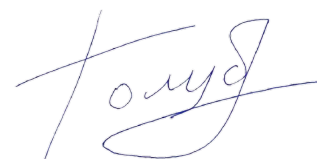


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

на правах рукописи



Голубенко Даниил Владимирович

Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические плёнки

02.00.21 – Химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва 2021 г.

Работа выполнена в лаборатории Ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

Научный руководитель:

чл.-корр. РАН, д.х.н.

Ярославцев Андрей Борисович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук

Угрозов Валерий Вячеславович

профессор Финансового университета при
Правительстве Российской Федерации

кандидат химических наук

Баранчиков Александр Евгеньевич

ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза
функциональных материалов и переработки
минерального сырья ИОНХ РАН

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный
университет»

Защита диссертации состоится « 9 » ноября 2021 г. в 15 часов на
заседании диссертационного совета ИОНХ.02.00.21 по адресу: Ленинский пр-т., 31,1,
Москва, 119071.

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

Автореферат разослан « 7 » октября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук М.А. Рюмин



Введение

Энергия и вода – одни из наиболее востребованных человечеством продуктов, потребность в которых постоянно растёт. Большая часть энергии в настоящее время производится при сжигании горючих ископаемых – нефти, газа и угля. Согласно данным АО «Системный оператор Единой энергетической системы» за 2019, больше 60% электроэнергии в Российской Федерации произведено на тепловых электростанциях, а на возобновляемую энергетику приходится меньше 20%. Производство энергии таким образом приводит к загрязнению окружающей среды оксидами углерода, азота, серы, продуктами неполного сгорания, не говоря уже об отходах ядерной энергетики. В связи с этим мировая общественность все большее внимание уделяет поиску альтернативных и возобновляемых источников энергии. Основные надежды возлагаются на водородный цикл с воспроизводством энергии путем окисления запасенного водорода в топливных элементах (ТЭ) [1]. Существенное внимание стало уделяться и «синей энергетике» («blue energy») – выработке энергии из градиента концентраций электролита в соленой и пресной водах [2]. Полагают, что использование процесса обратного электролиза (RED), позволяющего преобразовывать градиент концентраций в электроэнергию, позволит обеспечить энергоснабжение приморских районов. Одновременно ведутся интенсивные разработки в области эффективных способов очистки воды. К таким способам относят мембранные технологии и процессы, важным элементом которых являются ионообменные мембраны, в том числе электролиз, электродеионизация, диффузионный диализ и др. Эти технологии решают задачу опреснения, выделения или удаления неорганических и органических электролитов [3].

Ионообменные мембранные материалы в перечисленных выше процессах обеспечивают генерацию энергии и разделение зарядов за счет направленного селективного переноса ионов под действием градиента электрохимического потенциала. Для эффективного использования ресурса свойства материала оптимизируют под конкретный процесс, в связи с чем существует множество различных ионообменных мембран. Помимо этого, с появлением новых потребностей, химических соединений и технологий, ионообменные мембраны непрерывно оптимизируются и разрабатываются новые их типы. В этом непрерывном процессе важную роль играет фундаментальное понимание механизмов формирования мембран и транспорта ионов или молекул через них.

Таким образом, актуальным является разработка и развитие методов получения мембранных материалов, позволяющих настраивать их транспортные и механические свойства, а также стабильность в широком диапазоне. Последнее особенно актуально с точки зрения дальнейшей переработки и утилизации отработанных материалов. В этом плане выигрышным является радиационно-индуцируемая прививочная полимеризация. Данный метод получения привитых сополимеров заключается в обработке полимерных плёнок (полиэтилен (ПЭ), полиметилпентен (ПМП)) высокоэнергетическим излучением. Образующиеся при этом в полимерной матрице радикалы достаточно стабильны для проведения прививочной радикальной полимеризации [5]. Функционализация привитого полистирола (ПС) приводит к получению из полимерной пленки ионпроводящей мембраны. Прививка и последующая функционализация привитого полимера проходит в твёрдой фазе – полимерной плёнке. Универсальность прививочной полимеризации как метода синтеза ионообменных мембран заключается в широком выборе базовых полимерных материалов, метода их активации, мономеров для прививки и методов их функционализации. Помимо этого, прививочная полимеризация

представляет собой гетерогенную реакцию, поэтому варьированием условий синтеза можно получать мембраны с неравномерным распределением функциональных групп.

Для привитых ионообменных мембранных материалов остается много вопросов, связанных с установлением закономерностей «состав – структура – свойство», подбором оптимальных исходных полимеров и методов их активации. Мало изучен механизм ионного транспорта в данном классе материалов. Также актуальным является изучение влияния кинетики и условий проведения реакций прививки и функционализации на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства мембран.

Цель настоящей работы

Цели настоящей работы заключались в разработке новых подходов к синтезу и модификации привитых ионпроводящих мембран на основе функционализированного полистирола привитого методом пост-радиационной прививочной полимеризации на полиалифатические плёнки, установление закономерностей «состав–структура–свойство» (особенно такие транспортные свойства мембран как ионная проводимость и селективность), а также создание и тестирование систем для генерации энергии на их основе – топливных элементов. Для выполнения поставленных целей представлялось необходимым решение следующих задач:

- разработать метод синтеза привитого сополимера ПМП и полистирола с помощью УФ-активации; исследовать кинетику гетерогенной реакции прививки стирола, в том числе влияние сшивающего агента (дивинилбензола), на УФ-облучённый ПМП двух марок с различной степенью кристалличности;
- получить на основе разработанного сополимера серию катионообменных мембранных материалов с различным составом для установления закономерностей «состав – структура – свойство»;
- применить и оптимизировать известные методы объёмной модификации мембран для полученные привитых гибридных композитов, в частности методы допирования мембран неорганическими оксидами ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 ;
- исследовать структуру, транспортные и физико-химические свойства привитых мембранных материалов, полученных в рамках данной работы, а также мембран на основе гамма-облучённого полиэтилена, полученных в группе проф. Тверского В.А. (РТУ МИРЭА), исследовать в полученных мембранах механизм ионного переноса различными физико-химическими методами; установить ряд характерных закономерностей «состав – структура – свойство» для исследуемых материалов;
- протестировать наилучшие привитые мембраны в процессах генерации электроэнергии в топливном элементе, а также исследовать свойства мембран в условиях, близких к условиям эксплуатации ТЭ.

Научная новизна

В данной работе разработан новый метод синтеза привитого сополимера ПМП и полистирола с помощью УФ-активации. Исследована кинетика прививки стирола на УФ-облучённый ПМП двух марок с различной кристалличностью, а также влияние на кинетику прививки сшивающего агента (дивинилбензола).

Впервые на основе привитого сополимера ПМП-ПС получена и охарактеризована серия катионообменных мембранных материалов. Впервые получены и охарактеризованы гибридные привитые ионообменные мембраны, допированные неорганическими оксидами ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 . Для объяснения уменьшения ионообменной ёмкости и проводимости гибридных композитов,

допированных основными оксидами, например ZrO_2 , предложен механизм образования солевых мостиков между функциональными группами мембраны и поверхностью частиц.

С помощью различных физико-химических методов впервые исследована взаимосвязь подвижности ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ в привитых катионообменных материалах на основе сульфированного полистирола от состава мембран (степени прививки и сшивки, влагосодержания) и различных внешних условий (температуры и влажности окружающей среды).

Практическая значимость

Благодаря оптимизации состава и метода синтеза, получена серия привитых катионообменных мембранных материалов с соотношением ионной проводимости и селективности, превосходящим многие известные коммерческие материалы. Внедрение неорганических оксидов позволяет изменять соотношение проводимости и селективности, что также можно рассматривать как метод «настройки» свойств мембран под определённый процесс. Подобная оптимизация свойств мембран необходима для обеспечения максимальной эффективности мембранных технологий, что очевидно экономит ресурсы и уменьшает экологический след.

Привитые ионообменные мембраны на основе ПС-ПМП сополимера были протестированы в топливном элементе, в котором они показали мощность на одном уровне с коммерческой перфторированной мембраной Nafion®. Учитывая значительно меньшую стоимость компонентов для синтеза привитых мембран, это говорит о перспективах привитых мембран как более доступного материала для ТЭ. Согласно расчётам, благодаря высокой проводимости и селективности привитые мембраны перспективны в процессе обратного электролиза. Эти данные позволяют утверждать, что привитые ионообменные мембраны на основе функционализированного ПС и ПМП, полученные методом УФ-активации, являются перспективными материалами для альтернативных источников энергии.

Основные положения, выносимые на защиту

- Метод синтеза привитого сополимера ПМП и ПС с применением УФ-активации, а также синтез катионообменных мембранных материалов на его основе;
- Результаты исследования влияния УФ-облучения на ПМП и кинетики прививки стирола, в том числе влияние на кинетику прививки сшивающего агента (дивинилбензола) и типа используемого ПМП;
- Результаты исследования взаимосвязи «состав–структура–свойство» для полученных ионообменных материалов на основе привитого сополимера ПМП и ПС;
- Оптимизация методик синтеза гибридных композитов на основе неорганических оксидов ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 и катионообменных мембран из привитого сополимера ПМП и ПС, а также результаты исследования взаимосвязи «состав–структура–свойство», характерные для полученных гибридных мембран;
- Результаты исследования взаимосвязи подвижности ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ в привитых катионообменных материалах на основе сульфированного полистирола и гамма-облучённого полиэтилена от состава мембран (степени прививки и сшивки, влагосодержания) и различных внешних условий (температуры и влажности окружающей среды) с помощью различных физико-химических методов, в том числе ИК, ЯМР спектроскопии, ТГА и мембранной кондуктометрии;
- Результаты тестирования разработанных привитых мембран на основе УФ-облучённого ПМП и ПС в топливном элементе.

