимание значения теоретического предельного электродиффузионного тока, который найден по известному уравнению Левека [54, 55]. Значения этого тока ( $i_{lim}^{Lev}$ ) для катионо- и анионообменных мембран равны  $1.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  и  $2.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , соответственно.

Как было указано в разделе 3.2, участие всех исследуемых мембран в ЭД не приводит к существенному увеличению их электрического сопротивления. Поэтому начальные участки ВАХ исходных и участвовавших в ЭД мембран накладываются друг на друга (рис. 7а, б и рис. 8а, б).

Разница в поведении мембран проявляется, в первую очередь, в значениях экспериментального предельного тока, который находят в точке пересечения касательных к начальному участку и участку плато ВАХ (рис. 7б). Для всех исходных мембран величины  $i_{lim}^{exp}$  превышают теоретический предельный ток. Это превышение вызвано перемешиванием приповерхностного раствора небольшими электроконвективными вихрями, развивающимися по механизму электроосмоса 1-го рода [54].

Высокая волнистость поверхности всех исследуемых мембран [28], а также их сравнительно низкая гидрофильность (табл. 2) способствуют развитию



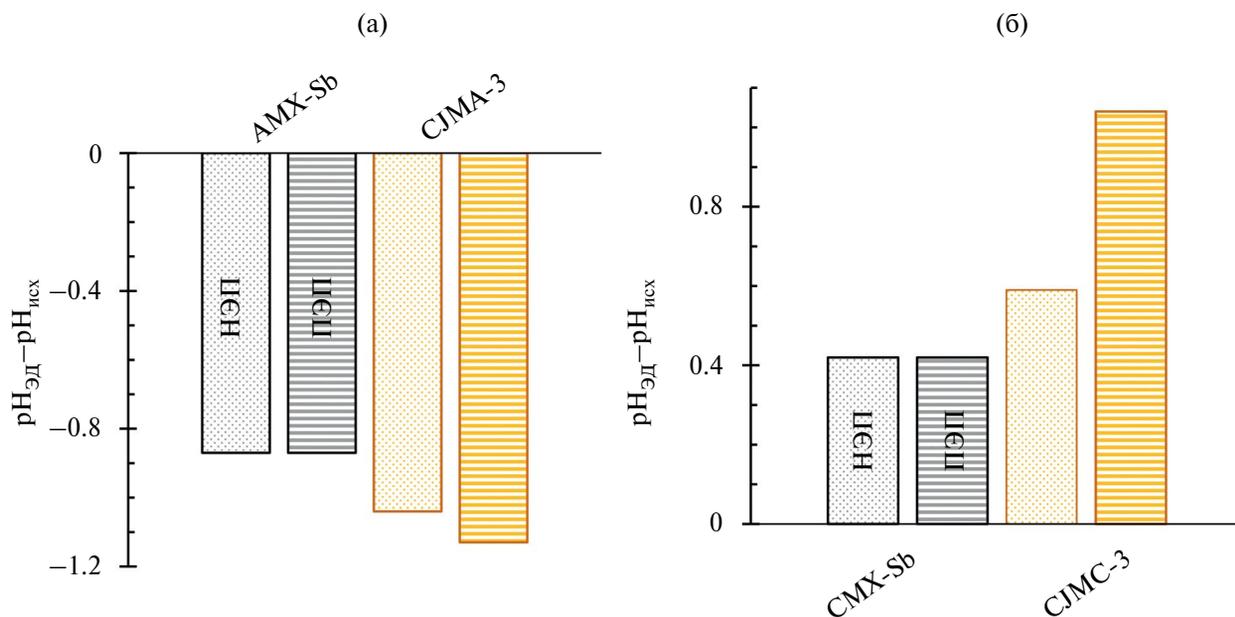
**Рис. 9.** Отношения найденных из ВАХ экспериментальных предельных токов для участвующих в ЭД и исходных анионообменных (а) и катионообменных (б) мембран.

этого явления. Участие в ЭД приводит к изменениям  $i_{lim}^{exp}$ , которые суммированы на рисунке 9. В случае анионообменных мембран (рис. 9а) значения  $i_{lim}^{exp}$  ЭД становятся ниже, чем  $i_{lim}^{exp}$  ИСХ. Исключением является только мембрана AMX-Sb, которую эксплуатировали в режиме ПЭП. Применение этого токового режима способствует увеличению значения  $i_{lim}^{exp\ ED} / i_{lim}^{exp\ ISX}$ .

Напротив, значения  $i_{lim}^{exp}$  растут после участия катионообменных мембран в ЭД. В случае CMX-Sb примененный токовый режим практически не влияет на значение  $i_{lim}^{exp}$ . В случае CJMC-3 применение ПЭП способствует увеличению экспериментально определяемого предельного тока в сравнении с режимом НЭП. Известно, что увеличение гидрофобности поверхности должно способствовать интенсификации электроконвекции [56].

Однако в рассматриваемом нами случае такая корреляция не прослеживается. По-видимому, причиной ее отсутствия является более сложная взаимосвязь между развитием электроконвекции и характеристиками фаулантов. В частности, фауланты могут по-разному влиять на величину и знак заряда поверхности. Кроме того, увеличение гидрофильности поверхности при островном расположении на ней фаулантов может стимулировать электроконвекцию [26]. По-видимому, в случае мембран AMX-Sb и CJMC-3 применение ПЭП способствует формированию именно такой островной структуры фаулантов вместо их более равномерного распределения при применении НЭП.

В случае исходных мембран зависимости разности pH на выходе и входе в канал обессоливания от заданной плотности тока (рис. 7в, г и рис. 8в, г) однозначно указывают на подкисление раствора после достижения экспериментального предельного тока на анионообменной мембране. Это значит, что исследуемые анионообменные мембраны AMX-Sb (рис. 7в) и CJMA-3 (рис. 8в) изначально содержат слабоосновные фиксированные группы, каталитическая активность которых выше, чем у сульфогрупп вспомогательных мембран МК-40 [57]. Этот результат подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 5б). В случае исследуемых катионообменных мембран CMX-Sb (рис. 7г) и CJMC-3 (рис. 8г), которые содержат сульфогруппы, подкисление раствора вызвано более интенсивной диссоциацией воды на слабоосновных фиксированных группах вспомогательной мембраны МА-41. Независимо от примененного токового режима участие анионообменных мембран в ЭД приводит к еще большему подкислению обессоливаемого раствора. Этот факт подтверждает интенсификацию генерации ионов  $H^+$ ,  $OH^-$  на границе АОМ/обедненный раствор. Вместе с тем, данные ИК-спектроскопии (рис. 5б) не указывают на появление дополнительных первичных или вторичных аминов после участия этих мембран в ЭД, но свидетельствуют о наличии карбоксильных групп, которых не было в исходных образцах. Как уже упоминалось в разделе 3.1, эти группы принадлежат тартратам и анионам других карбоновых кислот, являющихся противоионами для AMX-Sb и CJMA-3. По-видимому, наблюдаемая интенсификация генерации ионов



**Рис. 10.** Разница pH на выходе из канала обессоливания в случае обессоливания 0.02 М раствора NaCl с применением участвовавших в ЭД и исходных анионообменных (а) и катионообменных (б) мембран. Данные представлены для  $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 2.5$ .

$\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  вызвана формированием биполярных переходов из отрицательно заряженных “связанных частиц” карбоксильная группа-аминогруппа. Механизм усиления диссоциации воды аналогичен тому, который был обнаружен нами при электродиализном обессоливании фосфат-содержащих растворов теми же анионообменными мембранами [51].

