

**БЕЗВОДНЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ДИСПЕРГИРОВАНИЕ  $\text{CeO}_2$   
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМО- И ОКИСЛИТЕЛЬНОСТОЙКИХ  
КАТИОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

© 2026 г. О. С. Лёзова<sup>1,\*</sup>, Ю. В. Плоткина<sup>2</sup>, А. М. Николаев<sup>1</sup>, А. Е. Соколов<sup>1</sup>, Г. П. Копица<sup>1,3</sup>, В. Л. Уголков<sup>1</sup>, А. В. Еремин<sup>4,5</sup>, А. Э. Паршина<sup>4</sup>, О. А. Загребельный<sup>1</sup>, О. А. Шилова<sup>1</sup>, А. Г. Иванова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницикова, наб. Макарова, 2, лит. А, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>3</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, 188300 Россия

<sup>4</sup>Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Большой просп. В.О., 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

<sup>5</sup>Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет. Министерства здравоохранения Российской Федерации, ул. Литовская, 2, Санкт-Петербург, 194100 Россия

\*e-mail: [os\\_zar@mail.ru](mailto:os_zar@mail.ru)

Поступила в редакцию 13.01.2026 г.

После доработки 13.02.2026 г.

Принята к публикации 20.02.2026 г.

Жидкофазным методом синтеза в диметилсульфоксиде получены катионпроводящие гибридные мембраны на основе модифицированного фурфуролом, аминосульфоновой кислотой и тетраэтоксисиланом поливинилового спирта, в том числе содержащие предварительно полученные в бензиловом спирте и диспергированные в диметилсульфоксиде с помощью ультразвукового и механического гомогенизаторов наночастицы диоксида церия. Определены условия получения монодисперсного (индекс полидисперсности равен 0.08) коллоидного раствора  $\text{CeO}_2$  с размером частиц 84 нм. Изучен состав, морфология поверхности и физико-химические свойства полученных материалов. Выявлено, что удельная ионная проводимость гибридного мембранного материала уменьшается с  $8.4 \cdot 10^{-2}$  до  $3.1 \cdot 10^{-2}$  См/см при добавлении диоксида церия, тогда как его

окислительная стойкость (химическая стабильность), определяемая с помощью реагента Фентона, имитирующего агрессивные условия работы топливного элемента, увеличивается в 1.5 раза, а также в присутствии оксида металла повышается термостойкость, влагоудерживающая способность, и уменьшается значение степени набухания мембран в воде. Рабочий температурный диапазон полученных катионпроводящих гибридных материалов с диоксидом церия и без него значительно шире такового эталонной мембраны Nafion.

*Ключевые слова:* безводный золь-гель синтез, наночастицы диоксида церия, катионпроводящая гибридная мембрана, поливиниловый спирт, аминсульфоновая кислота, тетраэтоксисилан, твердополимерный топливный элемент

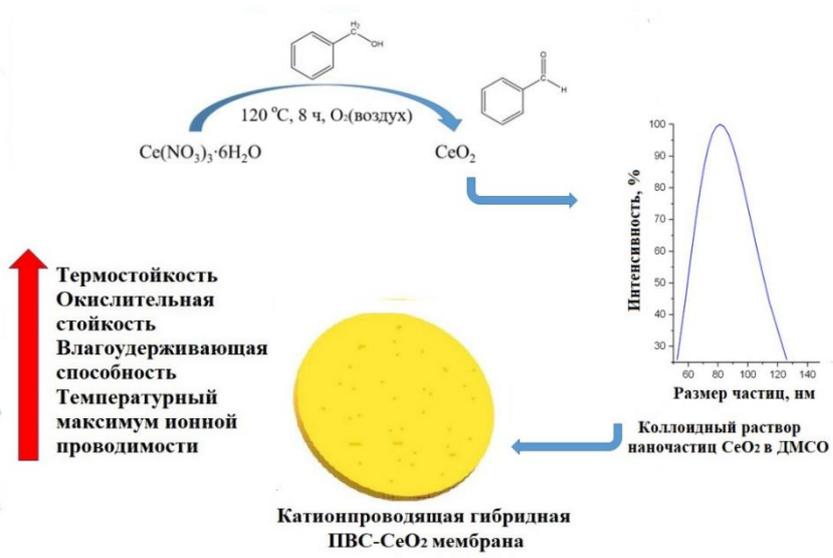
# ANHYDROUS SOL-GEL SYNTHESIS AND DISPERSION OF CeO<sub>2</sub> FOR THE PRODUCTION OF THERMO- AND OXIDATION-RESISTANT CATION-CONDUCTING MEMBRANES BASED ON MODIFIED POLYVINYL ALCOHOL

© 2026 Г. О. S. Lezova<sup>1,\*</sup>, Yu. V. Plotkina<sup>2</sup>, A. M. Nikolaev<sup>1</sup>, A. E. Sokolov<sup>1</sup>, G. P. Kopitsa<sup>1,3</sup>, V. L. Ugolkov<sup>1</sup>, A. V. Eremin<sup>4,5</sup>, A. E. Parshina<sup>4</sup>, O. A. Zagrebelny<sup>1</sup>, O. A. Shilova<sup>1</sup>, A. G. Ivanova<sup>1</sup>

Cation-conducting hybrid membranes based on polyvinyl alcohol modified with furfural, aminosulfonic acid, and tetraethoxysilane were obtained by the liquid-phase synthesis method in dimethyl sulfoxide, including those containing cerium dioxide nanoparticles previously obtained in benzyl alcohol and dispersed in dimethyl sulfoxide using ultrasonic and mechanical homogenizers. The conditions for obtaining a monodisperse (polydispersity index is 0.08) colloidal CeO<sub>2</sub> solution with a particle size of 84 nm have been determined. The composition, surface morphology, and physico-chemical properties of the obtained materials have been studied. It was found that the specific ionic conductivity of the hybrid membrane material decreases from  $8.4 \cdot 10^{-2}$  to  $3.1 \cdot 10^{-2}$  Cm/cm with the addition of cerium dioxide, while its oxidative resistance (chemical stability), determined using the Fenton reagent, simulating the aggressive operating conditions of a fuel cell, increases 1.5 times, as well as in the presence of metal oxide. the temperature resistance and moisture-retaining capacity increase and the degree of swelling of the membranes in the water decreases. The operating temperature range of the obtained cation-conducting hybrid materials with and without cerium dioxide is much wider than that of the Nafion reference membrane.