Личный вклад автора

Диссертантом получены основные экспериментальные результаты и проведена их обработка, осуществлён синтез всех образцов, полученных из привитого сополимера ПС и ПМП, изучены их транспортные и физико-химические свойства, сформулированы положения и выводы, выносимые на защиту.

Апробация работы

Результаты исследований представлены на Международной конференции MELPRO 2018 (Чехия, Прага, 2018); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); XIII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «МЕМБРАНЫ-2016» (Нижний Новгород, 2016); Международных Конференциях “*Ion transport in Organic and Inorganic Membranes*” (Сочи. 2018, 2017 и 2016); IX и VIII Конференциях Молодых Учёных по Общей и Неорганической Химии (Москва. 2019 и 2018); Международной Конференции “PERMEA” (Чехия, Прага. 2016); 14-ой Международной конференции “*Fundamental problems of solid state ionics*” (Черноголовка. 2018); Международной конференции “Экстракция и мембранные методы в разделении веществ” (Москва. 2018)

Публикации

По теме диссертации опубликовано 24 работы, из них 8 статей в рецензируемых научных журналах, 16 тезисов в сборниках докладов научных конференций.

Объём и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 122 страницах печатного текста, содержит 15 таблиц и 42 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 219 наименований.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.21–химия твёрдого тела (отрасль наук – химические), в пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов; 5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов; 6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Тверскому В.А. (РТУ МИРЭА) за предоставление привитых мембран на основе полиэтилена; д.х.н. Волкову В.И. (ИПХФ РАН) и к.х.н. Черняку А.В. (ИПХФ РАН) за проведение ЯМР исследований; д.х.н. Стениной И.А. (ИОНХ РАН) за проведение РФА и ТГА исследований; к.х.н. Сафроновой Е.Ю. (ИОНХ РАН) за помощь в характеристике привитых мембран на основе полиэтилена; к.х.н. Ильина А.Б. за проведение ДСК исследований.

Содержание работы

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

Обзор литературы. В обзоре литературе рассмотрены строение, синтез и физико-химические свойства ионообменных мембран в том числе привитых. Проанализирована взаимосвязь «состав-структура-свойства» для некоторых типов материалов. Рассмотрено влияние строения полимерных мембран на характеристики на нано- и макроуровне. Описаны основные приложения ионообменных мембран в области водоподготовки и получения электроэнергии.

Экспериментальная часть. В экспериментальной части описаны используемые реагенты, а также методики исследования физико-химических свойств и схемы синтеза мембран.

УФ-облучение полиметилпентена осуществляли с помощью ртутной УФ-лампы (облучатель ртутно-кварцевый настольный ОКН-11). Облучение проводили при интенсивном охлаждении проточным воздухом в специально изготовленном реакторе. Прививочную полимеризацию стирола на облучённые плёнки ПМП проводили в смеси 70:30 об.% стирол:метанол при температуре кипения раствора (около 68°C) в аргоновой атмосфере. На этом этапе к некоторым образцам добавляли различные количества дивинилбензола в качестве сшивающего агента. Путем варьирования времени синтеза и количества добавленного дивинилбензола получали пленки со степенью прививки (СП) 29-120% и степенью сшивки (СШ) 0-10%. Образцы привитого сополимера сульфировали в растворе хлорсульфонової кислоты в дихлорэтано в течение 20-30 мин.

Синтез гидратированных аморфных оксидов проводили методом *in situ* в системе пор и каналов привитых катионообменных мембран. Для получения оксида циркония образцы привитых мембран выдерживали в растворе $ZrOCl_2$. После чего мембраны помещали в 1М раствор гидроксида натрия. Для синтеза оксида кремния образцы мембран выдерживали в смеси тетраэтоксисилана и изопропанола. После чего мембраны помещали в 1М раствор соляной кислоты. Для синтеза TiO_2 образцы мембран выдерживали в растворе $TiOCl_2$. После чего их помещали в 1М раствор гидроксида натрия. Для получения мембран на основе полиэтилена использовали активацию γ -излучением, для этого плёнки помещали на определённое время рядом с источником ^{60}Co , доза облучения составляла 50 КГр. Прививку и сульфирование проводили аналогичным образом.

Для всех полученных материалов определяли влагосодержание и ионообменную ёмкость. Селективность мембран характеризовали, измеряя потенциметрические числа переноса и коэффициенты диффузионной проницаемости хлорида натрия. Потенциметрические числа переноса измеряли между 0.1М и 0.5М растворами хлорида натрия, диффузионную проницаемость хлорида натрия измеряли между дистиллированной водой и 0.5М раствором хлорида натрия. Механические свойства материалов характеризовали с помощью разрывной машины Tinius Olsen H5KT при комнатной температуре ($25\pm 2^\circ C$) и относительной влажности $25\pm 5\%$. Ионную проводимость мембран определяли двумя способами. Для мембран, уравновешенных на воздухе с контролируемой температурой и влажностью, использовали двухэлектродный контактный метод. Для задания необходимой влажности и температуры использовали климатическую камеру постоянных условий Binder MKF115. Для мембран, уравновешенных с водными растворами электролитов, использовали разностный метод

определения сопротивления. Измерения проводили на переменном токе с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-40X с модулем импеданса.

Мембраны Nafion® 212 и катионообменные мембраны на основе полиметилпентена изучали в лабораторном ТЭ (Electrochem, Inc.). Собранный мембранно-электродный блок (МЭБ) был испытан при температуре 30°C на испытательной станции Greenlight Innovation G40. Относительная влажность подаваемых газов составляла 100%. Хроноамперограммы и спектры импеданса измеряли с помощью анализатора Autolab PGSTAT302N.

Обсуждение результатов.

Разработка способа синтеза привитого сополимера ПМП и ПС с применением УФ-излучения

При разработке нового подхода к синтезу привитого сополимера на основе УФ-активации был выбран полиметилпентен, имеющий в структуре третичные атомы углерода и высокую газопроницаемость, необходимые для образования пероксидных групп по всей толщине плёнки. Согласно данным ЭПР-спектроскопии, УФ-облучение ПМП приводит к появлению радикалов в структуре. Судя по форме сигналов, спектр соответствует пероксидным радикалам типа R-O-O·, которые в дальнейшем могут быть инициаторами реакции прививки.

Полимеризация стирола в УФ-облучённом ПМП

Стирол активно прививается на облучённые плёнки ПМП. Образование привитого сополимера подтверждается методами Фурье-ИК и ЯМР спектроскопии.

Природа плёнки-основы ПМП оказывает значительное влияние на реакцию прививки ПС. На плёнку ПМП марки МХ-002 с более высокой степенью кристалличности полистирол прививается значительно медленнее, однако на ней удастся достичь больших степеней прививки (Рисунок 1). Предположительно, это связано с меньшей набухаемостью в органических растворителях данной марки ПМП.

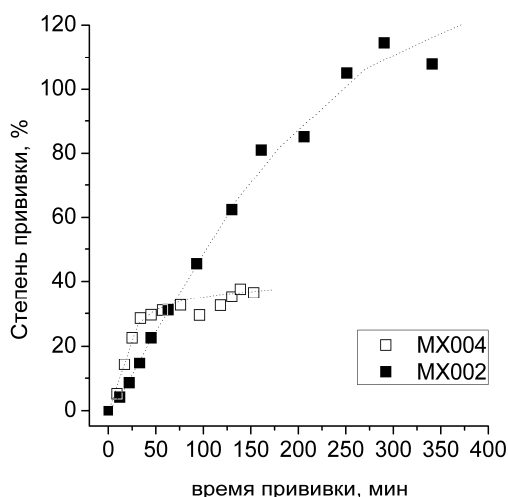


Рисунок 1. Зависимость СП от времени синтеза для различных марок ПМП

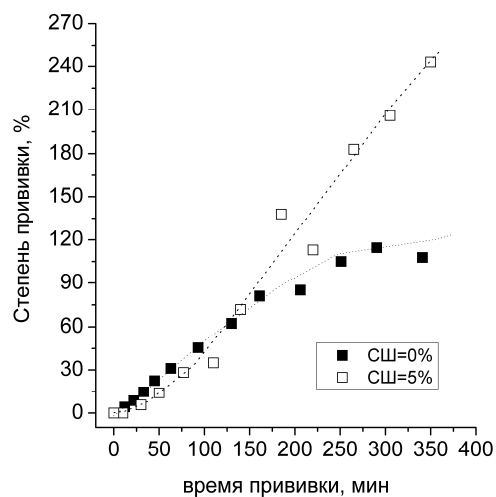


Рисунок 2. Зависимость СП от времени синтеза с (СШ=0%) и без (СШ=5%) дивинилбензола.

Время УФ-облучения также оказывает влияние на кинетику реакции прививки. Чем выше время облучения, тем быстрее прививается полистирол, вместе с этим растёт и максимальная степень прививки. Скорее всего, такие закономерности объясняются большей концентрацией пероксидов в образцах ПМП, облучённых в течение большего времени.