Ослабление подкисления обессоленного раствора в каналах обессоливания, образованных участвовавшей в ЭД катионообменной мембраной и вспомогательной мембраной МА-41 (рис. 7г, б и рис. 8г) является индикатором усиления генерации ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  на границе КОМ/обедненный раствор по сравнению с исходной катионообменной мембраной. В данном случае биполярный переход на этой границе образуют отрицательно заряженные сульфатные фиксированные группы мембраны и положительно заряженные флавилиум-катионы антоцианидинов. Важно отметить, что вопреки ожиданиям, вызванная фаулингом генерация ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  оказывается более интенсивной в случае алифатических мембран CJMA-3 и CJMC-3 по сравнению с ароматическими мембранами AMX-Sb и CMX-Sb (рис. 10). По-видимому, решающее значение для фаулинга исследуемых мембран имеют не электростатические или  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия антоцианидинов с полимерами и фиксированными группами. Этот фаулинг, в основном определяется стерическими факторами, то есть наличием в мембранах крупных пор, куда могут проникать

антоцианидины, а также их соединения с другими компонентами вина. Отметим также, что при наличии таких пор (мембраны CJMA-3 и CJMC-3) в режиме ПЭП формирование фаулантми биполярных переходов на границах мембрана/обедненный раствор идет интенсивнее (рис. 10) по сравнению с режимом НЭП.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность исследований, включающих цветовую индикацию антоцианидинов и их комплексов, ИК-спектроскопию, измерения удельной электропроводности, вольтамперометрию и контроль pH обессоливаемых растворов, позволяет заключить следующее.

Низкая обменная емкость и алифатическая природа полимерной матрицы мембран CJMA-3 и CJMC-3, которые должны ослабить их электростатические и  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия с антоцианидинами, не предотвращают фаулинга (засорения) этих мембран полифенолами – компонентами виноматериалов при кратковременной (5–12 часов) осуществлении электродиализа. Отсутствие стерических затруднений приводит к проникновению антоцианидинов и их производных вглубь CJMA-3 и CJMC-3, в то время как в случае AMX-Sb и CMX-Sb, макропоры в которых отсутствуют, эти высокомолекулярные вещества, в основном, адсорбируются на поверхности.

На поверхности (CMX-Sb, CJMC-3) и в объеме (CJMC-3) катионообменных мембран

антоцианидины образуют характерно окрашенные комплексы с переходными металлами, являющимися противоионами. Причем, образование этих комплексов не влияет на удельную электропроводность катионообменных мембран. Напротив, удельная электропроводность анионообменных мембран АМХ-Sb и СЈМА-3 снижается на  $35 \pm 2\%$  и  $28 \pm 1\%$  при осуществлении тартратной стабилизации виноматериалов в режимах НЭП и ПЭП, соответственно. Причиной такого снижения, по-видимому, являются специфические взаимодействия слабоосновных фиксированных групп с тартратами и другими анионами многоосновных карбоновых кислот, являющихся противоионами для анионообменных мембран.

Фаулинг компонентами вина однозначно приводит к увеличению гидрофильности поверхности и усилению генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов всеми исследованными мембранами. Причем, в интенсивных токовых режимах эта генерация оказывается более интенсивной в случае алифатических мембран СЈМА-3 и СЈМС-3 по сравнению с ароматическими мембранами АМХ-Sb и СМХ-Sb. Вместе с тем, отрицательное воздействие фаулантов на электрохимические характеристики мембран не проявляется в допредельных токовых режимах. Поэтому более дешевые алифатические мембраны СЈМА-3 и СЈМС-3 можно рассматривать в качестве альтернативы более дорогим и менее доступным для российских потребителей ароматическим мембранам АМХ-Sb и СМХ-Sb.

Применение пульсирующего электрического поля вместо традиционного для электролиза непрерывного постоянного электрического тока действует неоднозначно на электрохимические характеристики мембран. Для решения этой проблемы требуется дальнейшая оптимизация параметров ПЭП.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

ИК-спектры исследуемых мембран получены в научно-образовательном центре “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” Центра коллективного пользования на базе ФГБОУ ВО “КубГУ”.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда, в рамках научного проекта № МФИ-20.1/78.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M., Hassell D.G., Dakhil I.H., Hasan H.A.* // *Eng. J.* 2020. V. 380. P. 122231.

2. *Cournoyer A., Bazinet L.* // *Membranes.* 2023. V. 13. № 2. P. 205.
3. *Shehzad M.A., Yasmin A., Ge X., Wu L., Xu T.* // *Adv. Mater. Technol.* 2023. V. 6. № 10. P. 2001171.
4. *Ran J., Wu L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang Ch., Ge L., Bakangura E.* // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 522. P. 267–291.
5. *Merkel A., Rudolph-Schöpping G., Suwal S., Lipnizki F., Lillevang S.K., Ahrné L.* // *J. Memb. Sci.* 2024. V. 694. P. 122429.
6. *Bazinet L., Montpetit D., Ippersiel D., Amiot J., Lamarche F.* // *J. Colloid. Interface. Sci.* 2001. V. 237. № 1. P. 62–69.
7. *Mikhaylin S., Patouillard L., Margni M., Bazinet L.* // *Green Chemistry.* 2018. V. 20. № 2. P. 449–456.
8. *Merkel A., Vavro M., Čopák L., Dvořák L., Ahrné L., Ruchti C.* // *Membranes.* 2022. V. 13. № 1. P. 29.
9. *Pelletier S., Serre É., Mikhaylin S., Bazinet L.* // *Purif. Technol.* 2017. V. 186. P. 106–116.
10. *Serre E., Rozoy E., Pedneault K., Lacour S., Bazinet L.* // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 163. P. 228–237.
11. *Audinos R., Roson J.P., Jouret C.* // *Connaiss. Vigne Vin.* 1979. V. 13. P. 229–239.
12. *Gonçalves F., Fernandes C., Cameira dos Santos P., de Pinho M.N.* // *J. Food Eng.* 2003. V. 59. № 2-3. P. 229–235.
13. *Cabrita M.J., Garcia R., Catarino S.* *Recent Developments in Wine Tartaric Stabilization.* In: *Jordão A.M., Cosme F., Eds., Nova Science Publishers: New York, 2016.*
14. *Mikhaylin S., Bazinet L.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 229. P. 34–56.
15. *Pismenskaya N., Bdiri M., Sarapulova V., Kozmai A., Fouilloux J., Baklouti L., Larchet C., Renard E., Dammak L.* // *Membranes.* 2021. V. 11. № 11. P. 811.
16. *Bazinet L., Geoffroy T.R.* // *Membranes.* 2020. V. 10. № 9. P. 221.
17. *Grossman G., Sonin A.A.* // *Desalination.* 1973. V. 12. № 9. P. 107–125.
18. *Grossman G., Sonin A.A.* // *Desalination.* 1972. V. 10. № 9. P. 157–180.
19. *Cao R., Duan F., Xu Y., Chen C., Ji W., Cao H., Li Y., Shi S.* // *J. Memb. Sci.* 2024. V. 690. P. 122211.
20. *Wang J., Liu M., Feng Z., Liu J., Li X., Yu Y.* // *Desalination* 2024. V. 576. P. 117334.
21. *El Rayess Y., Mietton-Peuchot M.* // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2016. V. 56. № 9. P. 2005–2020.
22. *Thoukis G.* *Chemistry of Wine Stabilization: A Review.* American Chemical Society: Washington, 1974.
23. *Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D.* *Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of Wine - Stabilization and Treatments.* John Wiley & Sons Ltd: Chichester, England, 2006.