*Keywords:* anhydrous sol-gel synthesis, cerium dioxide nanoparticles, cation-conducting hybrid membrane, polyvinyl alcohol, aminosulfonic acid, tetraethoxysilane, solid polymer fuel cell

# ГРАФИЧЕСКИЙ АБСТРАКТ (Лёзова О.С.)



## ВВЕДЕНИЕ

Наиболее перспективными и экологически чистыми источниками электрической энергии являются низкотемпературные водородно-воздушные твердополимерные топливные элементы (ВВТПТЭ). Они способны осуществлять прямое преобразование химической энергии в электрическую. Коэффициент полезного действия таких устройств существенно выше, чем двигателей внутреннего сгорания [1].

Катионпроводящая (протонообменная) мембрана является ключевым узлом таких топливных элементов, она должна обладать высокой протонной проводимостью при различной влажности, низкой набухаемостью в воде и газопроницаемостью, высокой термической и окислительной стойкостью и, по возможности, низкой себестоимостью [2].

Широко применяемая в ВВТПТЭ перфторированная сульфокислотная мембрана Nafion<sup>®</sup> обладает достаточной протонной проводимостью ( $10^{-2}$ – $10^{-1}$  См/см) в температурном диапазоне 40–60°C, химической стойкостью и стабильностью электрофизических характеристик. К недостаткам мембраны Nafion<sup>®</sup> относят ее высокую себестоимость, склонность к деструкции при температуре выше 100°C и набухание в условиях избыточной влажности [3].

Работа ТПТЭ при более высоких температурах (80°C и выше) должна способствовать увеличению скорости электродных реакций. Это означает, что ТПТЭ, работающий при таких температурах, будет иметь достаточно высокую производительность, и при этом его габаритные размеры могут быть меньше, чем у ТПТЭ с диапазоном рабочих температур 40–60°C [4].

Известно, что при работе ВВТПТЭ в ряде побочных электрохимических реакций образуются перекись водорода и другие активные формы кислорода (гидроксильные радикалы, супероксидные радикалы). Эти радикалы вызывают окислительную деградацию протонообменных мембран и снижение мощности ТЭ [5].

В настоящее время мировым научным сообществом активно ведется поиск и разработка катионпроводящих мембран, альтернативных мембране Nafion<sup>®</sup>, работающих при более высоких температурах, следующего типа: 1) полимерные, 2) керамические и 3) гибридные (композитные) мембраны. Наиболее интересны из них гибридные мембраны, которые содержат в полимерной матрице неорганические компоненты (оксиды металлов и неметаллов, соли), способствующие повышению температурной и химической (окислительной) устойчивости мембранного материала, а также снижающие его степень набухания в воде [6]. Некоторые оксиды неметаллов и их производные (SiO<sub>2</sub>, продукты гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС)) могут повышать проводимость мембран, в том числе при повышенных температурах и пониженной влажности [7]. Разрабатываются гибридные катионпроводящие мембраны на основе фторированных [8, 9] и нефторированных полимеров, таких как сульфированный полиэфирэфиркетон, сульфированный полиэфирсульфон, полибензимидазол, полиэфирсульфон, полиимид, поливиниловый спирт (ПВС) и др. [10–15].

Способы диспергирования и введения нанодисперсных неорганических наполнителей в полимерные матрицы, их форма, размер и концентрация влияют на целевые свойства композиционного материала [16–18].

Низкая стойкость к окислительной деградации катионпроводящих мембран на основе алифатических и/или ароматических полимеров, не содержащих в своем составе атомы фтора, является одним из основных факторов, ограничивающих их срок службы.

Наночастицы диоксида церия являются наиболее распространенными поглотителями свободных радикалов, образующихся при работе ВВТПТЭ [19]. Ионы церия могут взаимодействовать с активными формами кислорода за счет обратимых окислительно-восстановительных реакций  $\text{Ce}^{3+} + \text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}^{3+} + \cdot\text{OON} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \cdot\text{OON} + \text{H}^+$ ,  $\text{Ce}^{4+} + \cdot\text{OON} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$  [19, 20].

Так, испытания гибридной мембраны Nafion-117<sup>®</sup>, содержащей диоксид церия, на ускоренную окислительную деградацию с использованием реагента Фентона (раствор перекиси водорода и железного катализатора) показали снижение скорости эмиссии фтора (отношение массы выделившихся фторид-ионов к исходной массе мембраны) примерно в 4 раза по сравнению с исходной мембраной Nafion-117<sup>®</sup>, не содержащей в своем составе оксида переходного металла (0.42 против 1.81 мг/г соответственно) [21].

Анализ литературных данных выявил практически отсутствие научных работ, посвященных получению и изучению катионпроводящих гибридных нефторированных полимерных материалов, содержащих CeO<sub>2</sub>.

Ранее нами были получены в диметилсульфоксиде катионпроводящие гибридные мембраны на основе сшитого фурфуролом (ФУР) ПВС, модифицированного аминосульфоновой кислотой (АСК) и ТЭОС [22]. Соотношение функциональных компонентов варьировалось. Полученные мембраны обладали высокими значениями удельной ионной проводимости в температурном диапазоне 80–110°C и приемлемыми значениями степени набухания. Тем не менее, как и все мембраны на основе нефторированных полимеров, в реагенте Фентона они имели низкую устойчивость.

Таким образом, целью настоящей работы являлось разработка новых термо- и окислительно стойких, с низкой степенью набухания в воде гибридных катионпроводящих мембран на основе сшитого ПВС, содержащих предварительно полученные и специальным образом диспергированные наночастицы диоксида церия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Объекты исследования*

Исходные вещества

Для химического синтеза использовались следующие реактивы: церий азотнокислый (III) 6-водный ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ч., ООО «НеваРеактив»); бензиловый спирт, (ч.д.а., АО «ЭКОС-1», CAS № 100-51-6); поливиниловый спирт (ПВС) марки 16/1 высшего сорта (массовая доля ацетатных групп составляла 0.8–2%); аминосульфоновая кислота (АСК, 99%, х.ч., “Sigma Aldrich”); фурфурол (ФУР, 99%, х.ч., “Acros Organics”); *p*-толуолсульфоновая кислота (ч., ООО «РусХим»); тетраэтоксисилан (ТЭОС, ос.ч., АО «ЭКОС-1», CAS № 78-10-4); диметилсульфоксид (ДМСО, 99%, х.ч., ООО «НеваРеактив»).