Таблица 1. Значения скорости прививки ПС и максимальная степень прививки для плёнок ПМП марки МХ002, облучённых в течение различного времени.

Время облучения, мин	0	10	30	45	60
Скорость прививки, %/мин	0	0.13	0.29	0.34	0.47
Максимальная СП, %	0	135	165	178	196

Добавление сшивающего агента (дивинилбензола) замедляет реакцию прививки ПС в начале процесса (Рисунок 2), однако позволяет достигнуть больших степеней прививки. Так максимальная степень прививки для сополимера, полученного из смеси с 5% дивинилбензола, равна $580 \pm 20\%$. Вероятно, влияние сшивающего агента аналогично влиянию увеличения степени кристалличности, так как добавление сшивающего агента приводит к образованию привитого сополимера, который меньше набухает в реакционной смеси.

Привитые катионообменные мембраны на основе УФ-облучённого ПМП и сульфированного ПС

Привитые катионообменные мембраны (GCM) могут быть получены из привитого сополимера ПМП-ПС сульфированием с помощью хлорсульфоновой кислоты. Протекание реакции сульфирования сопровождается появлением ионообменной ёмкости и ионной проводимости, которые согласно данными ИК-спектроскопии, связаны с образованием сульфированного стирола. Полученные мембраны представляют собой гомогенные однородные плёнки. Согласно полученным ПЭМ-изображениям, ПС выделяется в отдельную фазу с характерным размером в десятки нанометров и образует с ПМП взаимопроникающую сетку (Рисунок 3). Тёмные участки представляют собой более плотную фазу сульфированного полистирола, в которой для повышения контраста протоны были замещены на цезий.

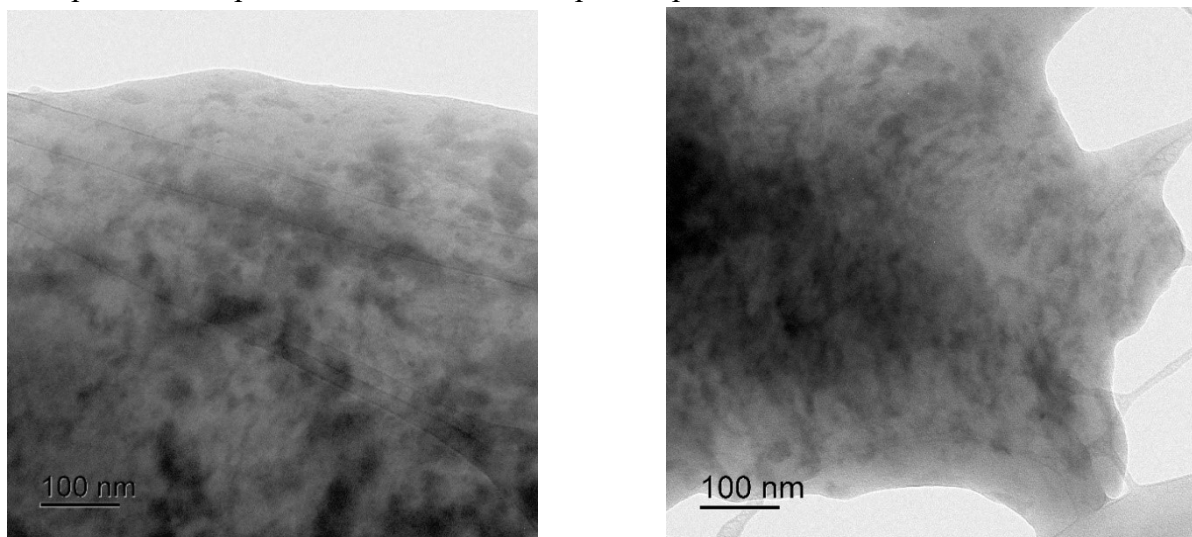


Рисунок 3. ПЭМ-изображения привитой катионообменной мембраны GCM.

Влагосодержание и ионообменная ёмкость образцов мембран GCM изменяются в диапазонах 16-51% и 1.6-3.1 ммоль/г соответственно. Ионообменная ёмкость привитых мембран определяется количеством привитого полистирола и слабо зависит от степени сшивки, что согласуется с литературными данными [6]. Влагосодержание и, как следствие, концентрация функциональных групп во внутрипоровом растворе зависят не только от степени прививки, но и от количества сшивающего агента. Перечисленные закономерности можно проследить для мембран GCM. Мембраны с близкой степенью прививки, но разной степенью сшивки имеют

близкую ёмкость, но сильно различающиеся влагосодержание и концентрации фиксированных групп.

Транспортные свойства мембран GCM

Селективность мембран часто характеризуется значением потенциометрического числа переноса катионов $t(+)$: чем оно выше, тем выше селективность мембраны. Зависимость $t(+)$ от степени прививки и от степени сшивки (Рисунок 4 а) аналогична зависимости влагосодержания и концентрации внутрипорового раствора от СП и СШ. Чем меньше степень прививки и больше степень сшивки, тем выше значения чисел переноса. Эту закономерность можно объяснить, используя представления о строение системы пор и каналов. Чем меньше влагосодержание мембран и, как следствие, размер пор, тем меньше доля электронейтрального раствора за пределами дебаевского слоя – в центре поры, в котором преимущественно происходит неселективный перенос анионов.

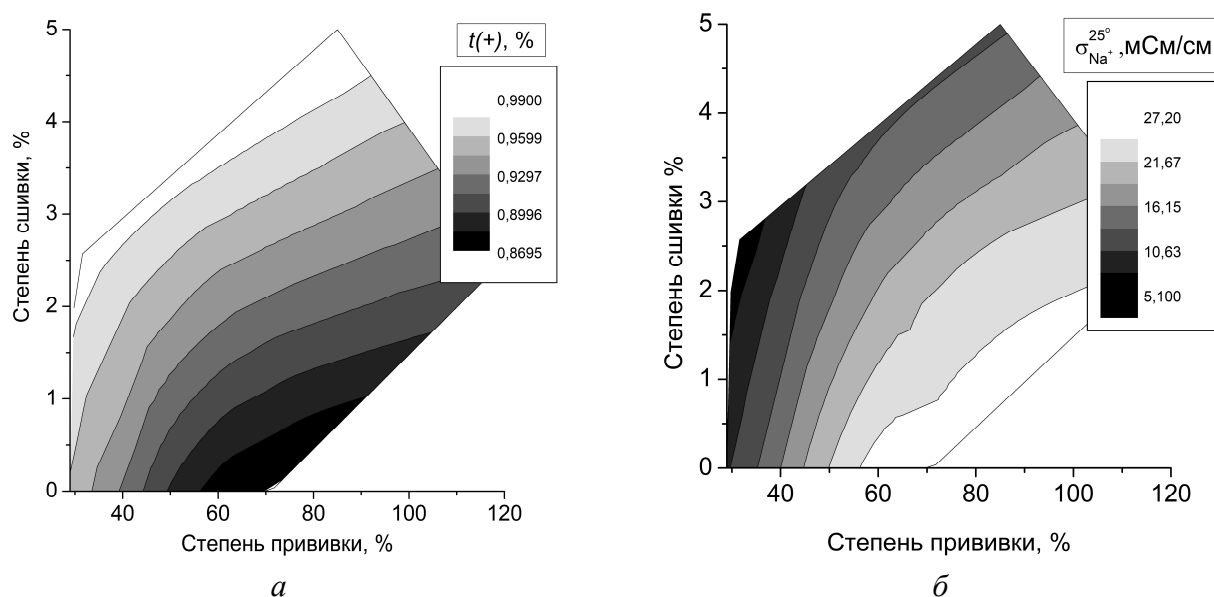


Рисунок 4. Зависимость потенциометрических чисел переноса мембран от степени прививки и степени сшивки в 0.5 М р-ре NaCl (а) и зависимость удельной ионной проводимости исследуемых мембран в Na^+ -форме от степени прививки и степени сшивки (б).

Проводимость мембран зависит от степени прививки и сшивки (Рисунок 4 б). Как известно, проводимость ионного проводника зависит от концентрации носителей заряда и их подвижности. Изменение проводимости мембран связано с изменением обоих этих факторов. При увеличении степени прививки увеличивается ионообменная ёмкость, однако её значение изменяется менее чем вдвое в то время, как удельная проводимость – в 5 раз. Таким образом, для данных мембран значителен вклад подвижности катионов. Увеличение подвижности сопряжено с повышением влагосодержания. Это явление связано с изменением строения системы пор и каналов – с ростом влагосодержания увеличивается размер пор, уменьшаются размеры соединяющих поры каналов, которые лимитируют подвижность катионов.

Сравнение соотношения проводимости/селективности привитых мембран GCM с коммерческими

В общем, селективность и проводимость мембран в определенной мере противопоставлены друг другу. Обычно чем выше ионная проводимость мембран, тем ниже их селективность. Аналогичные зависимости характерны и для других мембранных материалов для мембранной фильтрации и газоразделения. Очевидно, что корректно сравнить эти две характеристики для ионообменных мембран существенно сложнее, поскольку и ионная

проводимость и селективность зависят от влагосодержания мембран (влажности окружающей среды), природы и концентрации контактирующего раствора и даже от условий подготовки исследуемых материалов. Тем не менее, сравнение чисел переноса и величин проводимости для полученных нами мембран позволяет оценить эффективность процессов переноса в них по сравнению с коммерческими плёнками и другими мембранными материалами (Рисунок 5).