24. *Pismenskaya N., Sarapulova V., Klevtsova A., Mikhaylin S., Bazinet L.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 9. P. 7874.
25. *Bdiri, M., Perreault, V., Mikhaylin, S., Larchet, C., Hellal, F., Bazinet, L., Dammak, L.* // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 233. P. 115995.
26. *Sarapulova V., Nevakshenova E., Nebavskaya X., Kozmai A., Aleshkina D., Pourcelly G., Nikonenko V., Pismenskaya N.* // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 559. P. 170–182.
27. *Helfferich F.G., Dranoff J.S.* *Ion Exchange*, McGraw-Hill: New Yor, 1963.
28. *Ponomar M., Krasnyuk E., Butylskii D., Nikonenko V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Pismenskaya N.* // *Membranes.* 2022. V. 12. № 8. P. 765.
29. *Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V.* // *J. Memb. Sci.* 1993. V. 79. № 2-3. P. 181–198.
30. *Wang Y., Peng J., Li J., Zhai M.* // *Radiation Physics and Chemistry.* 2017. V. 130. P. 252–258.
31. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. № 1–2. P. 3–28.
32. *Tsygurina K., Pasechnaya E., Chuprynina D., Melkonyan K., Rusinova T., Nikonenko V., Pismenskaya N.* // *Membranes.* 2022. V. 12. №. 12. P. 1187.
33. *Lteif R., Dammak L., Larchet C., Auclair B.* // *Eur. Polym. J.* 1999. V. 35. № 7. P. 1187–1195.
34. *Karpenko L.V., Demina O.A., Dvorkina G.A., Parshikov S.B., Larchet C., Auclair B., Berezina N.P.* // *Russian Journal of Electrochemistry.* 2001. V. 37. P. 287–293.
35. *He F., Mu L., Yan G., Liang N., Pan Q., Wang J., Reeves M.J., Duan C.* // *Molecules.* 2010. V. 15. № 12. P. 9057–9091.
36. *Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В.* // *Химия раст. сырья.* 2004. № 3. С. 63–75. [*Hasanov V.V., Ryzhova G.L., Mal'tseva E.V.* // *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya.* 2004. № 3. P. 63–75.]
37. *Mata R.* *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications.* Andersen O.M., Markham K.R., Eds., CRC Press: Boca Raton, 2005.
38. *Dimitrić Marković J.M., Marković Z.S., Baranac J.M., Dašić M.L.* // *Chemical Monthly.* 2007. V. 138. P. 1225–1232.
39. *Shiono M., Matsugaki N., Takeda K.* // *Proc. Jpn. Acad.* 2008. V. 84. № 10. P. 452–456.
40. *Bellamy L.J.* *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed. Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1975.
41. *Тарасевич Б.Н.* *ИК-Спектры Основных Классов Органических Соединений.* Москва, 2012. [*Tarasevich B.N. Infrared Spectrum of Basic Classes of Organic Compounds.* Moscow, 2012.]
42. *Scano P.* // *LWT.* 2021. V. 147. P. 111604.
43. *Coates J.* *Interpretation of Infrared Spectra.* In *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006.
44. *Bormashenko Y., Pogreb R., Stanevsky O., Bormashenko E.* // *Polym. Test.* 2004. V. 23. № 7. P. 791–796.
45. *Mollaamin F., Mohammadian N.T., Najafloo N., Monajjemi M.* // *SN Appl. Sci.* 2021. V. 3. P. 1–18.
46. *Celli G.B., Selig M.J., Tan C., Abbaspourrad A.* // *Food Bioproc. Tech.* 2018. V. 11. P. 991–1001.
47. *Garcia-Vasquez W., Ghalloussi R., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Grande D.* // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 452. P. 104–116.
48. *Ghosh S., Dhole K., Tripathy M.K., Kumar R., Sharma R.S.* // *J. Radioanal Nucl. Chem.* 2015. V. 304. P. 917–923.
49. *Perreault V., Sarapulova V., Tsygurina K., Pismenskaya N., Bazinet L.* // *Membranes.* 2021. V. 11. №. 2. P. 136.
50. *Ismail M.F., Islam M.A., Khorshidi B., Tehrani-Bagha A., Sadrzadeh M.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 299. P. 102524.
51. *Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Butylskii D., Nikonenko V.* // *Membranes.* 2023. V. 13. № 7. P. 647.
52. *Dressick W.J., Wahl K.J., Bassim N.D., Stroud R.M., Petrovykh D.Y.* // *Langmuir.* 2012. V. 28. № 45. P. 15831–15843.
53. *Chen D., Yu H., Pan M., Pan B.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 433. P. 133690.
54. *Newman J.S.* *Electrochemical Systems.* John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, New Jersey, 2004.
55. *Nikonenko V., Nebavsky A., Mareev S., Kovalenko A., Urtenov M., Pourcelly G.* // *Applied Sciences.* 2018. V. 9. № 1. P. 25.
56. *Silkina E.F., Asmolov E.S., Vinogradova O.I.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 41. P. 23036–23043.
57. *Pärnamäe R., Mareev S., Nikonenko V., Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotskii V., Hamelers H.V.M.* // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 617. P. 118538.

## Characteristics of Aliphatic and Aromatic Ion-Exchange Membranes After Electrodialysis Tartrate Stabilization of Wine Materials

E. L. Pasechnaya<sup>1</sup>, M. A. Ponomar<sup>1</sup>, A. V. Klevtsova<sup>1</sup>,  
A. V. Korshunova<sup>1</sup>, V. V. Sarapulova<sup>1</sup>, N. D. Pismenskaya<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, 350040, Krasnodar, Russia

\*e-mail: n\_pismen@mail.ru

Color indication of anthocyanins, FTIR spectroscopy, measurement of surface contact angle values, determination of specific electrical conductivity, as well as voltammetry and parallel measurement of pH of desalted solutions were used to analyze the fouling characteristics of aliphatic (CJMA-3, CJMC-3) and aromatic (AMX-Sb, CMX-Sb) ion-exchange membranes used in electrodialysis tartrate stabilization of wine material. It has been shown that polyphenols form complexes with metal ions on the surface and in the subsurface layers of cation-exchange membranes, which do not interfere with the transfer of cations. Foulants affect the magnitude of limiting currents and enhance water splitting at the surface of all studied membranes, and also reduce the electrical conductivity of anion-exchange membranes. The use of a pulsed electric field instead of a continuous direct electric current, traditional for electrodialysis, weakens the negative impact of foulants on membranes' electrical conductivity. These data can be useful for selecting membranes and current modes when carrying out electrodialysis tartrate stabilization of wine materials.

**Keywords:** electrodialysis, wine tartrate stabilization, fouling, homogeneous ion-exchange membranes, aromatic matrix, aliphatic matrix

УДК 577.352.4

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛА И ХИТОЗАНА

© 2024 г. Д. М. Зарубин<sup>а,\*</sup> Е. А. Качалова<sup>а</sup>, Е. В. Саломатина<sup>а</sup>, О. Н. Смирнова<sup>а</sup>,  
Л. А. Смирнова<sup>а</sup>, Н. В. Аббарбанель<sup>а</sup>, А. Н. Петухов<sup>а</sup>, А. В. Воротынцева<sup>а</sup>

Национальный исследовательский Нижегородский Государственный Университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина, д. 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

\*e-mail: dimazarubin493@gmail.com

Поступила в редакцию 05.02.2024 г.

После доработки 23.04.2024 г.

Принята к публикации 18.06.2024 г.

Проведено исследование газотранспортных и физико-механических свойств синтезированных пленок на основе модифицированных крахмала и хитозана. Определены значения коэффициентов проницаемости чистых газов, входящих в состав воздуха, для пленок на основе модифицированного хитозана и сополимера на основе модифицированных крахмала и хитозана при температуре 23°C. Выполнено сравнение коэффициента проницаемости кислорода синтезированного сополимера с другими полимерами. Установлено, что сополимер на основе модифицированных крахмала и хитозана обладает среднебарьерными свойствами по отношению к кислороду. Изучена биоразлагаемость образцов под действием микромицета *Aspergillus niger* с анализом продуктов разложения методом хромато-масс-спектрометрии. Время полного биоразложения образцов составило 4 недели. Данные пленки являются перспективными для применения в качестве упаковочного материала.