#### Синтез диоксида церия в бензиловом спирте

Согласно [23] безводный золь-гель синтез диоксида церия проводили в круглодонной колбе, оснащенной обратным холодильником и термометром. Безводным его называют, т. к. используется в качестве среды органический растворитель, несмотря на то, что прекурсором диоксида церия является его кристаллогидрат. 1.08 г  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 10 мл бензинового спирта. Раствор перемешивали при температуре 120°C в течение 8 ч. По окончании синтеза наблюдали образование нерастворимого продукта. Полученную суспензию центрифугировали при 8000 об/мин на центрифуге Hermle (Германия) в течение 5 мин. Затем декантировали бензиловый спирт с растворимыми в нем продуктами реакции и промывали 2–3 раза образовавшийся осадок ДМСО. Для этого к твердому продукту приливали 10 мл ДМСО, взбалтывали до образования суспензии и проводили ее центрифугирование при тех же условиях, а после декантировали растворитель. Промытый осадок сушили на воздухе в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 3 ч.

Синтез наночастиц диоксида церия проводился несколько раз. Количество и концентрацию бензальдегида, образовавшегося в результате химической реакции (рис. 1), определяли согласно модифицированной методике [24]: полученный маточный раствор, содержащий бензальдегид, смешивали с метанольным раствором гидрохлорида гидроксиламина, а затем образовавшуюся в результате реакции нуклеофильного

присоединения гидроксилamina к карбонильной группе альдегида соляную кислоту титровали спиртовым раствором гидроксида натрия.

**Рис. 1.** Схема, иллюстрирующая химическое взаимодействие реагентов в процессе получения наночастиц  $\text{CeO}_2$ .

Выход продукта реакции  $\text{CeO}_2$  составил 70–80 масс. %. Не более 2.7 масс. % бензилового спирта вступило в реакцию.

#### Способы приготовления коллоидных растворов диоксида церия в ДМСО

К навеске  $\text{CeO}_2$  приливали ДМСО и полученную суспензию подвергали механическому (М) и/или ультразвуковому (УЗ) диспергированию (табл. 1). Для это использовались следующие гомогенизаторы: УЗ – диспергатор УЗДН-2Т (рабочая частота излучения 22 кГц), М – гомогенизатор фирмы DAIHAN HG-15A-Set-A (скорость вращения от 2000 до 27000 об/мин, обозначенная на ручке управления от 10 до 100, объем пробы от 1 до 2500 мл).

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

Таблица 1. Условия приготовления коллоидных растворов диоксида церия

Маркировка образцов $\text{CeO}_2$	Масса навески $\text{CeO}_2$ в г/объем ДМСО в мл	Время М в мин (скорость вращения в об/мин)/УЗ в мин
1	0.0116/10	30 (13100)/30
2	0.0106/10	15 (13100)/15
3	0.0108/10	30 (13100)/15
4	0.0116/10	–/30
5	0.0108/10	–/15

6	0.0116/10	15 (10350)/15
7	0.0108/15	30 (10350)/30
8	0.0106/10	30 (13100)/30
9	0.0112/5	15 (18600)/15
10	0.0147/10	15(13100)/15

#### Синтез катионпроводящих мембран с наночастицами CeO<sub>2</sub> и без них

Синтез гибридной мембраны без CeO<sub>2</sub> проводили согласно методике, описанной в работе [22]. Данный состав был выбран на основании предварительных экспериментальных данных, демонстрирующих приемлемое сочетание свойств: наибольшее значение удельной проводимости при минимальной степени набухания. К 10 масс. % раствору ПВС в ДМСО после непрерывного перемешивания в течение 3 ч при 80°C, добавили 0.3 г АСК и продолжили перемешивать в течение 12 ч при 80°C. Затем к этому раствору добавляли 0.3 мл ФУР и 0.009 г катализатора – *n*-толуолсульфоновую кислоту (1 масс. % от массы всего раствора), и перемешивали реакцию смесь в течение 12 ч при 80°C. Далее, остудив реакцию смесь до комнатной температуры, добавляли 0.1 мл ТЭОС и перемешивали в течение 4 ч при той же температуре. Полученный мембранный материал отливали на чашку Петри для дальнейшего его отверждения на воздухе в течение 8 ч при температуре 40°C, а затем в вакууме в течение 24 ч при температуре 30°C. Готовую мембрану маркировали как ПВС/АСК<sub>40%</sub>/ФУР<sub>45%</sub>/ТЭОС<sub>14%</sub> или ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС.

Синтез мембранного материала с наночастицами диоксида церия проходил согласно схеме на рис. 2 с тем же количеством компонентов гибридной мембраны, описанных выше. Для предотвращения гелеобразования коллоидный раствор диоксида церия на основе ДМСО (образец № 2, табл. 3) вводился в реакцию смесь только после всех основных модификаторов. После перемешивания реакционной смеси в течение часа, полученный мембранный материал отливали на чашку Петри для его отверждения на воздухе в течение 8 ч при температуре 40°C, а затем в вакууме в течение 24 ч при температуре 30°C. Готовую

мембрану маркировали как ПВС/АСК<sub>40%</sub>/ФУР<sub>45%</sub>/ТЭОС<sub>14%</sub>/CeO<sub>2</sub> 1% или ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub>. Синтез таких мембранных материалов проводили несколько раз.

**Рис. 2.** Схема синтеза гибридной катионпроводящей мембраны с CeO<sub>2</sub>.

#### *Методы исследования*

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

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) порошкообразного диоксида церия регистрировали на ИК-Фурье спектрометре фирмы ФСМ 2202 (ООО «Инфраспектр») в интервале волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup>.