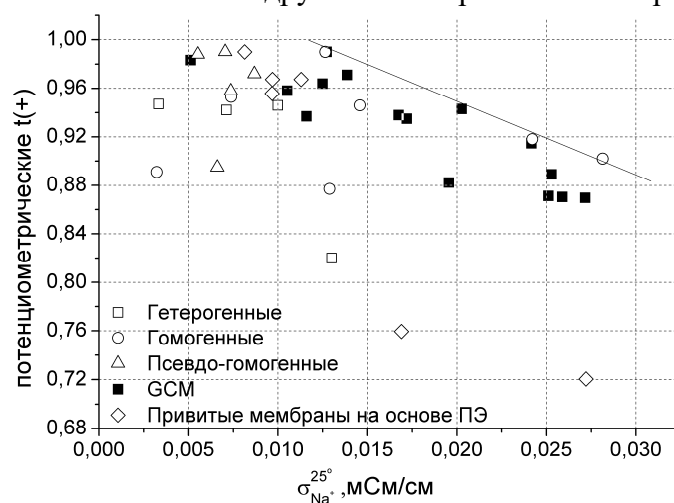


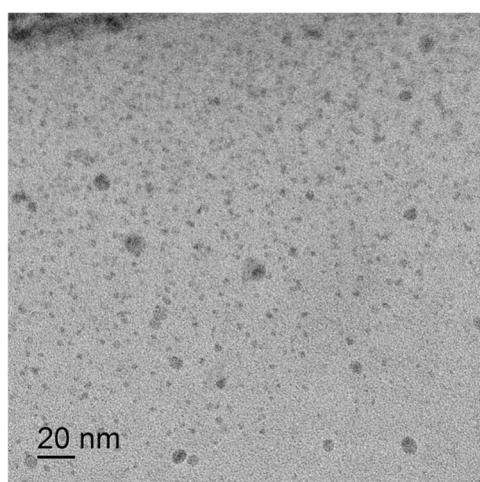
Рисунок 5. Зависимость потенциметрических чисел переноса мембран от их ионной проводимости в Na^+ -форме (0.5M NaCl). На графике представлены параметры описанных в данной работе привитых материалов (GCM) и ряда коммерческих мембран.

Гибридные мембраны на основе привитых катионообменных мембран и оксидов церия, титана, кремния

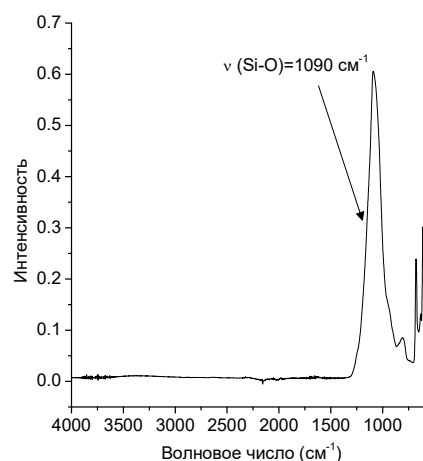
На основе синтезированных привитых катионообменных мембран были получены гибридные материалы с гидратированными аморфными неорганическими оксидами ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 . Акцент был сделан на влияние частиц различной природы на физико-химические свойства (влагосодержание, ионообменная ёмкость) и транспортные характеристики (Na^+ -проводимость, потенциметрические числа переноса) ионообменных материалов. Неорганические частицы были синтезированы методом *in situ*.

Характеризация гибридных мембран

Известно, что при модификации мембран *in situ*, частицы образуются в системе пор и каналов, оказывая влияние на ионный перенос. Образование такой системы подтверждает ПЭМ-фотографии гибридных мембран с оксидом циркония. Размер частиц, диспергированных в полимерной матрице мембраны, составляет 2-5 нм (Рисунок 6 а), что совпадает с характерным размером пор мембраны.



a



б

Рисунок 6. *a* – ПЭМ-изображения мембран, допированных оксидом циркония; *б* – ИК спектр остатка после сжигания мембраны, допированной оксидом кремния.

По данным рентгенофазового анализа остаток после сжигания образцов, допированных гидратированным оксидом циркония, представляет собой моноклинный ZrO_2 . На рентгенограммах остатка после сжигания образцов мембран, допированных оксидом титана присутствуют рефлексы TiO_2 в форме анатаза. Остаток от сжигания мембран, допированных оксидом кремния остаётся аморфным. Формирование оксида кремния в мембранах подтверждается данными ИК-спектроскопии по наличию характеристического валентного колебания Si-O с максимумом при $1000-1100\text{ см}^{-1}$ в остатке после сжигания мембран (Рисунок 6 б).

Свойства гибридных мембран

Известно, что внедрение гидрофильных оксидов в поры мембран типа Nafion® может приводить к увеличению их влагосодержания, что вполне согласуется с результатами измерений для мембран, допированных оксидом кремния (Таблица 2). При внедрении оксидов титана и циркония происходит значительное уменьшение влагосодержания. Кроме того, при допировании мембран оксидом циркония ионообменная ёмкость (ИОЕ) существенно уменьшается, в то время как для образцов, допированных SiO_2 и TiO_2 эти изменения оказываются существенно меньше.

Таблица 2. Значения ионной проводимости и чисел переноса исходной мембраны со степенью прививки полистирола 65% и некоторых гибридных мембран на ее основе с содержанием допанта (8-10 %)

Свойство	Исходная мембрана	Допант		
		ZrO_2	TiO_2	SiO_2
ИОЕ, мг-экв/г	2.1	1.1	1.9	2.1
σ_{Na^+} , мСм $см^{-1}$	25.3	10.1	22.3	31.6
$t(+)$, %	88	95	88	81

Вероятно, причиной изменения ИОЕ является связывание сульфогрупп поверхностью оксидов. Эффективность связывания должна убывать по мере увеличения кислотности соответствующих оксидов в ряду $ZrO_2-TiO_2-SiO_2$ за счет формирования «солевых» мостиков. Подобные процессы протекают при использовании основных оксидов в качестве анионообменных материалов. Внедрение наночастиц оксида циркония в матрицу исследуемых мембран приводит к понижению ионной проводимости и росту селективности (Рисунок 7). Это связано с сужением пор и каналов. Увеличение селективности связано с тем, что при уменьшении

размера пор в большей степени падает объем электронейтрального раствора, локализованного в центрах пор, через который осуществляется неселективный перенос коионов.

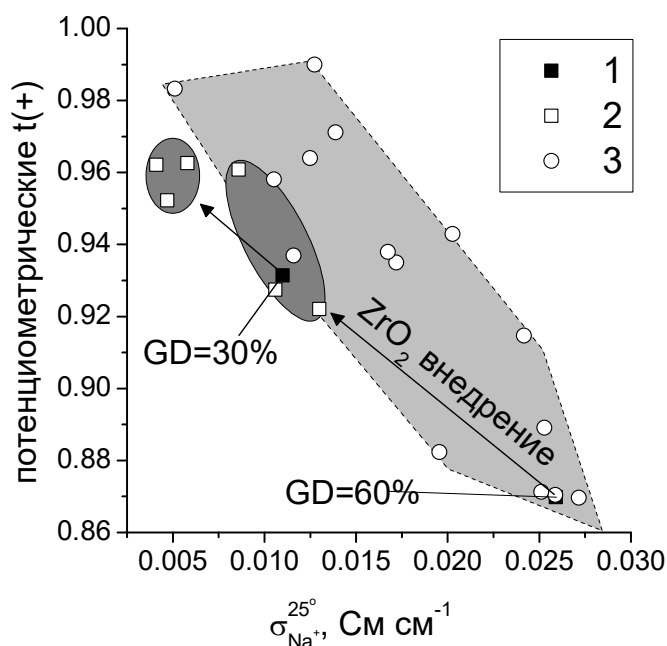


Рисунок 7. Зависимость потенциометрических чисел переноса от ионной проводимости для не модифицированных (1,2) и допированных оксидом циркония мембран (3); 1—исходные недопированные мембраны, 2—гибридные мембраны с оксидом циркония, 3—привитые мембраны с различной СП и СШ, описанные ранее.

Привитые катионообменные на основе полиэтилена и сшитого сульфированного полистирола (МСК)

Помимо катионообменных мембран на основе ПМП был исследован ряд сульфосодержащих катионообменных мембран МСК, полученных в группе проф. В.А. Тверского радиационно-химической прививочной полимеризацией стирола (в том числе с добавлением дивинилбензола) в пленке гамма-облученного полиэтилена. Мембраны МСК характеризовали в протонной форме и сравнивали с коммерческой перфторированной мембраной Nafion® 117. Ионнообменная ёмкость всех исследованных мембран МСК выше, чем Nafion® 117 и увеличивается с ростом степени прививки ПС (Таблица 3). При близких степенях прививки ИОЕ сшитых мембран ниже, чем для несшитых, что может быть связано с блокировкой части полистирола.