**Ключевые слова:** полисахариды, крахмал, хитозан, проницаемость, упаковка, биоразложение

**DOI:** 10.31857/S2218117224040085, **EDN:** MPKKRJ

### ВВЕДЕНИЕ

В современном мире полимеры получили широкое распространение [1]. Они находят применение в таких областях, как автомобиле- и авиастроение [2], текстильная промышленность [3], медицина [4], сельское хозяйство [5], в мембранных технологиях газоразделения [6], в качестве упаковочных материалов [7]. Основными параметрами полимеров, используемых для создания газоразделительных мембран, являются коэффициент проницаемости и фактор разделения [8]. В частности, для полимеров, применяемых в качестве упаковочных материалов, регламентируется параметр скорости пропускания кислорода, поскольку он участвует в химических и биологических реакциях, приводящих к порче продуктов. Максимально допустимое значение скорости пропускания кислорода (СПК) для упаковки зависит от типа продукта, для которого она предназначена [9]. Для фруктов и овощей это значение составляет не более

200000 см<sup>3</sup> м<sup>-2</sup> д<sup>-1</sup>, для выпечки – не более 4000 см<sup>3</sup> м<sup>-2</sup> д<sup>-1</sup>, для мяса – не более 20 см<sup>3</sup> м<sup>-2</sup> д<sup>-1</sup>, для сыра и орехов – не более 10 см<sup>3</sup> м<sup>-2</sup> д<sup>-1</sup>.

Основными материалами, используемыми для хранения продуктов, являются полиэтилентерефталат (ПЭТ), полипропилен (ПП), полиэтилен (ПЭ) [7] благодаря их свойствам и низким затратам на производство. Однако быстрые темпы производства и сложности с утилизацией привели к проблеме накопления значительного количества полимерных отходов [10]. По разным оценкам во всем мире уже образовалось более 340 миллионов тонн пластиковых отходов, причем 46% из них приходится на упаковку. Ситуация усугубляется тем, что около 95% полимерных материалов, которые используются для упаковки, не перерабатываются и отправляются на свалку после одноразового использования [1]. Таким образом, разработка биоразлагаемых материалов для упаковки, способных заменить синтетические материалы, является актуальной задачей [11].

Наиболее перспективными кандидатами на эту роль являются полисахариды из-за их распространенности в природе, возобновляемости и экологичности. К ним относятся целлюлоза [11, 12], хитозан [13], крахмал [14], леван [15], пектин [16], белки [17] и др. [10, 18, 19]. Биоразлагаемость и низкая экологическая нагрузка побудили исследователей со всего мира заняться разработкой новых материалов на их основе. Подобных работ, сосредоточенных на синтезе биоразлагаемых пленок на основе природных материалов, с каждым годом становится все больше, что говорит об озабоченности мирового сообщества проблемами, связанными с производством и утилизацией пластика.

Крахмал и хитозан являются наиболее распространенными полисахаридами после целлюлозы. Помимо их биоразлагаемости и биосовместимости, крахмал является самым дешевым полисахаридом, а хитозан обладает хорошей пленкообразующей способностью [20] и умеренной антибактериальной активностью [21]. На сегодняшний день достаточно хорошо развиты методы получения пленок на основе крахмала [22–24] и хитозана [25, 26], которые возможно использовать для создания упаковочных материалов.

Описанные в работах [22–24] пленки на основе различных видов крахмала демонстрируют разные значения прочности на разрыв, как относительно низкие (<5 МПа) [23], так и достаточно высокие (>6 МПа) [22, 24]. С другой стороны, все представленные пленки обладают хорошими эластичными свойствами, значения относительного удлинения – более 30%. Однако все представленные в этих работах пленки на основе крахмала обладают низкими барьерными свойствами по отношению к кислороду (более 0,062 Баррер по классификации [1]). Пленки на основе хитозана, представленные в работах [25, 26] наоборот обладают средними и высокими барьерными свойствами (от 0,0046 до 0,011 Баррер) по отношению к кислороду при высоких значениях прочности на разрыв (20 МПа и более). Однако высокая стоимость хитозана является ограничением для применения его в промышленности.

Помимо способов создания пленок из природных материалов, внимание исследователей направлено на создание биосовместимых пленок с различными наполнителями, что позволяет регулировать их свойства в широком диапазоне. Авторы работы [27] представили биосовместимую пленку на основе каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы с добавлением активных соединений эфирного масла чайного дерева. Полученные пленки обладают высокими барьерными свойствами для УФ-излучения и паров воды, а также умеренной антибактериальной активностью. Однако, как сообщают сами авторы, технология синтеза биосовместимых пленок для упаковок является дорогостоящей.

Целью данной работы является получение биоразлагаемых полимерных пленок на основе модифицированных крахмала и хитозана, исследование их механических и газотранспортных свойств, а также исследование их биоразлагаемости.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе использовались следующие материалы для синтеза полимерных пленок: крахмал картофельный (КР) (ОАО “Верховический крахмальный завод”) с молекулярной массой  $1.5 \cdot 10^5$ , акриламид (АА) (“х.ч.”), хитозан (ХТЗ) с молекулярной массой  $2.2 \cdot 10^5$  и степенью деацетилирования 85% (ЗАО “Биопрогресс”), гидроксид натрия (“ч.д.а.”, АО “ХимРеактив”), уксусная кислота (99%, “х.ч.”), соляная кислота (36%, “х.ч.”), энантовый альдегид (ЭА) марки “ч.”. Для газотранспортных испытаний использовались следующие газы: азот ( $N_2$ , 99.999%), кислород ( $O_2$ , 99.999%), диоксид углерода ( $CO_2$ , 99.99%), приобретенные в ООО “НИИ КМ”.

### *Синтез полимерных пленок*

Для совмещения молекул крахмала и хитозана проводилась их предварительная модификация, т.к. крахмал растворяется в щелочных растворах, а хитозан – в кислотных. Молекула хитозана содержит больше химически доступных групп, чем крахмал, т.к. аминогруппа хитозана более химически активна, чем гидроксильная группа крахмала. Из литературных данных известно, что наличие аминогруппы в структуре повторяющегося звена полимера приводит к повышению барьерных свойств [28]. В связи с этим крахмал модифицировали привитой полимеризацией с акриламидом в массовом соотношении 1:2 в щелочной среде при температуре 60°C. В качестве инициатора привитой сополимеризации использовали персульфат аммония. В результате обеспечивалась растворимость сополимера КР–АА в диапазоне pH от 2 до 12. Схема получения сополимера КР–АА представлена на рис. 1. Хитозан был модифицирован энантовым альдегидом с образованием оснований Шиффа. Принципиальным является введение алкильных заместителей в структуру звеньев глюкозамина, которые могут оказывать пластифицирующий эффект. Схема реакции нуклеофильного присоединения к аминогруппе хитозана энантового альдегида представлена на рис. 2.

После модификации крахмала и хитозана совмещали высаженный привитой сополимер КР–АА с 3 масс. % водно-кислотным раствором ХТЗ–ЭА. После полного растворения образцы центрифугировали для удаления пузырьков воздуха, после чего получали пленки на пленкозаливочной машине XiamenTMAX–ТМН на лавсановую подложку.

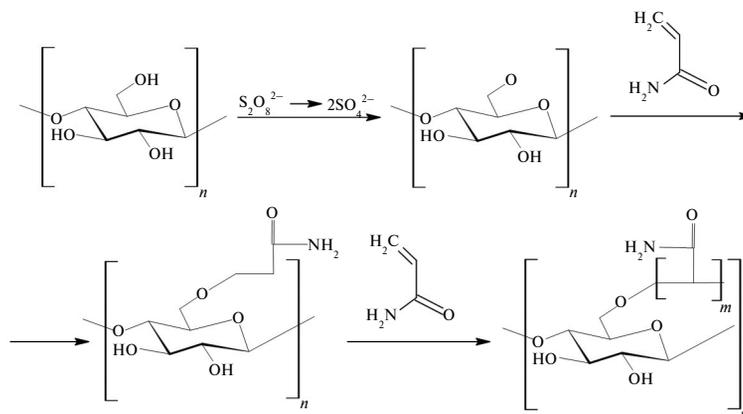


Рис. 1. Привитая полимеризация крахмала акриламидом

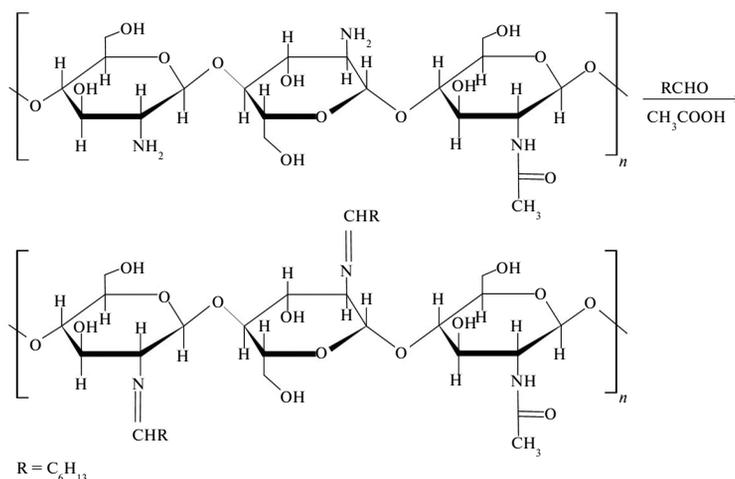


Рис. 2. Схема нуклеофильного присоединения к аминогруппе хитозана энантиомерного альдегида

Пленки сушили в условиях равномерного испарения при температуре 40°C и атмосферном давлении до постоянной массы.