ИК-спектры готовых гибридных мембран регистрировались на ИК-Фурье спектрометре производства IRAffinity-1S (“Shimadzu”, Япония) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), в интервале волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Предварительная подготовка к анализу поверхности мембран методом ИК-спектроскопии заключалась в высушивании образцов до воздушно-сухого состояния. Исследования образцов мембран и исходных компонентов проводили при комнатной температуре.

Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы, а также по базе данных IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH [25]. Сопоставление интенсивности полос поглощения, а также статистическую обработку данных проводили в программе Origin 2019.

Морфологию поверхности полученных частиц диоксида церия и катионпроводящих мембран определяли с помощью двух сканирующих электронных микроскопов (СЭМ). Съёмка частиц выполнялась на СЭМ TESCAN VEGA 3. На исследуемые образцы напыляли золото (толщина золотого покрытия составляла 100 Å). Ускоряющее напряжение при сканировании – 25 кВ, WD=5–6 мм, интенсивность пучка – 6.00.

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

Спектры дифракционного излучения в интервале углов  $2\theta=10-80^\circ$  со скоростью  $2^\circ/\text{мин}$  были получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3, работающем в режиме отражения (геометрия Брегга–Брентано), длина волны  $\lambda=1.540560 \text{ \AA}$  (излучение  $\text{CuK}\alpha$ )<sup>1</sup>. Визуализация полученных данных осуществлялась при помощи программы WinPlotr, входящей в состав пакета FullProf Suite [26]. Нормализация и первичная обработка выполнялась с помощью программы QualX2 [27].

Удельную площадь поверхности наночастиц  $\text{CeO}_2$  определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Instruments Nova 1000e (США) в диапазоне парциальных давлений  $P/P_0=0\div 0.4$ . Перед измерениями осуществлялась дегазация образца при  $100^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 17 ч.

Размер коллоидных частиц (гидродинамический диаметр) в ДМСО, их  $\zeta$ -потенциал и индекс полидисперсности были получены с помощью прибора NanoBrook 90 Plus Zeta (электрод SR-783, стеклянная кювета BI-SCGO) методами динамического и

---

<sup>1</sup> Исследования проводились с использованием оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия.

электрофоретического рассеяния света. Полученные значения представляют собой средние арифметические значения, рассчитанные на основе 5 или 10 повторных измерений.

Эксперименты синхронного термического анализа выполнялись на установке STA 429 CD (“NETZSCH”, Германия) с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа «ТГ+ДСК» (термогравиметрический анализ+дифференциальная сканирующая калориметрия). При выполнении анализа производилось одновременное определение изменений массы образца в % от величины навески (кривая ТГ, масса около от 3.50 до 4.00 мг) и энтальпии процессов, сопровождающих термические трансформации, в мВ/мг (кривая ДСК). Нагревание образцов проводили со скоростью 20°C/мин в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 см<sup>3</sup>/мин) в интервале от 35 до 800°C. Перед термическим анализом и после него исследуемые образцы мембран фотографировались с помощью микроскопа типа МПБ-2 при 24-кратном увеличении.

Степень набухания полученных гибридных мембран определяли при комнатной температуре в соответствии с методикой [28]. Предварительно взвешенные «сухие» небольшие фрагменты мембраны помещали в бюксы, содержащие дистиллированную воду, и закрывали крышкой. Периодически проводили их взвешивание (через 5, 10, 30 мин, 1 ч, 1, 5 и 10 сут.), для этого фильтровальной бумагой удалили избытки влаги с поверхности мембран. Взвешивание заканчивали при достижении постоянного значения массы.

Расчет степени набухания ( $\Delta S$ ) проводили по формуле (1):

$$\Delta S = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $m_1$  – масса исходной мембраны, г;  $m_2$  – масса набухшей мембраны, г.

Измерение удельной ионной проводимости полученных мембран проводили двухэлектродным методом с помощью импедансметра Z-1500J (“Electrochemical Instruments”, г. Черноголовка, Россия) в интервале температур от 20 до 140°C. Температуру трубчатой печи МА-Г/6Р задавали и контролировали с помощью мультитестора S-Line «890G». Удельную электропроводность рассчитывали по формуле (2):

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S}, \quad (2)$$

где  $l$  – толщина образца, см;  $S$  – площадь поверхности поперечного сечения прижимного электрода, см<sup>2</sup>;  $R$  – объемное сопротивление образца, рассчитанное из данных электрохимического импеданса, Ом.

Взаимосвязь между протонной проводимостью и температурой выражается уравнением Аррениуса:

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

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

Уравнение Аррениуса в логарифмическом виде:

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (4)$$

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

$$E_a = R \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (5)$$

где  $\operatorname{tg} \alpha$  – тангенс угла наклона.

Каждый график аппроксимирован прямой. Наклон аппроксимирующих прямых, умноженный на универсальную газовую постоянную ( $R$ ), дает энергию активации протонной проводимости ( $E_a$ ) в еВ.

Окислительную стойкость определяли с помощью реагента Фентона. Для этого из мембраны вырезали образец размером 1×1 см и взвешивали его массу ( $W_d$ ). Каждый образец выдерживали в реагенте Фентона (раствор содержал 4 ppm (0.0004%) FeSO<sub>4</sub> в 3 масс. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [29] при комнатной температуре в течение 24 ч. После образец вынимали, остаток реагента удаляли фильтровальной бумагой и снова взвешивали массу мембраны ( $W_{d2}$ ).

Окислительную стойкость определяли по величине остаточной массы ( $R_w$ ), используя уравнение (4):

$$R_w = \frac{W_{d2}}{W_d} \cdot 100\%. \quad (4)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Маркус Нидербергер и его коллеги еще в 2000-х гг. систематизировали неводные методы золь-гель синтеза различных кристаллических наноструктур оксидов металлов [30]. В отличие от синтеза в водной среде, который в целом является высокочувствительным к условиям реакции, синтез наночастиц диоксида церия в органической среде (в бензиловом спирте или в других органических растворителях) предлагает надежную синтетическую методологию, позволяющую непосредственно получать кристаллические наночастицы без последующей высокотемпературной обработки [31]. Считается, что органический растворитель играет роль донора кислорода для иона металла и контролирует рост полученных оксидных кристаллов, влияет на форму частиц и, в некоторых случаях, также определяет поведение их сборки. Реакции проводятся при низкой температуре без использования каких-либо поверхностно-активных веществ.