Таблица 3. Основные характеристики исследуемых мембран МСК

Образец/ Характеристика	Nafion ® 117	СМХ	МСК-0- 23	МСК- 0-31	МСК- 1.5-27	МСК- 3.5-29	МСК- 3.5-32
Толщина, мкм	230±8	175±6	147±4	165±4	130±5	120±5	134±4
Степень набухания по толщине, %	16	17	26	25	23	22	20
ИОЕ, ммоль/г	0.84	1.78	1.60	1.98	1.73	1.57	1.65
Влагосодержание, RH=95%, %	17.4	29.9	36.3	39.8	25.2	21.4	22.3
n(H ₂ O/-SO ₃ H) при RH=95%, %	13.9	9.3	19.8	18.5	10.8	9.6	9.7
Влагосодержание, RH=32%, %	5.2	-	5.5	6.8	6.5	7.3	7.7
n(H ₂ O/-SO ₃ H) при RH=32%, %	3.6	-	2.0	2.0	2.2	2.8	2.8

Исследование состояния воды в МСК методом ИК-спектроскопии

Колебания протонсодержащих группировок $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ в ИК-спектрах мембран МСК находятся в характерных областях валентных $3700\text{-}2800\text{ см}^{-1}$ и деформационных колебаний $1600\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 8). В высоководных материалах, находящихся в контакте с жидкой водой, доминируют молекулы воды, образующие динамически разупорядоченную льдоподобную сетку водородных связей. При относительной влажности 95% на одну сульфогруппу приходится около 9 молекул воды, из которых лишь 4 образуют ион H_9O_4^+ . В соответствии с этим полоса деформационных колебаний существенно уширяется и может быть описана в виде суммы двух линий с близкой интенсивностью и максимумами при 1640 и 1705 см^{-1} . При дальнейшем понижении влажности последняя полоса, соответствующая гидратам протона, становится доминирующей, и при влажности 20% полоса деформационных колебаний воды вовсе исчезает.

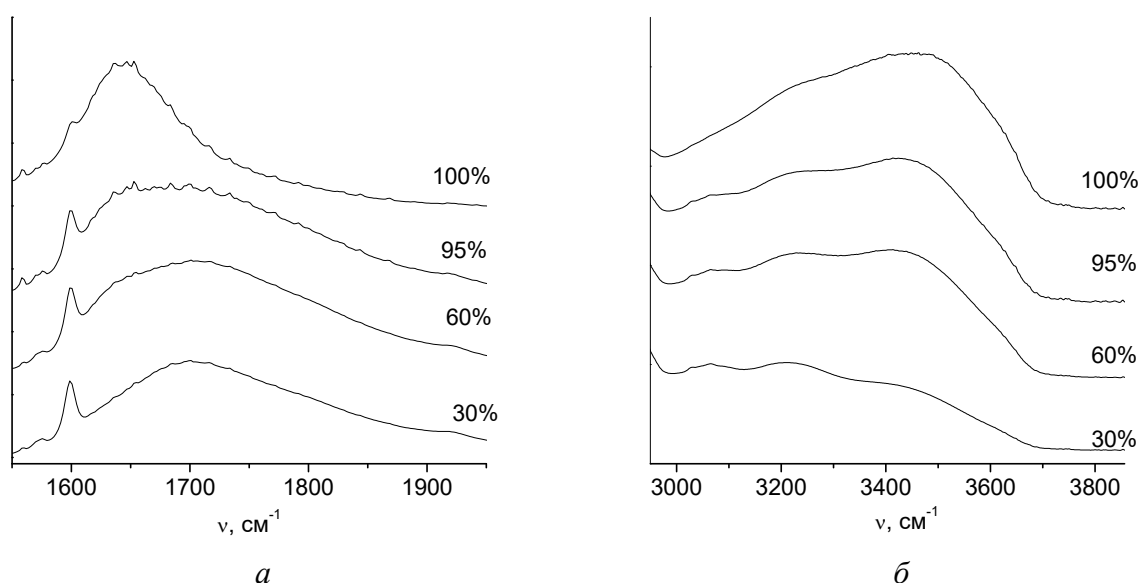


Рисунок 8. ИК спектры мембраны МСК-65, уравновешенной при $\text{RH}=100\%$ (в контакте с водой), 95%. 60% и 20%, в области деформационных (а) и валентных (б) колебаний воды.

Протонная проводимость мембран МСК

Проводимость образцов МСК в протонной форме в контакте с водой, возрастает с увеличением степени прививки ПС и с уменьшением количества сшивающего агента (Рисунок 9 а). Изменение проводимости образцов согласуется с данными по ИОЕ и влагосодержанию мембран. Максимальной проводимостью среди всех исследуемых образцов, как в протонной, так и в натриевой формах обладает мембрана МСК-0-31 и ее значение существенно выше, чем у мембраны $\text{NaFion}^{\text{®}}$ 117. Проводимость всех исследуемых мембран в протонной форме выше, чем в натриевой. Например, для мембраны МСК-0-31 при 25°C и 100%-ной относительной влажности она составляет $8,4 \cdot 10^{-2}$ и $2,7 \cdot 10^{-2}\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$ соответственно. Столь высокая проводимость обусловлена как их значительным влагосодержанием, так и тем, что в отличие от других катионов протоны переносятся по механизму Гротгуса [7].

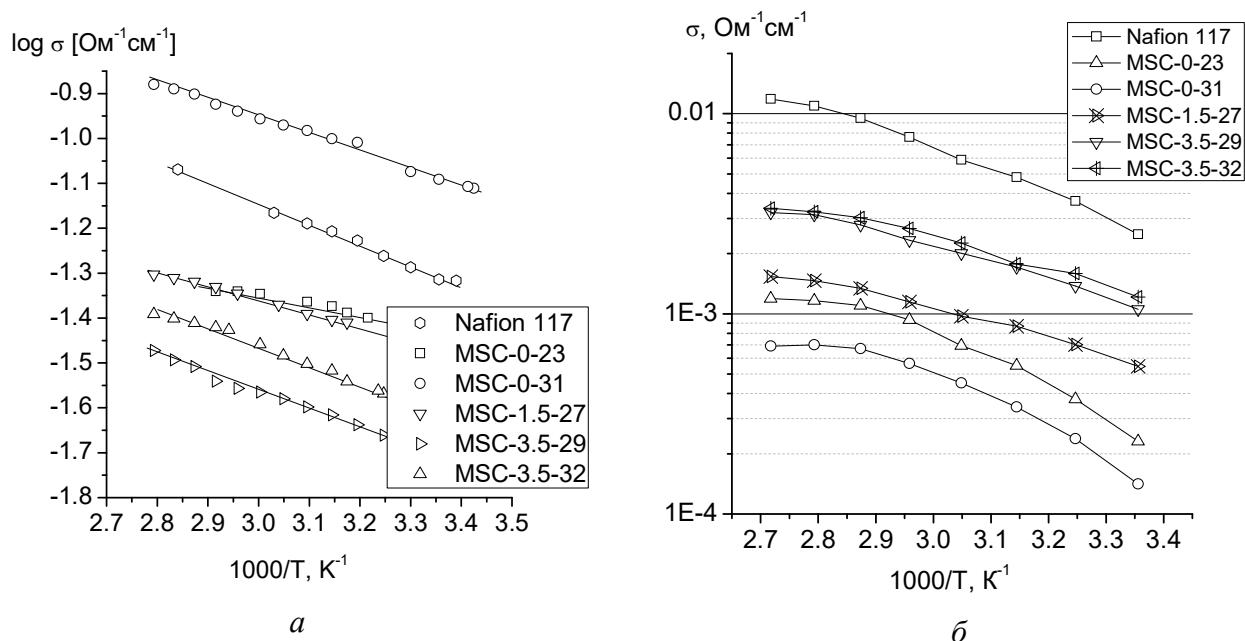


Рисунок 9. Зависимость ионной проводимости мембран МСК и Nafion® 117 в протонной форме от температуры для мембран в контакте с водой (а) и 32% влажности (б).

С уменьшением относительной влажности проводимость мембран в протонной форме сильно понижается (Рисунок 9 б), а значения энергии ее активации возрастают. Следует отметить, что проводимость мембран и их влагосодержание в этом случае повышаются с увеличением количества сшивающего агента.

Селективность мембран МСК

Значения диффузионной проницаемости и чисел переноса катионов для исследуемых мембран представлены в Таблица 4. В отсутствие сшивающего агента селективность мембран МСК сравнительно низка. Числа переноса таких мембран выше, чем для Nafion® 117. С ростом степени прививки ПС величина диффузионной проницаемости несколько повышается, однако числа переноса меняются слабо. При этом селективность переноса и диффузионная проницаемость мембран, содержащих 3.5% сшивающего агента, оказывается сопоставимой с мембраной СМХ, являющейся, пожалуй, лучшей по этому показателю.

Таблица 4. Диффузионная проницаемость через исследуемые мембраны МСК и их потенциометрические числа переноса катионов.