*ИК–Фурье спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения*

ИК-спектры были получены на приборе IRTracer–100 Shimadzu (Япония) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) (PIKE, США). Усредняли 30 сканирований с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $2000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ . Спектры порошкообразных крахмала и хитозана, а также пленок ХТЗ–ЭА и КРХ–АА–ХТЗ–ЭА были получены без предварительной пробоподготовки образцов. Для получения спектра сополимера КРХ–АА твердый образец тщательно измельчали в агатовой ступке.

*Определение остаточной влаги в пленках*

Количество остаточной влаги в пленках определяли с помощью кулонометрического титрования по

методу Карла Фишера на приборе 831 KFCoulometer. Образцы пленок измельчали в агатовой ступке и засыпали в ячейку для измерения. Определение остаточной влаги проводилось на образце КРХ–АА–ХТЗ–ЭА 3 раза.

*Определение коэффициента проницаемости чистых газов*

Газотранспортные характеристики полученных пленок исследовались на примере чистых газов, а именно  $N_2$ ,  $O_2$  и  $CO_2$ . Содержание паров воды в  $N_2$  составляет  $5 \cdot 10^{-4}$  об.%, в  $O_2$  –  $5 \cdot 10^{-4}$  об.%, в  $CO_2$  –  $10 \cdot 10^{-4}$  об.%. Измерения проводились на экспериментальной установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 4. Известно, что остаточная влага в гидрофильных пленках может влиять на их газотранспортные свойства, поэтому определение коэффициента проницаемости проводилось несколько раз.

Газотранспортные испытания проводились по следующей методике [29]: баллон с исследуемым газом подключался к установке, далее мембранный

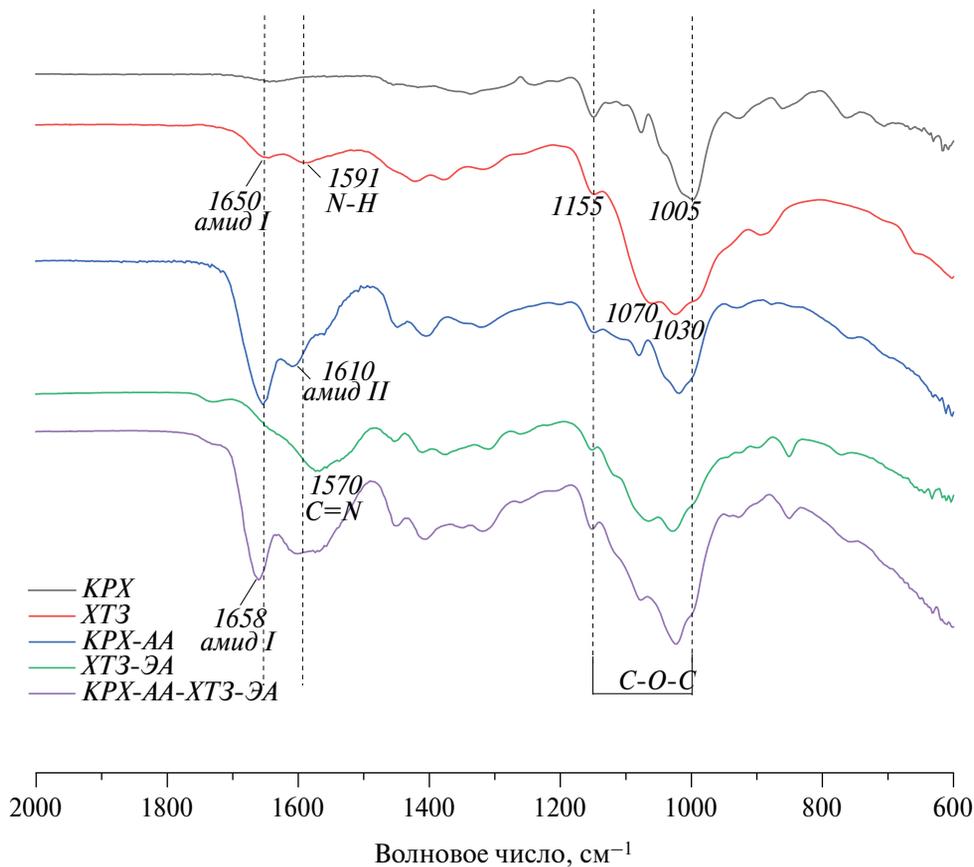


Рис. 3. ИК-спектры образцов крахмала (КРХ), хитозана (ХТЗ), хитозана-энантового альдегида (ХТЗ-ЭА), крахмала-акриламида (КРХ-АА), совмещенных сополимеров (КРХ-АА-ХТЗ-ЭА).

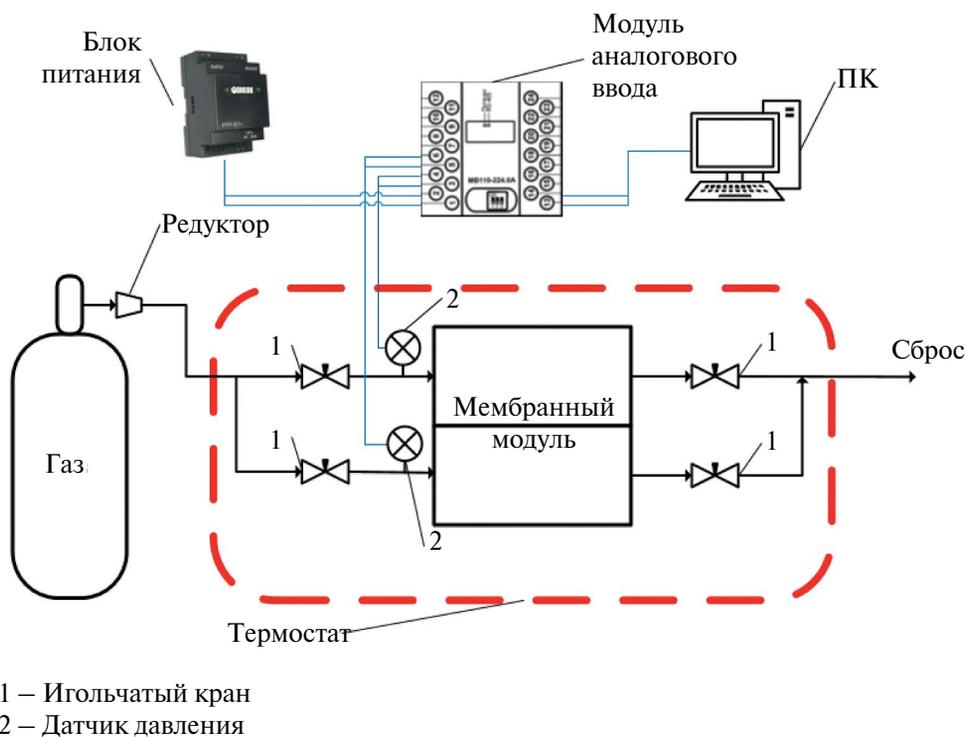


Рис. 4. Принципиальная схема установки для измерения проницаемости.