Известно, что при образовании нанокристаллического  $\text{CeO}_2$  его поверхностный атом кислорода покидает кристаллическую решетку и оставляет после себя два электрона, которые и локализуются во внутренней оболочке двух ближайших атомов церия, осуществляя переход из  $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{Ce}^{3+}$  [32]. Ионный радиус  $\text{Ce}^{3+}$  (0.1143 Å) больше ионного радиуса  $\text{Ce}^{4+}$  (0.097 Å), что объясняет расширение кристаллической решетки с уменьшением размеров частиц оксида.

Образование кислородных вакансий в структуре нанокристаллического  $\text{CeO}_{2-x}$  ведет к повышению доли атомов  $\text{Ce}^{3+}$  на поверхности частиц и увеличению кислородной нестехиометрии. Нанокристаллический оксид церия представляют собой структуру

«ядро/оболочка», где ядром является близкий к стехиометричному оксид церия  $\text{CeO}_2$ , а поверхность становится близка по составу к  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , т.е. кислородная нестехиометрия увеличивается от центра к периферии [33, 34]. Такая структурная особенность обуславливает активность наночастиц оксида церия в окислительно-восстановительных процессах. Благодаря такой высокой кислородной нестехиометрии наночастицы способны связывать реакционные кислородсодержащие соединения и радикалы [35].

Выбор прекурсора также влияет на структуру и свойства полученных наночастиц оксида. Например, осаждение из растворов солей Ce (IV) приводит к образованию более стехиометрических наночастиц по сравнению с образцами, синтезированными из солей Ce (III) [36].

Исходя из вышесказанного, выбранный нами метод жидкофазного синтеза диоксида церия в бензиловом спирте из прекурсора  $\text{CeNO}_3$  (III) позволяет получать высокоактивные наночастицы  $\text{CeO}_2$ , эффективно улавливающие в мембранном материале кислородсодержащие радикалы, образующиеся при работе ТПТЭ. Помимо этого, бензиловый спирт и образующийся в результате реакции бензойный альдегид, адсорбируясь на поверхности наночастиц оксида, будут способствовать повышению седиментационной устойчивости коллоидного раствора на основе ДМСО, пригодного для введения в мембранный материал на основе ПВС.

Рентгеновская дифракция использовалась для оценки чистоты и кристалличности свежеприготовленного  $\text{CeO}_2$ . Рентгенофазовый анализ выявил структуру флюорита с параметрами, соответствующими литературным данным [37] по диоксиду церия (пространственная группа  $Fm-3m$ , № 225 согласно Международным Таблицам). На рис. 3 приведен измеренный профиль и указаны положения характерных пиков, визуализированных по выбранной структурной модели при помощи программы VESTA [38]. Значимых дополнительных пиков не выявлено, что подтверждает монофазность полученного состава.

Увеличение ширины рефлексов по сравнению с инструментальными величинами может быть связано с нанодисперсностью порошка  $\text{CeO}_2$ . Размер области когерентного рассеяния наночастиц диоксида в предположении ее изотропного характера был определен по формуле Шеррера [39] при помощи онлайн-калькулятора InstaNANO [40] по пику с наибольшей интенсивностью (111) и составил 9–10 нм.

ИК-спектры порошка диоксида церия (рис. 3б) демонстрируют наличие широкой полосы поглощения при  $3530\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям связанных водородными связями О–Н групп бензилового спирта и воды, в котором получали диоксид церия. Наблюдаются деформационные колебания О–Н, усиленные плоскостными колебаниями С–Н при  $1209\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания С–Н: ароматические –  $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , метиленовые –  $2940\text{--}2860\text{ см}^{-1}$ . На ИК-спектре также наблюдаются менее интенсивные полосы – валентные колебания С–О группы бензилового спирта при  $1023\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания С–С ароматического кольца  $1520, 1416\text{ см}^{-1}$  [41]. Внеплоскостные колебания ароматических С–Н при  $745\text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания С–С ароматического кольца –  $707\text{ см}^{-1}$ . Низкоинтенсивная полоса поглощения в области  $1690\text{ см}^{-1}$ , вероятно, соответствует колебанию карбонильной группы бензальдегида, адсорбированного на поверхности оксида. А полосы при  $1590$  и  $1700\text{ см}^{-1}$  – колебанию связи бензольного кольца альдегида [42]. Полоса поглощения в области  $450\text{--}550\text{ см}^{-1}$  соответствует валентному колебанию связи Се–О [43]. Ряд полос поглощения могут соответствовать колебанию связей ДМСО: при  $1064\text{ см}^{-1}$  колебанию связи S=O, а в области  $1470\text{--}1420$  и  $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$  колебанию связи С–Н [44]. Полоса поглощения при  $2363\text{ см}^{-1}$ , вероятно, соответствует сорбированному атмосферному  $\text{CO}_2$  [45].

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

**Рис. 3.** (а) ИК-спектр наночастиц диоксида церия; (б) экспериментальная дифрактограмма диоксида церия и штрих-диаграмма  $\text{CeO}_2$ , визуализированная по литературным данным; (в) СЭМ-изображения полученного порошка диоксида церия, снятые при разном увеличении, бар-линии 2 мкм – 1, 500 нм – 2, 200 нм – 3; (г) распределение пор по размерам  $dV(d)$ , полученное в рамках модели БДХ. На вставке – изотерма адсорбции азота для наночастиц диоксида церия.

Распределение пор диоксида церия (рис. 3г), полученное в рамках модели Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ) из изотермы адсорбции в диапазоне парциальных давлений азота  $P/P_0=0\div 0.4$ , представлено по размерам  $dV(d)$  (вставка на рис. 3г). Из рисунка видно, что исследуемый порошок  $\text{CeO}_2$  является микропористым ( $d < 2$  нм), что согласуется с видом изотермы адсорбции, которая относится к типу I (изотерма Лэнгмюра) по классификации ИЮПАК и присуща, в основном, микропористым образцам. Исходя из этого, оценка удельной площади поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) наночастиц  $\text{CeO}_2$  проводилась с использованием модели Ленгмюра, которая составила  $S_{\text{уд}} \approx 34$  м<sup>2</sup>/г.