Образец	Nafion® 117	СМХ	МСК-0-23	МСК-0-31	МСК-1.5-27	МСК-3.5-29	МСК-3.5-32
$P \cdot 10^7$ (0.1 НСl), $\text{см}^2/\text{сек}$	2.52	0.82	3.93	6.51	0.86	0.72	0.73
$t(+)$ (в растворе NaCl), %	95.1	99.5	88.0	86.0	97.8	98.4	98.4

Взаимосвязь состояния воды и протонной проводимости в мембранах МСК

Для определения влияния состояния воды на протонную проводимость ионообменных мембран МСК было проведено исследование мембраны МСК-65 методами мембранной кондуктометрии и калориметрии. По данным низкотемпературной калориметрии (-100 до 50°C) для материалов, находящихся в высокогидратированном состоянии, наблюдается эндотермический переход с максимумом при 2°C (Рисунок 10 а). Он обусловлен плавлением молекул воды, находящихся в порах мембраны и удаленных от их стенок, вдоль которых локализована подавляющая часть протонов. Это так называемый электронейтральный раствор, представляющий собой слабосвязанную воду, локализованную вблизи центра пор и практически

не содержащую протонов. Величина этого эндозффекта составляет 99 Дж/г. Исходя из этого, можно оценить количество этой слабосвязанной воды как ~20 молекул на сульфогруппу.

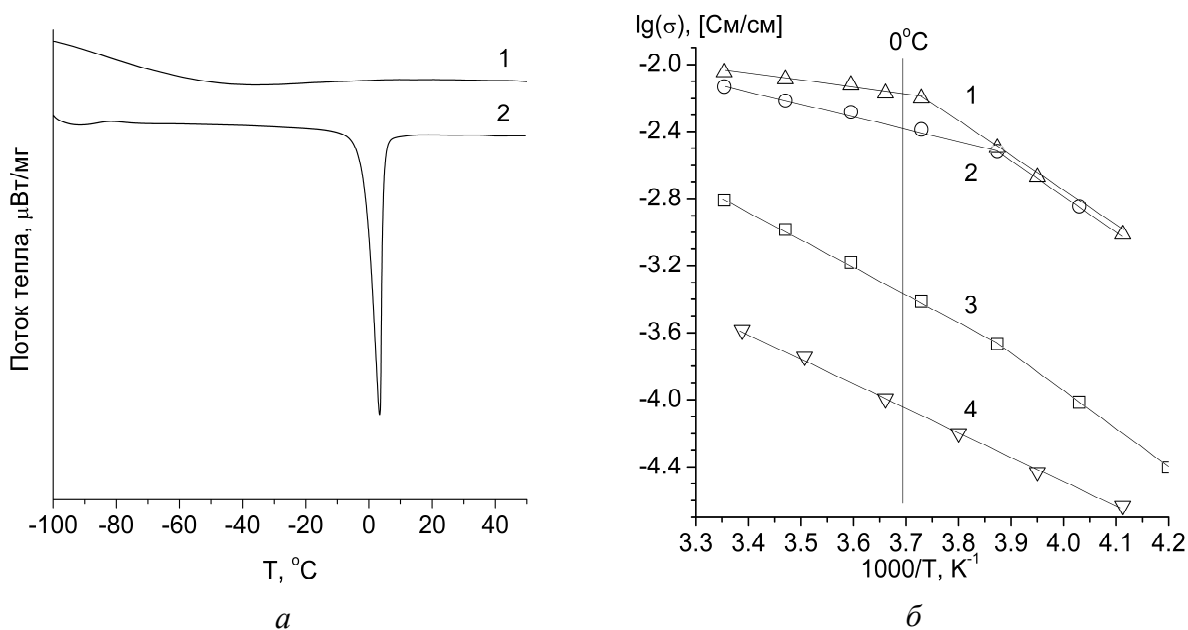


Рисунок 10. *а*–данные калориметрии для мембраны МСК-65, уравновешенной при относительной влажности 100% (1) и 30% (2); *б*–зависимость проводимости МСК-65 от температуры для различных влажностей: 1–100%, 2–95%, 3–75%, 4–60%.

Ионная проводимость мембран характеризует подвижность протонсодержащих группировок в них и напрямую взаимосвязана с состоянием молекул воды, описанным по данным калориметрии и ИК спектроскопии. В связи с этим представляется целесообразным сопоставить приведенные выше данные с температурными зависимостями проводимости вблизи 0°C (Рисунок 10 б). В соответствии с теорией протонной проводимости данный процесс является активационным и ионная проводимость растет с повышением температуры [8]. Однако для высокогидратированного образца данная зависимость, построенная в координатах уравнения Аррениуса, является нелинейной и претерпевает излом при температуре около 0°C . Энергия активации понижается от 41 кДж/моль в низкотемпературной до 7.5 кДж/моль в высокотемпературной области. В соответствии с данными калориметрии это связано с переходом основной части воды в высокоподвижное состояние. Несмотря на то, что по данным ДСК данное превращение соответствует фазовому переходу первого рода, величина проводимости изменяется непрерывно, скачкообразно изменяется лишь энергия ее активации. Вблизи 0°C в мембране, уравновешенной с чистой водой, замерзает практически чистая вода, локализованная в центре поры, не содержащая ионов функциональных групп. Следовательно, число носителей электричества при этом не меняется. В дальнейшем происходит постепенное вымораживание раствора, содержащего носители, что приводит как к изменению их концентрации, так и подвижности, дающих дополнительный вклад в энергию активации проводимости в области низких температур.

Подвижность ионов и воды Li^+ , Na^+ , Cs^+ в мембранах МСК исследованная методами ЯМР

Спектры ЯМР ^1H , ^7Li , ^{23}Na и ^{133}Cs мембран МСК в соответствующих ионных формах представляют собой узкие линии. Спектр ЯМР ^1H мембраны МСК в водородной форме представлен двумя синглетными линиями. Линия с наибольшей интенсивностью принадлежит атомам водорода молекул воды и гидратированным протонами (в кислой ионной форме

мембраны). Низкоинтенсивный сигнал при 2–3 мд, скорее всего, принадлежит подвижным фрагментам полиэтиленовой матрицы.

Молекулы воды в мембранах МСК распределены неравномерно. Затухание спинового эха (диффузионное затухание) ядер ^1H представляет собой сумму трех экспоненциальных компонентов. Компонента с наименьшим коэффициентом диффузии D_1 ($2.4\text{--}4.5$) $\cdot 10^{-13}$ м²/с принадлежит сигналу при 2–3 мд. Можно предположить, что этот сигнал связан с низкой молекулярной массой фрагментов полиэтилена, возникающих при γ -облучении. Коэффициенты диффузии D_2 и D_3 (10^{-10} – 10^{-9} м²/с) типичны для молекул воды (или гидратированного катиона H^+ в кислотно-ионной форме мембраны МСК). Наличие молекул воды с различной трансляционной подвижностью свидетельствует о неоднородности мембраны. Коэффициент диффузии D_3 практически не зависит от типа катиона и составляет $(1.3\text{--}1.7)\cdot 10^{-9}$ м²/с, что близко к коэффициенту диффузии объемной воды ($2.4\cdot 10^{-9}$ м²/с). Эти молекулы воды достаточно далеки от катионов и, вероятно, относятся к так называемому «незаряженному раствору» в широких порах мембраны.

Мы полагаем, что трансляционная подвижность молекул воды находящихся в координационных сферах гидратированных катионов, характеризуется коэффициентом диффузии D_2 . Значение D_2 монотонно уменьшается от Cs к Li, что совпадает с рядом уменьшения кристаллических ионных радиусов и рядом увеличения энергии Гиббса гидратации этих катионов в водных растворах. По всей видимости это связано с тем, что в мембранах МСК противоионы с меньшим ионным радиусом сильнее поляризуют и структурируют молекулы воды в своей гидратной оболочке что и приводит к их меньшей подвижности. Подобное явление хорошо известно для водных растворов электролитов [9].

Диффузионное затухание по ядрам $^7\text{Li}^+$, $^{23}\text{Na}^+$, и $^{133}\text{Cs}^+$ описывается удовлетворительно одной экспонентой. Рассчитанные из данных ЯМР коэффициенты диффузии лития и натрия в мембране МСК при комнатной температуре близки и составляют $5.6\cdot 10^{-10}$ м²/с, для катиона цезия значительно выше и составляет $9.4\cdot 10^{-10}$ м²/с. Величины коэффициентов диффузии в мембранах приблизительно в два раза ниже чем соответствующие значения коэффициентов в бесконечно разбавленных растворах.

Чтобы сравнить данные ЯМР и кондуктометрии, из коэффициентов диффузии, полученных методом ЯМР, были рассчитаны значения ионной проводимости с помощью известного уравнения Нернста-Эйнштейна. Экспериментальные значения ионной проводимости мембран МСК возрастают в последовательности $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$. Следует отметить, что коэффициенты диффузии катионов лития, натрия и цезия в водных растворах изменяются аналогичным образом. Расчетные и экспериментальные кривые проводимости аналогичны. Однако расчетные значения проводимости на один-два порядка больше, чем экспериментальные. Эта разница представляется закономерной. Ионный транспорт в мембранах осуществляется через систему каналов и пор, заполненных молекулами воды и ионогенными группами. Так, например, согласно известной модели Гирке, при высокой влажности размер пор в перфторированных мембранах составляет 4–5 нм. При этом диаметр соединяющих их каналов намного меньше – около 2 нм [10,11]. Предполагается что ионная проводимость ограничена переносом ионов по узким каналам, которые для твердых электролитов образно называют «бутылочным горлышком». Можно предположить, что измеренный методом ЯМР коэффициент диффузии, в первую очередь, связан с высокоподвижными ионами, локализованными в порах, в то время как ионная проводимость характеризует движение ионов через поры и узкие каналы.