модуль продувался этим газом в течение 15 минут, после продувки в модуле создавалась разность давлений (~1.5–3 атм) между полостью высокого давления (ПВД) и полостью низкого давления (ПНД). Наблюдение за прохождением газа через мембрану осуществлялось с помощью датчиков давления в ПВД и ПНД, которые отправляют регистрируемый сигнал на ПК при помощи модуля аналогового ввода. Испытания проводились при температуре 23°C [30].

Коэффициент проницаемости мембраны рассчитывалась на основе данных давления с датчиков в ПВД и ПНД в соответствии с уравнением:

$$\frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{(p_{\text{feed}} - p_{\text{perm}})_0}{(p_{\text{feed}} - p_{\text{perm}})} \right) = P \frac{t}{l}, \quad (1)$$

где  $p_{\text{feed}}$  и  $p_{\text{perm}}$  – это давления в ПВД и ПНД соответственно (Па),  $P$  – коэффициент проницаемости мембраны ( $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$ ),  $t$  – время (с),  $l$  – толщина мембраны (м),  $\beta$  – характеристический параметр, учитывающий геометрию мембранной ячейки, который определяется по

$$\beta = A \left( \frac{1}{V_{\text{feed}}} + \frac{1}{V_{\text{perm}}} \right), \quad (2)$$

где  $A$  – эффективная площадь мембраны ( $\text{м}^2$ ),  $V_{\text{feed}}$  и  $V_{\text{perm}}$  – объемы в ПВД и ПНД соответственно ( $\text{м}^3$ ). Удельная проницаемость находится как тангенс угла наклона графика зависимости  $\frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{\Delta p_0}{\Delta p} \right)$  от  $\frac{t}{l}$ .

#### Определение физико–механических свойств пленок

Физико–механические характеристики (прочность при растяжении и удлинение при разрыве) материала определяли на разрывной машине Roell/Zwick Z005. Испытания проводили при скорости растяжения 10 мм/мин на образцах толщиной  $60 \pm 5$  мкм в виде прямоугольников шириной 15 мм. Прочность на разрыв ( $\sigma$ , МПа) и относительное удлинение ( $\epsilon$ , %) пленок определялись по следующим уравнениям:

$$\sigma = \frac{F}{S}, \quad (3)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100\%, \quad (4)$$

где  $F$  – прилагаемое разрывное усилие (Н),  $S$  – площадь поперечного сечения пленки ( $\text{мм}^2$ ),  $\Delta L$  – удлинение пленки перед разрывом (мм),  $L_0$  – начальная длина пленки (мм).

#### Изучение биоразлагаемости синтезированных пленок

Биоразлагаемость композиционного материала на основе модифицированных крахмала с хитозаном изучали с использованием штамма гриба *Aspergillus niger van Thieghem*, который является наиболее активным биодеградирующим агентом широкого круга промышленных и строительных материалов. Образцы полимера помещали в чашки Петри на безуглеродную агаризованную среду Чапека–Докса и инокулировали водной суспензией спор гриба *Aspergillus niger*. Концентрация спор гриба в суспензии составляла  $1\text{--}2 \text{ млн} \cdot \text{см}^{-3}$ . Чашки Петри с образцами помещали в климатическую камеру “МНУ–1000 CR” (фирма “Terchy”). Продолжительность испытаний – 28 сут при температуре  $29 \pm 2^\circ\text{C}$  и влажности  $>90\%$ . По окончании испытаний образцы осматривали невооруженным глазом в рассеянном свете при освещенности 3000 лк и при увеличении 56–60. Материал считается грибоустойким, если получает оценку 0–2 балла по шестибальной шкале. Если на полимере отмечается рост гриба, оцениваемый в 4–5 баллов (при осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост гриба, покрывающего более 25% испытываемой поверхности полимера), то материал является биоразлагаемым. Анализ продуктов биодеструкции пленочных образцов был проведен газохроматографическим методом на приборе “Shimadzu GCMS QP–2010 Ultra” (Япония) с использованием кварцевой капиллярной колонки HP–1MS 30 м S 0.320 мм,  $df = 0.25$  мкм. В качестве газа–носителя использовали гелий марки 6.0. Ионизацию примесей осуществляли электронным ударом при энергии электронов 70 эВ. Напряжение на электронном умножителе, выставленное при автоматической настройке электронной оптики, составляло 1388 В. Температура источника ионов –  $250^\circ\text{C}$ , интерфейса –  $250^\circ\text{C}$ , испарителя –  $250^\circ\text{C}$ . Регистрацию хроматограмм проводили по полному ионному току (Scan) и в режиме регистрации выбранных ионов. Диапазон регистрируемых масс в режиме Scan составлял 35–500 а.е.м. при скорости сканирования 5 скан·с<sup>-1</sup>. Идентификацию компонентов проводили сравнением их масс-спектров, полученных в режиме Scan, с масс-спектрами библиотеки NIST–08. При идентификации продуктов распада путем сравнения экспериментальных и библиотечных масс-спектров коэффициенты их подобия составили 0.85–0.99.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что для сохранения привлекательного внешнего вида продуктов, существенного увеличения сроков его хранения без потери потребительских качеств, а также удобства транспортировки в настоящее время широко используется технология упаковки с использованием

**Таблица 1.** Коэффициенты проницаемости синтезированных мембран (Р, Баррер)

Пленка	КРХ-АА-ХТЗ-ЭА	ХТЗ-ЭА
N <sub>2</sub>	0.013 ± 0.005	26.9 ± 0.6
O <sub>2</sub>	0.019 ± 0.005	58.1 ± 0.8
CO <sub>2</sub>	0.41 ± 0.03	101.3 ± 1.2

газомодифицированной среды (ГМС), состоящей из смеси азота, углекислого газа и кислорода в разных соотношениях в зависимости от типа продукта. Азот непосредственно не влияет на сохранность продукта, не обладает бактериостатическим действием, заполняя упаковку, он поддерживает постоянство газовой смеси. Углекислый газ подавляет рост микроорганизмов, вызывающих порчу продукта. Кислород сохраняет натуральный цвет охлажденного мяса, предотвращает развитие ботулизма при упаковке рыбы, а при упаковке фруктов и овощей поддерживает процесс “дыхания” [31]. Таким образом, упаковочный материал должен обладать барьерными свойствами, препятствующими утечке газов.

Помимо этого, для хранения и транспортировки продуктов широко используются вакуумные упаковки [25], для которых одним из наиболее важных параметров считается показатель кислородопроницаемости. Кислород участвует в окислении липидов, деградации витаминов и способствует развитию аэробных микроорганизмов, наиболее часто участвующих в порче пищевых продуктов [32]. Поэтому важно, чтобы упаковочный материал обладал низкой проницаемостью для кислорода [33].

Успешность синтеза пленок на каждом этапе оценивалась с помощью ИК–Фурье спектроскопии. На рис. 3 представлены ИК–спектры исходных и модифицированных образцов крахмала и хитозана, а также спектр полученной на их основе пленок. На всех ИК–спектрах наблюдаются характерные для сахаридов полосы, обусловленные наличием С–О–С группы: 1155, 1070, 1030 см<sup>-1</sup>, а также колебания С–О–Н при 1005 см<sup>-1</sup> у крахмала. Успешность модификации крахмала акриламидом подтверждается появлением в области 1650 см<sup>-1</sup> валентных колебаний С=О (полоса амид I) и в области ~1610 см<sup>-1</sup> составных частот деформационных колебаний N–H и колебаний С–N (амид II). Успешность модификации хитозана с характеристическими пиками при 1650 см<sup>-1</sup> (амид I) и при 1591 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания N–H) подтверждается появлением полосы в области ~1570 см<sup>-1</sup>, характеризующей деформационные колебания связи С=N, образующейся в результате

реакции с энантиовым альдегидом (рис. 2). На ИК–спектре совмещенных сополимеров КР–АА–ХТЗ–ЭА наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям как функциональных групп модифицированного хитозана, так и функциональных групп модифицированного крахмала, а также смещение полосы амид I в голубую область на 8 см<sup>-1</sup>, происходящее в результате их совмещения.