Полученный микропористый порошок диоксида церия диспергировали в ДМСО при различных условиях (табл. 1). Размер коллоидных частиц, их  $\zeta$ -потенциал и тип дисперсности представлен в табл. 2.

Таблица 2. Параметры коллоидных растворов наночастиц  $\text{CeO}_2$  в ДМСО

Маркировка	Размер частиц, $D$ , нм	$\zeta$ -потенциал, мВ	Индекс полидисперсности (ИП)*	Время М в мин (скорость вращения в об/мин)/УЗ в мин
1	211	7	0.28	30 (13100)/30
2	84	46	0.08	15 (13100)/15
3	153	30	0.27	30 (13100)/15
4	224	16	0.33	-/30

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

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

Как видно из табл. 2 значения  $\zeta$ -потенциала коллоидных растворов  $\text{CeO}_2$  № 2, 3 и 9 составили  $46 \pm 3$ ,  $30 \pm 3$  и  $36 \pm 3$  мВ соответственно, что указывает на их высокую агрегативную устойчивость. Среди них наименьшую величину гидродинамического диаметра коллоидных частиц (84 нм) и высокую монодисперсность (ИП 0.08) (рис. 4) имел раствор № 2, полученный с помощью М (в течение 15 мин, при скорости  $\sim 13100$  об/мин) и УЗ (в течение 15 мин) диспергирования.

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

**Рис. 4.** Распределение наночастиц  $\text{CeO}_2$  в ДМСО по размерам: зависимость интенсивности рассеяния от размера частиц коллоидных растворов № 2 (а) и № 10 (б) (каждый образец измерялся 5 раз, интервал между измерениями составлял 3 сек); логнормальное распределение частиц  $\text{CeO}_2$  в ДМСО (в) по интенсивности рассеяния в № 2 (1) и в № 10 (2), (г) по количеству частиц в № 2 (1) и в № 10 (2).

В ходе предшествующих исследований нами были проанализированы ИК-спектры гибридных мембран состава ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС [46]. Согласно данным, представленным на рис. 5, ИК-спектры гибридных мембран составов ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС и ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/ $\text{CeO}_2$  практически идентичны друг другу,

вероятно, потому что введенный в мембранный материал 1 масс. %  $\text{CeO}_2$  практически не влияет на положение максимумов характеристических полос поглощения.

**Рис. 5.** ИК-спектр с приставкой НПВО наночастиц диоксида церия и гибридных катионпроводящих мембран:  $\text{ПВС}/\text{АСК}_{30\%}/\text{ФУР}_{48\%}/\text{ТЭОС}_{7\%}$  и  $\text{ПВС}/\text{АСК}_{30\%}/\text{ФУР}_{48\%}/\text{ТЭОС}_{7\%}/\text{CeO}_2$ .

В области  $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  определяются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связанной гидроксильной группы  $\text{O--H}$ . За колебания в области  $2500\text{--}2900\text{ см}^{-1}$  отвечают валентные колебания связей  $\text{C--H}$  основной цепи полимера. Деформационные колебания группы  $\text{--CH}_2\text{--}$  наблюдаются около  $1410\text{ см}^{-1}$  – ножничные колебания, и в области  $770\text{--}890\text{ см}^{-1}$  – маятниковые [44]. Полоса поглощения при  $1725\text{ см}^{-1}$ , вероятно, представляет остаточные повторяющиеся звенья винилацетата ( $\text{--CO--O--}$ ) [47].

Характеристические полосы поглощения ФУР, присоединенного к полимерной цепи, наблюдается в области  $3000\text{--}3200$  и  $1510\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания  $\text{C=C}$  группы фуранового кольца, а также при  $720\text{ см}^{-1}$  внеплоскостные деформационные  $\text{C--H}$  колебания фуранового кольца; около  $1050\text{--}1150\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания  $\text{--O--C--O--}$  ацетальной группы, образующейся в результате реакции ацетализации [48].

Аминосulfоновая кислота в ДМСО частично преобразуется в сульфат аммония [49], а также напрямую вступает в реакцию с ПВС с образованием сульфатных групп, а также катионов аммония. Характеристические полосы поглощения колебания связей производных АСК определяются колебанием связи  $\text{S=O}$  сульфатной группы ( $\text{--O--SO}_3\text{--}$ ) в области  $900\text{--}1140$  и  $1411\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  и  $\text{C}_{\text{углеродный скелет--O--SO}_3\text{--}}$  в области  $1100\text{--}1140\text{ см}^{-1}$  [50]. Полосы поглощения в области  $1390$  и  $3300\text{--}3030\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии  $\text{NH}_4^+$  группы [50]. Полоса при  $\sim 580\text{ см}^{-1}$ , вероятно, соответствует колебаниям  $\text{S--N}$  связи АСК или ее производному, не вступивших во взаимодействия с  $\text{OH}$  группами ПВС.

ТЭОС, вероятно, гидролизуются с образованием силанолов под действием молекул воды, являющихся продуктом реакции взаимодействия ПВС с ФУР [51]. Силанолы, скорее всего, взаимодействуют друг с другом, а также со свободными ОН-группами ПВС с образованием взаимопроникающей полимерной сетки ПВС–силоксан. Полоса поглощения, соответствующая растяжению силоксановой связи Si–O–Si, частично накладывается на полосу поглощения колебания сульфатной группы и наблюдаются на ИК-спектре как широкая и интенсивная полоса в области 1100–1000 см<sup>-1</sup> [52]. Полоса поглощения в области ~1090 см<sup>-1</sup> (колебание связи Si–O–R), вероятно, указывает на образование ковалентной связи между органическими и неорганическими компонентами гибридной мембраны.

Морфология поверхности синтезированных мембран и их поперечных сколов состава изучена с помощью СЭМ и ЭДС и представлена на рис. 6а–6в. Толщина скола мембраны без оксида составляет более 120 мкм, а с оксидом ~40 мкм. Сколы гибридных катионпроводящих мембран при увеличении в ~100 тыс. раз имеют достаточно плотную и однородную структуру, рис. 6а (1, 3). При еще большем увеличении видно, что мембрана с диоксидом церия более структурирована и имеет меньше неровностей, «полостей» и «выпуклостей», чем мембрана без него, рис. 6а (2, 4).