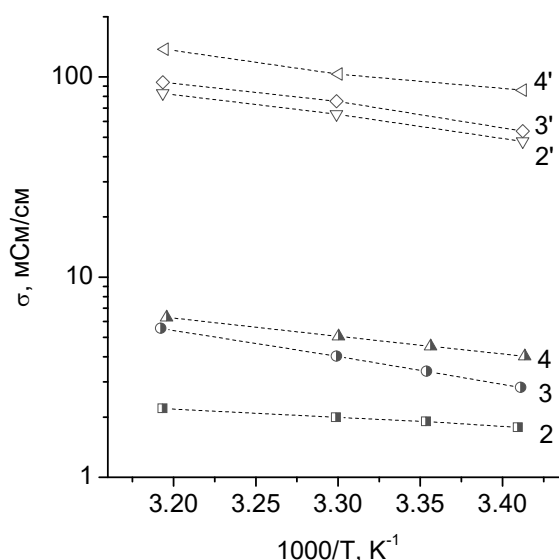


Рисунок 11. Температурные зависимости экспериментальной (2–4) и расчетной (2’–4’) ионной проводимости мембран МСК в Li^+ (2) и (2’), Na^+ (3) и (3’) и Cs^+ (4) и (4’) ионных формах при относительной влажности 95%

Применение привитых мембран на основе УФ-облучённого ПМП и функционализованного ПС в топливном элементе

Для тестирования в топливных элементах были синтезированы два типа катионообменных мембран GCM («GCM-I» и «GCM-II») из сополимеров со степенью прививки/сшивки 112%/2.5%, и 47%/10%, соответственно. Полученные привитые мембраны представляют собой прозрачные, почти бесцветные пленки.

Толщина мембран естественно увеличивается со степенью прививки (Таблица 5). При этом ионообменная емкость мембраны GCM-I в сухом состоянии в полтора раза выше, чем у мембраны GCM-II. В то же время оба значения емкости значительно превышают таковую для мембран Nafion®. Это различие в основном связано с тем, что, в отличие от GCM, мембраны Nafion® перфторированы. Их эквивалентная масса в основном определяется массой атомов фтора, которая намного превышает массу атомов водорода, составляющих GCM.

Таблица 5. ИОЕ и толщина исследуемых мембран.

Мембрана	ИОЕ, ммоль/г	l , мкм (сухой мембраны)
GCM-I	2.9 ± 0.1	69 ± 1
GCM-II	1.91 ± 0.06	54 ± 1
Nafion® 212	0.93 ± 0.03	54 ± 1

Характеристики топливного элемента с мембранами GCM

Согласно данным импедансной спектроскопии МЭБ (Рисунок 12 а), соотношение значений сопротивления мембран согласуется с независимыми измерениями проводимости мембран. Следующие два полукруга можно отнести к сопротивлению границы мембрана/электрод и сопротивлению реакции Фарадея.

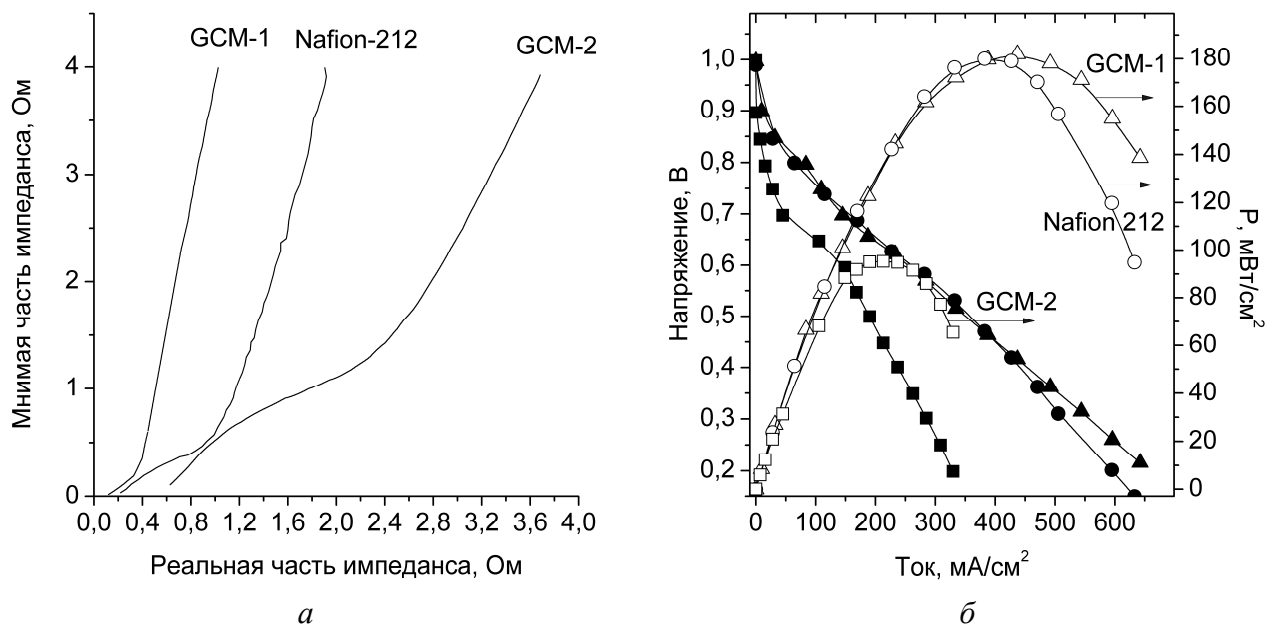


Рисунок 12. *а* – спектры импеданса МЭБ на основе исследуемых мембран при напряжении холостого хода, водородно-воздушная атмосфера, 100% увлажнение, 28°C; *б* – вольт-амперные характеристики и мощность МЭБ на основе исследуемых мембран.

Максимальная мощность МЭБ на основе мембраны GCM-1 оказывается значительно выше, чем у GCM-2 (Рисунок 12). При этом, несмотря на более высокую проводимость и более низкую газопроницаемость, МЭБ на основе GCM-1 имеет небольшое преимущество перед Nafion® 212. Можно только отметить, что его максимальная мощность оказывается немного выше и смещается в область высоких токов. Причина этого, скорее всего, в неоптимальном контакте с каталитическим электродом, в состав которого входит тот же Nafion®. Это дает некоторые преимущества МЭБ на основе Nafion®212 в диапазоне токов 150–350 мА/см², где значительную роль играют поляризационные эффекты на границах раздела. При больших токовых нагрузках доля омических потерь на мембране становится заметной, а проводимость мембраны играет более критическую роль, что приводит к преимуществу МЭБ на основе GCM-1. Таким образом, привитые мембраны имеют близкую эффективность в процессе работы топливного элемента, при том, что их производство значительно дешевле производства перфторированных Nafion® 212.

Выводы

1. Разработаны новые подходы к синтезу и модификации привитых ионпроводящих материалов на основе функционализированного полистирола, привитого методом радиационно-индуцируемой прививочной полимеризации на плёнки из полиметилпентена и полиэтилена, установлен ряд закономерностей «состав – структура – свойство».
2. Разработан новый метод синтеза радиационно-привитого сополимера полиметилпентена и полистирола с УФ-активацией. Изучена кинетика реакции гетерогенной прививки стирола/дивинилбензола на УФ-облучённый полиметилпентен. Показано, что на скорость и максимальную степень прививки влияют: время проведения реакции, доза УФ-облучения ПМП, количество добавленного сшивающего агента, концентрация стирола в реакционной смеси и степень кристалличности исходного полимера.
3. Методом гетерогенного сульфирования получена серия привитых катионообменных мембранных материалов на основе сополимера полиметилпентена и полистирола, имеющих

ионную проводимость и селективность на уровне лучших коммерческих гомогенных мембран. Показано, что чем выше содержание ионпроводящей полимерной фазы и чем ниже степень её сшивки, тем выше удельная ионная проводимость и ниже селективность мембран. Наблюдаемая закономерность преимущественно связана с влиянием состава материала на его влагосодержание и ионообменную ёмкость.

4. Методом синтеза неорганических частиц в системе пор и каналов ионообменного полимера получены гибридные композиты на основе ряда привитых катионообменных материалов и неорганических оксидов кремния, титана, циркония. Показано, что внедрение неорганических оксидов разной природы является эффективным способом контроля влагосодержания, ионной проводимости и селективности ионообменных мембран.
5. Показано, что коэффициенты диффузии ионов Li^+ , Na^+ и Cs^+ в гидратированных катионообменных мембранных материалах на основе полиэтилена и сульфированного полистирола увеличивается в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$, в этом же ряду возрастает трансляционная подвижность воды и уменьшается поляризующая способность катиона. Это говорит о взаимном влиянии состояния воды и подвижности ионов в ион-проводящих полимерных материалах.
6. Проведено сравнительное исследование мембран на основе привитого сульфированного ПС и УФ-облучённого ПМП с Nafion® в мембранно-электродных блоках водородно-воздушных топливных элементов. Показано, что мембранно-электродные блоки на основе мембран GCM не уступают таковым на основе Nafion®. Это свидетельствует о перспективности разработки привитых мембран с более стабильной матрицей для водородной энергетики.