В ИК–спектре хитозана наблюдаются следующие полосы поглощения, характерные для его функциональных групп: (1651, 1591 см<sup>-1</sup> – амид I и деформационные колебания свободных аминогрупп, соответственно), полосы, характерные для сахаридов при 1155 см<sup>-1</sup>, 1074 и 1032 см<sup>-1</sup> (группа С–О–С). ИК–спектр крахмала характеризуется стандартными сигналами – пики О–Н при 3310 см<sup>-1</sup>, валентные колебания С–Н алифатических групп при 2925 см<sup>-1</sup>, валентные колебания С–О при 1165 см<sup>-1</sup>, и колебания С–О–Н при 1005 см<sup>-1</sup>.

Перед началом газотранспортных испытаний через образцы пропускался азот в течение 24 ч. Остаточная влага в сополимере КР–АА–ХТЗ–ЭА по результатам кулонометрического титрования по методу Карла Фишера составила 3 масс. %. В результате газотранспортных испытаний были определены коэффициенты проницаемости (Р, Баррер) основных компонентов воздуха (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) при 23°С для сополимеров КР–АА–ХТЗ–ЭА и ХТЗ–ЭА. Толщина образцов составила 31±2 мкм. Данные газотранспортных испытаний представлены в таблице 1. Стоит отметить, что чистый крахмал не является пленкообразующим веществом, а пленки на основе сополимера КР–АА и чистого хитозана являются хрупкими, поэтому не удалось получить их газотранспортные характеристики. Из полученных данных видно, что сополимер на основе модифицированного хитозана обладает относительно высокими значениями коэффициента проницаемости основных компонентов воздуха (P<sub>N<sub>2</sub></sub> – 26.9 Баррер, P<sub>O<sub>2</sub></sub> – 58.1 Баррер, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> – 101.3 Баррер). С другой стороны, совмещение модифицированных крахмала и хитозана приводит к резкому снижению газотранспортных характеристик за счет большого количества аминогрупп в модифицированном крахмале (P<sub>N<sub>2</sub></sub> – 0.013 Баррер, P<sub>O<sub>2</sub></sub> – 0.019 Баррер, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> – 0.41 Баррер). Коэффициент проницаемости кислорода сополимера КРХ–АА–ХТЗ–ЭА говорит о том, что эти пленки являются среднебарьерными по классификации, представленной в работе [1].

В дополнение было проведено сравнение коэффициента проницаемости кислорода и скорости пропускания кислорода синтезированных пленок с другими материалами, такими как ПЭТ, полиэтилен высокого давления (ПВД), ПП, биаксиальноориентированные полипропиленовые пленки (БОПП), этиленвиниловый спирт (ЕVОН), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилденхлорид (ПВДХ), полилактид (ПЛА) целлюлоза, хитозан

**Таблица 2.** Сравнение проницаемости для кислорода различных полимеров

Материал	l, мкм	P, Баррер	СПК, см <sup>3</sup> м <sup>-2</sup> д <sup>-1</sup>	Источник
КРХ-АА-ХТЗ-ЭА	31	0.019	8.45	Эта статья
ПЭТ	50	0.029	8.00	[34]
ПВД	70*	1.300	256.09	[35]
ПП	60	1.021	234.65	[36]
БОПП	20	0.126	86.87	[37]
ЕVОН	70*	0.00015	0.03	[38]
ПВДХ	70*	0.0046	0.91	[38]
ПЛА	25.4	0.069	37.46	[39]
Целлюлоза	30	0.109	50.10	[11]
Хитозан	79.7	0.011	1.9	[25]

\*Условное значение толщины

(табл. 2). Скорость пропускания кислорода (СПК) рассчитывалась по формуле:

$$СПК = \frac{P \cdot \Delta p_{O_2}}{l}, \quad (5)$$

где  $\Delta p_{O_2}$  – парциальное давление кислорода в атмосфере равное 15.96 см. рт. ст.

По данным табл. 2 видно, что пленки на основе модифицированных крахмала и хитозана превосходят по барьерным свойствам по отношению к кислороду такие полимеры, как ПЭТ, ПВД, ПП, БОПП, ПЛА и целлюлозу, но уступают ЕVОН, ПВДХ и хитозану. При толщине 31 мкм пленки обладают достаточно низкими значениями скорости пропускания кислорода (8.45 см<sup>3</sup> м<sup>-2</sup> д<sup>-1</sup>), что делает их пригодными для хранения большинства продуктов.

Кроме того, физико–механические свойства упаковки также важны для защиты продуктов при хранении и транспортировке. В табл. 3 приведены прочность на разрыв ( $\sigma$ , МПа) и относительное удлинение ( $\epsilon$ , %) пленочных образцов различного состава. Пленки на основе чистого хитозана обладают относительно высокой прочностью на разрыв, но в то же время являются достаточно хрупкими, о чем свидетельствует значение относительного удлинения 1.5% при минимально допустимом – 5%. Модификация хитозана энантовым альдегидом привела к значительному улучшению физико–механических свойств. Добавление 10% по массе энантового альдегида в матрицу хитозана привело к увеличению прочности на разрыв в 2 раза, а относительное удлинение увеличилось в 22 раза. С другой стороны, совмещение модифицированных крахмала и хитозана приводит к снижению прочности на разрыв почти в 2 раза, а относительное удлинение пленок

**Таблица 3.** Физико-механические характеристики полимерных пленок

Пленка	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
КР-АА-ХТЗ-ЭА	18.8 ± 0.8	22.2 ± 0.2
ХТЗ-ЭА	31.6 ± 4.0	33.3 ± 3.1
КР-АА	–	–
ХТЗ	15.5 ± 1.7	1.5 ± 0.2
КР	–	–

снижается на 33%. Тем не менее механические характеристики сополимера КР–АА–ХТЗ–ЭА являются достаточно высокими и позволяют рассматривать его в качестве упаковочного материала. К примеру, минимальное значение прочности на разрыв полиэтиленовых пленок для изготовления изделий народного потребления, упаковки и бытового назначения составляет 13.7 МПа при толщине от 30 до 100 мкм [40].

Следующим этапом данного исследования было определение биоразлагаемости синтезированных пленок. Биоразложение изучалось в течение 28 дней путем инкубации на поверхности мембраны микромицета *Aspergillus niger* с анализом продуктов разложения методом хромато–масс–спектрометрии. По результатам анализа продуктов разложения с помощью хромато–масс–спектрометрии после третьей недели инкубации в спектрах перестают обнаруживаться продукты разложения крахмала и хитозана. После четвертой недели на спектрах не обнаруживается акриламид, что свидетельствует о полном биоразложении мембран. После 4 недель оставшийся образец представляет из себя продукты метаболизма грибов. На рис. 5 показано изменение внешнего вида образцов при биодеструкции. В совокупности с барьерными



Рис. 5. Изменение внешнего вида пленок под воздействием микромицета *Aspergillus niger* с течением времени.

свойствами пленки на основе модифицированных крахмала и хитозана являются перспективными для применения как в качестве вакуумной упаковки, так в качестве упаковки с газомодифицированной средой.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы был предложен и описан синтез новых полимерных пленок на основе модифицированных крахмала и хитозана. Успешность синтеза подтверждалась с помощью Фурье-ИК-спектроскопии. Были изучены газотранспортные и механические характеристики образцов. Сополимер на основе модифицированных крахмала и хитозана обладает среднебарьерными характеристиками по отношению к кислороду. Высокие барьерные свойства связаны с наличием аминогрупп в структуре акриламида и хитозана. Биоразлагаемость синтезированных пленок составила 4 недели под действием микромицета *Aspergillus niger*. Результаты испытаний полученных пленок демонстрируют перспективность их применения в качестве упаковочных материалов.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Основная часть работы была выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-74-10069. Разработка уникального стенда для определения газотранспортных характеристик мембран была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы развития Передовой инженерной школы Университета Лобачевского.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu F., Misra M., Mohanty A.K. // Progress in Polymer Science. 2021. V. 117. №101395.