Данные ЭДС с элементным картированием (рис. 6б и 6в) поверхности гибридных мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС с диоксидом церия и без него подтверждают наличие таких элементов, как С, О, S, Si и Се. Перечисленные элементы, кроме Се, равномерно распределены по поверхности мембран.

Вероятно, наночастицы СеО<sub>2</sub> неравномерно распределены и в полимерной матрице ПВС. Скорее всего, для более равномерного их распределения в объеме мембранного материала и на поверхности необходимо вводить коллоидный раствор СеО<sub>2</sub> в реакционную смесь капельно с помощью делительной воронки.

**Рис. 6.** (а) Изображение СЭМ гибридных мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС (1, 2) и ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/СеО<sub>2</sub> (3, 4) при различном увеличении, бар-линия 10 мкм – 1, 3 и

200 нм – 2, 4; изображения СЭМ (бар-линия 25 мкм) и картирование энергодисперсионной спектроскопии в выделенных областях сканирования гибридных мембран: (б)

ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС и (в) ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/ $\text{CeO}_2$ .

Термограммы комплексного термического анализа гибридных мембран представлены на рис. 7а–7в. На кривых ТГ и ДТГ двух гибридных мембран видно наличие пяти ступеней потерь массы и трех участков монотонных потерь массы без ощутимых тепловых эффектов. Все участки на кривых комплексного термического анализа гибридных мембран достаточно тождественны.

Первая ступень кривой ДСК до  $80^\circ\text{C}$  характеризуется слабым эндо-эффектом, вероятно, соответствующим удалению абсорбированной воды из воздуха и молекул воды, образующихся при сшивании цепей ПВС. При этом гибридная мембрана без наночастиц  $\text{CeO}_2$  теряет немного больше воды, чем мембрана с  $\text{CeO}_2$ : 4.69% против 0.92%.

По кривым ДСК (рис. 7в) можно определить температуру стеклования ( $T_g$ ) модифицированного ПВС – эндо-эффект в температурных интервалах  $100\text{--}112^\circ\text{C}$  (мембрана  $\text{CeO}_2$ ) и в  $100\text{--}115^\circ\text{C}$  (мембрана без оксида). Полученные данные соответствуют литературным [48].

Вторая ступень ДСК кривой до  $200^\circ\text{C}$  показывает наличие экзотермического эффекта с максимумом при  $190^\circ\text{C}$  для гибридной мембраны с  $\text{CeO}_2$  и  $184^\circ\text{C}$  без него, потеря массы на этом участке равна 25.95 и 28.24% соответственно. Образование этой ступени, вероятно, обусловлено началом разложения остаточного органического растворителя в мембранах – ДМСО.

Ровный участок до  $250^\circ\text{C}$  соответствует потерям массы мембранных материалов: с  $\text{CeO}_2$ , равный 11.23%, и без  $\text{CeO}_2$  – 9.01%. На участке от 250 до  $310^\circ\text{C}$  (третья ступень) наблюдается заметный экзотермический эффект с максимумом  $299^\circ\text{C}$  для гибридной мембраны с  $\text{CeO}_2$  и  $296^\circ\text{C}$  без  $\text{CeO}_2$ , потеря массы которых составила 14.21 и 15.39%

соответственно. Эти потери объясняются началом процесса десульфатирования мембран [48].

Дальнейшее десульфатирование мембранного материала происходит в диапазоне температур от 310 до 370°C (четвертая ступень) с максимумом при 352°C и потерей массы 7.82% для мембраны с CeO<sub>2</sub> и максимум при 346°C и потерей массы 8.24% для мембраны без оксида.

В интервале температур от 370 до 460°C на кривой ДСК наблюдается практически ровный участок со слабым отклонением в сторону экзотермии, потеря массы составила 1.82 и 3.47% для мембран с и без CeO<sub>2</sub>.

**Рис. 7.** Кривые ТГ, ДСК, ДТГ и ДДСК, полученные при термообработке мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС (а) и ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub> (б) в интервале температур от 30 до 800°C и (в) от 30 до 350°C (где ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС – зеленые, ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub> – красные кривые) со скоростью нагрева 20°C/мин в потоке воздуха 75 мл/мин; (г) микрофотографии мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС и ПВС/АСК/ФУР/CeO<sub>2</sub> до (1, 3) и после (2, 4) термообработки до 800°C, при 24-кратном увеличении.

При температурах от 460 до 650°C (пятая ступень) наблюдается высокоэнергетический экзотермический эффект с максимумом при 594°C и потерей массы, равной 29.78%, для мембраны с CeO<sub>2</sub> и с максимумом при 601°C и потерей массы 26.69% для мембраны без CeO<sub>2</sub>. Это объясняется деструкцией полимерной цепи ПВС. Интересно то, что процесс разложения ПВС у мембраны ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub> начинается на ~7°C раньше и происходят более интенсивно, чем у мембраны ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС. Вероятно, диоксид церия при достижении определенных температур в мембранном

материале начинает действовать как катализатор, ускоряя процесс разложения органической составляющей [53].

На последнем отрезке кривой ДСК от 650 до 800°C наблюдается ровный участок со слабым отклонением в сторону экзотермии, что связано с завершением процессов деструкции органического материала мембран. На кривой ТГ этим процессам соответствует участок монотонных потерь 1.78% для мембраны с  $\text{CeO}_2$  и 2.08% для мембраны без  $\text{CeO}_2$ .

Несмотря на то, что диоксид церия при достижении температур в мембранном материале выше 400°C начинает работать как катализатор, ускоряя разложение органических веществ, общая потеря массы мембраны ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/ $\text{CeO}_2$  < ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС (93.54% < 97.81% соответственно). Диоксид церия способствует повышению влагоудержания и термической стабильности мембранного материала.