Цитируемая литература:

1. Apel P.Y. et al. Prospects of Membrane Science Development // Membr. Membr. Technol. 2019. Vol. 1, № 2. P. 45–63.
2. Jang J. et al. Developments and future prospects of reverse electrodialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes // Desalination. 2020. Vol. 491. P. 114540.
3. Ji Y., Luo H., Geise G.M. Specific co-ion sorption and diffusion properties influence membrane permselectivity // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 563, № March. P. 492–504.
4. Willson T.R. et al. Radiation-grafted cation-exchange membranes: an initial ex situ feasibility study into their potential use in reverse electrodialysis // Sustain. Energy Fuels. 2019. Vol. 3, № 7. P. 1682–1692.
5. Nasef M.M., Güven O. Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions // Prog. Polym. Sci. 2012. Vol. 37, № 12. P. 1597–1656.
6. Mahmoud Nasef M., Saidi H. Preparation of crosslinked cation exchange membranes by radiation grafting of styrene/divinylbenzene mixtures onto PFA films // J. Memb. Sci. 2003. Vol. 216, № 1–2. P. 27–38.
7. Kreuer K.D. et al. Transport in proton conductors for fuel cell applications: simulation, elementary reactions and phenomenology // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 4637–4678.
8. Kreuer K.-D. et al. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology // Chem. Rev. 2004. Vol. 104, № 10. P. 4637–4678.
9. Hribar B. et al. How Ions Affect the Structure of Water // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124, № 41. P. 12302–12311.
10. Nikonenko V. V., Yaroslavtsev A.B., Pourcelly G. Ion Transfer in and Through Charged Membranes: Structure, Properties, and Theory // Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules. 2012. P. 267–335.
11. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes // J. Memb. Sci. 1983. Vol. 13, № 3. P. 307–326.

Список публикаций, в которых отражены основные научные результаты диссертационной работы

Статьи

1. **Golubenko, D.V.** Proton conductivity and performance in fuel cells of grafted membranes based on polymethylpentene with radiation-grafted crosslinked sulfonated polystyrene / D.V. Golubenko, E.V. Gerasimova, A.B. Yaroslavtsev // *Int. J. Hydrogen Energy.*, 2021. Vol. 46, № 32. P. 16999–17006.
2. Volkov, V.I. Hydration and Diffusion of H⁺, Li⁺, Na⁺, Cs⁺ Ions in Cation-Exchange Membranes Based on Polyethylene- and Sulfonated-Grafted Polystyrene Studied by NMR Technique and Ionic Conductivity Measurements / V.I. Volkov, A.V. Chernyak, **D.V. Golubenko**, V.A. Tverskoy, G.A. Lochin, E.S. Odjigaeva, A.B. Yaroslavtsev // *Membranes (Basel)*. 2020. Vol. 10, № 10. P. 272.
3. **Golubenko, D.V.** Improving the conductivity and permselectivity of ion-exchange membranes by introduction of inorganic oxide nanoparticles: impact of acid–base properties / D.V. Golubenko, R.R. Shaydullin, A.B. Yaroslavtsev // *Colloid Polym. Sci.* 2019. Vol. 297, № 5. P. 741–748.
4. **Golubenko, D.V.** Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpentene and sulfonated polystyrene / D.V. Golubenko, G. Pourcelly, A.B. Yaroslavtsev // *Sep. Purif. Technol.* 2018. Vol. 207. P. 329–335.
5. **Golubenko, D.V.** New approach to the preparation of grafted ion exchange membranes based on UV-oxidized polymer films and sulfonated polystyrene / D.V. Golubenko, A.B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27, № 6. P. 572–573.
6. **Golubenko, D.V.** Influence of the water state on the ionic conductivity of ion-exchange membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene / D.V. Golubenko, E.Y. Safronova, A.B. Ilyin, N.V. Shevlyakova, V.A. Tverskoi, L. Dammak, D. Grande, A.B. Yaroslavtsev // *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 197. P. 192–199.
7. **Golubenko, D.V.** Water state and ionic conductivity of grafted ion exchange membranes based on polyethylene and sulfonated polystyrene / D.V. Golubenko, E.Y. Safronova, A.B. Ilyin, N.V. Shevlyakov, V.A. Tverskoi, G. Pourcelly, A.B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27, № 4. P. 380–381.
8. Safronova, E.Y. New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems / E.Y. Safronova, **D.V. Golubenko**, N.V. Shevlyakova, M.G. D'yakova, V.A. Tverskoi, L. Dammak, D. Grande, A.B. Yaroslavtsev // *J. Memb. Sci.* 2016. Vol. 515. P. 196–203.

Тезисы

1. Ярославцев, А.Б. Мембранные материалы для альтернативной энергетики / А.Б. Ярославцев, И.А. Стенина, **Д.В. Голубенко** // Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2019. Россия, Санкт-Петербург. Т.3., С. 355.
2. Volkov, V. Hydration and ionic transport in ion exchange membranes on NMR data / V. Volkov, A. Chernyak, O. Yarmolenko, V. Tverskoy, **D. Golubenko** // Тезисы докладов Международной Конференции “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”. 2019. Россия, Сочи. С. 356-358.
3. **Голубенко, Д.В.** Гетерогенные ионообменные мембраны с повышенной селективностью / Д.В. Голубенко, А.Б. Ярославцев // Тезисы докладов Международной конференции “Экстракция и мембранные методы в разделении веществ”. 2018. Россия, Москва. С. 9-10.
4. **Голубенко, Д.В.** Привитые ионообменные мембраны на основе полиметилпентена и функционализированного полистирола для электромембранных процессов / Д.В. Голубенко, А.Б. Ярославцев // Тезисы докладов Международной конференции “Экстракция и мембранные методы в разделении веществ”. 2018. Россия, Москва. С. 123-124.

5. **Golubenko D.V.** Synthesis of grafted anion exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenthen and functionalized polystyrene / Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. // Тезисы докладов 14-ой Международной конференции “Fundamental problems of solid state ionics”. Россия, Черноголовка. 2018. С. 296.
6. Yaroslavtsev, A.B. Heterogeneous membranes. Current state and prospects / A.B. Yaroslavtsev, **D.V. Golubenko** // Тезисы докладов 14-ой Международной конференции “Fundamental problems of solid state ionics”. Россия, Черноголовка. 2018. С. 256.
7. **Голубенко, Д.В.** Транспортные свойства привитых катионообменных мембран на основе УФ-окисленного полиметилпентена и сульфированного полистирола / Д.В. Голубенко, Р.Р. Шайдулин, А.Б. Ярославцев // Тезисы докладов VIII Конференции Молодых Учёных по Общей и Неорганической Химии. Россия, Москва. 2018. С. 208-209.
8. Шайдулин, Р.Р. Сшивание полиэлектролита ионообменных мембран неорганическими оксидами / Р.Р. Шайдулин, **Д.В. Голубенко** // Тезисы докладов VIII Конференции Молодых Учёных по Общей и Неорганической Химии. Россия, Москва. 2018. С. 198-199.
9. Shaydullin, R. Ionic cross-linking by zirconium dioxide as a method to impact on the transport properties of ion exchange membranes / R. Shaydullin, **D. Golubenko**, A. Yaroslavtsev // Тезисы докладов Международной Конференции “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”. Россия, Краснодар. 2018. С. 255.
10. **Golubenko, D.** Conductivity and permselectivity of grafted cation exchange membranes based on sulfonated polystyrene and UV-oxidized PolyMethylPenthen (PMP) / D. Golubenko, R. Shaydullin, A. Yaroslavtsev // Тезисы докладов Международной Конференции “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”. Россия, Краснодар. 2018. С. 103.
11. **Golubenko, D.V.** Grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polyaliphatic films / D.V. Golubenko, R.R. Shaydullin, A.B. Yaroslavtsev // Тезисы докладов Международной Конференции “MELPRO”. Чехия, Прага. 2018. С. 50.
12. **Golubenko, D.** Polymethylpentene: the optimum material for ion exchange membranes fabrication by UV post-grafting / D. Golubenko, A. Yaroslavtsev // Тезисы Международной Конференции “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”, Россия, Краснодар. 2017. С. 146-148
13. Yaroslavtsev, A. The relationship between proton containing groups structure, mobility and transport properties of ion-exchange membranes / A. Yaroslavtsev, **D. Golubenko**, A. Plyin, I. Stenina, V. Tverskoy // Тезисы докладов Международной Конференции “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”. Россия, Краснодар. 2017. С. 391-393.
14. Safronova, E. New cation exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems / E. Safronova, **D. Golubenko**, V. Tverskoi, A. Yaroslavtsev // Тезисы докладов Международной Конференции “PERMEA”. Чехия, Прага. 2016. С. 60.
15. **Golubenko, D.V.** New grafted ion-exchange membranes based on polypropylene and sulfonated polystyrene-divinylbenzene / D.V. Golubenko, Yu.A. Karavanova, A.B. Yaroslavtsev // Тезисы докладов Международной Конференции “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”. Россия, Краснодар. 2016. С. 105-106.
16. **Голубенко, Д.В.** Новые катионообменные мембраны на основе сульфированного привитого сополимера полипропилена со сшитым полистиролом / Д.В. Голубенко, Ю.А. Караванова, А.Б. Ярославцев // Тезисы докладов XIII Всероссийской конференции (с международным участием) «МЕМБРАНЫ-2016». Россия, Нижний Новгород. С. 66-68.