2. Pradeep S.A., Iyer R.K., Kazan H., Pilla S. // Plastics Design Library. 2017. P. 651–673.
3. Adeleke A.A. // AgriEngineering. 2023. V. 5. I. 1. P. 193–217.
4. Gupta R.K., Guha P., Srivastav P.P. // Food Chemistry Advances. 2022 V. 1. № 100315.
5. Mehta V., Nishith D., Marjadi D. // Journal of Environmental Research and Development. 2014. V. 8. I. 4. P. 934–940.
6. Pasichnyk M., Stanovsky P., Polezhaev P., Zach B., Šyc M., Bobák M., Jansen J.C., Příbyl M., Bara J.E., Friess K., Havlica J., Gin D.L., Noble R.D., Izák P. // Separation and Purification Technology. 2023. V. 323. № 124436.
7. Jung H., Shin G., Kwak H., Hao L.T., Jegal J., Kim H.J., Jeon H., Park J., Oh D.X. // Chemosphere. 2023. V. 320. № 138089.
8. Jana A., Modi A. // Carbon Capture Science and Technology. 2024 V. 11. I. December 2023. № 100204.
9. Wang J., Gardner D.J., Stark N.M., Bousfield D.W., Tajvidi M., Cai Z. // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2018. V. 6. I. 1. P. 49–70.
10. Ahmed S., Janaswamy S. // Industrial Crops and Products. 2023. V. 201. № 116926.
11. Jang S.W., Chang J.H. // Polymer (Korea). 2008 V. 32. I. 1. P. 63–69.
12. Syrtsova D.A., Teplyakov V.V., Filistovich V.A., Savitskaya T.A., Kimlenka I.M., Grinshpan D.D. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. I. 6. P. 353–360.
13. Chen H., Hu X., Chen E., Wu S., McClements D.J., Liu S., Li B., Li Y. // Food Hydrocolloids. 2016. V. 61. P. 662–671.
14. Chen Y.L., Shull K.R. // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. 2023. V. 5. № 100291.
15. Agarwal N., Jyoti, Thakur M., Mishra B.B., Singh S.P. // Environmental Technology and Innovation. 2023. V. 31. № 103231.
16. Jahromi M., Niakousari M., Golmakani M.T., Mohammadifar M.A. // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. V. 165. P. 1949–1959.
17. Cruz-Diaz K., Cobos A., Fernandez-Valle M.E., Diaz O., Cambero M.I. // Food Packaging and Shelf Life. 2019. V. 22. № 100397.
18. Xu L., Zheng Z., Lou Z., Jiang X., Wang M., Chen G., Chen J., Yan N. // Chemical Engineering Journal. 2023. V. 470. № 143978.
19. Desireé Sousa da Costa R., Flores S.H., Brandelli A., Vargas C.G., Ritter A.C., Manoel da Cruz Eodrigues A., Meller da Silva L.H. // Food Research International. 2023. № 113172.
20. Xue W., Zhu J., Sun P., Yang F., Wu H., Li W., // Trends in Food Science and Technology. 2023. V. 136. P. 295–307.

21. Guo L., Liang Z., Yang L., Du W., Yu T., Tang H., Li C., Qiu H. // *Journal of Controlled Release*. 2021. V. 338. P. 571–582.
22. Zhang C., Chen F., Meng W., Li C., Cui R., Xia Z., Liu C. // *Carbohydrate Polymers*. 2021. V. 253. № 117168.
23. Patil S., Bhaimalla A.K., Mahapatra A., Dhakane-Lad J., Arputharaj A., Kumar M., Raja A.S.M., Kambli N. // *Food Bioscience*. 2021. V. 44. № 101352.
24. Hakke V.S., Landge V.K., Sonawane S.H., Uday Bhaskar Babu G., Ashokkumar M., Flores E.M.M. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2022. V. 88. № 106069.
25. Han Lyn F., Tan C.P., Zawawi R.M., Nur Nanani Z.A. // *Food Hydrocolloids*. 2021. V. 117. № 106707.
26. Leceta I., Guerrero P., De La Caba K. // *Carbohydrate Polymers*. 2013. V. 93. I. 1. P. 339–346.
27. Pak A.M., Maiorova E.A., Siaglova E.D., Aliev T.M., Strukova E.N., Kireynov A.V., Piryazev A.A., Novikov V.V. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. I. 11. № 1714.
28. Priyadarshi R., Rhim J.W. // *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 2020. V. 62. № 102346.
29. Sazanova T.S., Otvagina K.V., Kryuchkov S.S., Zarubin D.M., Fukina D.G., Vorotyntsev A.V., Voroyntsev I.V. // *Langmuir*. 2020. V. 36. I. 43. P. 12911–12921.
30. ASTM 3985-02 // *ASTM annual book of standards*. 2017.
31. Qu P., Zhang M., Fan K., Guo Z. // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2022. V. 62. I. 1. P. 51–65.
32. Michiels Y., Van Puyvelde P., Sels B. // *Applied Sciences (Switzerland)*. 2017. V. 7. I. 7. № 665.
33. Almeida T., Karamysheva A., Valente B.F.A., Silva J.M., Braz M., Almeida A., Silvestre A.J.D., Vilela C., Freire C.S.R. // *Food Hydrocolloids*. 2023. V. 144. № 108934.
34. Kim T., Tran T.H., Hwang S.Y., Park J., Oh D.X., Kim B.S. // *ACS Nano*. 2019. V. 13. I. 4. P. 3796–3805.
35. Compañ V., Ribes A., Diaz-Calleja R., Riande E. // *Polymer*. 1996. V. 37. I. 11. P. 2243–2250.
36. Nguyen H.L., Tran T.H., Hao L.T., Jeon H., Koo J.M., Shin G., Hwang D.S., Hwang S.Y., Park J., Oh D.X. // *Carbohydrate Polymers*. 2021. V. 271. № 118421.
37. Shayanipour H.R., Bagheri R. // *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. V. 8. I. 3. P. 2987–2995.
38. Lange J., Wyser Y. // *Packaging Technology and Science*. 2003. V. 16. I. 4. P. 149–158.
39. Satam C.C., Irvin C.W., Lang A.W., Jallorina J.C., Shofner M.L., Reynolds J.R., Meredith J.C. // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2018. V. 6. I. 8. P. 10637–10644.
40. ГОСТ 10354-82. Пленкаполиэтиленовая. Технические условия. 1983.

## Experimental Characterization of Biodegradable Films Based on Modified Starch and Chitosan

D. M. Zarubin<sup>1,\*</sup>, E. A. Kachalova<sup>1</sup>, E. V. Salomatina<sup>1</sup>, O. N. Smirnova<sup>1</sup>,  
L. A. Smirnova<sup>1</sup>, N. V. Abarbanel<sup>1</sup>, A. N. Petukhov<sup>1</sup>, A. V. Vorotyntsev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Gagarin avenue, 23,  
Nizhny Novgorod, 603022 Russia

\*e-mail: dimazarubin493@gmail.com

Gas transport and physico-mechanical properties of synthesized films based on modified starch and chitosan have been studied. The values of the permeability coefficients of pure gases included in the air for films based on modified chitosan and a copolymer based on modified starch and chitosan at a temperature of 23°C were determined. The oxygen permeability coefficient of the synthesized copolymer was compared with other polymers. A copolymer based on modified starch and chitosan was found to have medium oxygen barrier properties. The biodegradability of the samples under the action of the micromycete *Aspergillus niger* was studied by analyzing the degradation products by chromatography-mass spectrometry. The total biodegradation time of the samples was 4 weeks. These films are promising for use as packaging material.

**Keywords:** polysaccharides, starch, chitosan, permeability, packaging, biodegradation