На рис. 7г представлены снимки мембран до и после термообработки, исходная мембрана ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС была черного цвета и однородная (1). После термического воздействия (2) мембрана стала светло-бежевой, а на ее поверхности появились микротрещины, при этом длина уменьшилась с 3.57 до 1.90 мм, что составляет 46.78% усадки. Гибридная мембрана ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/ $\text{CeO}_2$  до термического воздействия была черной, с небольшими включениями (3). После термического воздействия (4) мембрана стала темно-желтой с белыми частичками, размером до 0.10 мм. При этом ее длина уменьшилась с 3.80 до 2.40 мм, что составляет 36.84% усадки.

Степень набухания полученных гибридных мембран была определена после 24 ч и 10 сут. выдержки в дистиллированной воде при комнатной температуре (рис. 8а). Гибридная мембрана, допированная наночастицами оксида, обладает меньшей степенью набухания в воде (70%), чем мембрана без наночастиц (80%). Однако перфторированная мембрана Nafion-115 имеет наименьшую степень набухания (20%) среди исследуемых мембран. Вероятно, снижение степени набухания мембраны ПВС/АСК/ФУР/ $\text{CeO}_2$  происходит

благодаря наличию в ее составе оксидных наночастиц, которые согласно данным термического анализа способны удерживать воду.

Была определена потеря массы мембран в процентах, исследуемых после 24 ч воздействия на них реагента Фентона при комнатной температуре, результаты приведены на рис. 8б. Наибольшая потеря массы наблюдается у мембраны ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС без  $\text{CeO}_2$  – 67%, тогда как у мембраны, содержащей наночастицы  $\text{CeO}_2$  потеря массы составила всего 45%. Авторы [23], где описана методика безводного синтеза диоксида церия, которую мы применили в своей работе, исследовав полученный оксидный порошок с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показали, что он имеет высокую концентрацию  $\text{Ce}^{3+}$  на своей поверхности и, следовательно, большое количество кислородных вакансий. Скорее всего, благодаря такой высокой кислородной нестехиометрии наночастиц оксида и повышается окислительная стойкость гибридных мембран с  $\text{CeO}_2$ .

Полученный гибридный мембранный материал на основе модифицированного ПВС зачастую превосходит аналогов по значениям степени набухания в воде и окислительной стойкости под действием реагента Фентона. Так, степень набухания в воде различных мембран на основе ПВС варьируется от 50 до 400% в зависимости от модификатора и времени нахождения в воде [54]. Согласно работе [29] для мембраны на основе ПВС, модифицированной сульфосукциновой кислотой и наночастицами  $\text{SiO}_2$ , потеря массы составила более 40% по истечении 120 мин выдержки в реагенте Фентона.

Полученные значения удельной ионной проводимости гибридных мембран и мембраны Nafion-115 приведены на рис. 8в. Температурный диапазон ионной проводимости гибридных мембран значительно шире, чем мембраны Nafion-115, и составляет  $20 \div 140^\circ\text{C}$  против  $20 \div 80^\circ\text{C}$ . Наибольшие значения удельной проводимости среди увлажненных мембран имела гибридная мембрана ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС  $8.4 \cdot 10^{-2}$  См/см при температуре  $90^\circ\text{C}$ . Введение наночастиц диоксида церия снижает значения максимума

ионной проводимости гибридной мембраны ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub> до  $3.1 \cdot 10^{-2}$  См/см, при этом ее температурный максимум смещается в сторону больших температур и составляет 100°C. По сравнению с полученными данными максимум ионной проводимости увлажненной мембраны Nafion-115 составил  $1.41 \cdot 10^{-2}$  См/см при 40°C.

Зависимость логарифма ионной проводимости гибридных катионпроводящих мембран на основе ПВС от обратной температуры представлена на рис. 8г. Данная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса [55]. Для гибридных мембран энергия активации проводимости отличалась и составила  $0.076 \pm 0.004$  (с оксидом) и  $0.05 \pm 0.004$  эВ (без оксида) (табл. 3). Выше 120°C наблюдалась увеличение энергии активации проводимости. Для мембраны Nafion-115 энергия активации составляет 0.08 эВ и увеличивается при температуре выше 50°C [56].

Таблица 3. Рассчитанные значения энергии активации для мембран Nafion-115 и полученных гибридных мембран: ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС и ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub>

Образец	Nafion-115	ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС	ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO <sub>2</sub>
Энергия активации			
КДж/моль	7.84	4.82	7.27
эВ	0.081	0.05	0.076

Снижение энергии активации протонного переноса у гибридной мембраны, не содержащей CeO<sub>2</sub>, в 1.5 раза по сравнению с Nafion, вероятно, связано с определенным соотношением функциональных компонентов мембраны и наличием силоксановой компоненты. Диоксид церия способствует повышению энергии активации проводимости гибридного материала так, что она становится практически равной таковой мембраны Nafion. Скорее всего, наночастицы CeO<sub>2</sub> связывают часть функциональных групп, отвечающих за проводимость гибридной мембраны, замещая катионы и, тем самым, понижая концентрацию носителей [57].

**Рис. 8.** (а) Степень набухания гибридных мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС и ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub> после 24 ч и 10 сут. выдержки в воде; (б) массовый процент потери мембранного материала после 24 ч выдержки в реагенте Фентона; (в) зависимость удельной ионной проводимости катионпроводящих мембран от температуры: ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС (1), ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub> (2) и Nafion-115; (г) зависимость логарифма ионной проводимости от обратной температуры мембраны Nafion-115 и полученных гибридных мембран: ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС (1), ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub> (2) и Nafion-115 (3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом безводного синтеза в бензиловом спирте были получены наночастицы CeO<sub>2</sub> с размером области когерентного рассеяния 9–10 нм. Выбранный метод синтеза позволяет получить кристаллические наночастицы без последующей высокотемпературной обработки. Данные рентгенофазового анализа подтверждают образование структуры флюорита диоксида церия. Полученный микропористый оксидный порошок был диспергирован в ДМСО с помощью механического и ультразвукового гомогенизаторов с варьированием длительности воздействия и скорости вращения механического диспергатора. Выбор растворителя определялся синтезом мембранного материала в ДМСО.

Выявлено, что коллоидные свойства полученных дисперсий зависят от условий диспергирования. Наименьшую величину гидродинамического диаметра коллоидных частиц (84 нм) и высокую монодисперность (индекс полидисперсности 0.08), имел раствор, полученный с помощью механического (в течение 15 мин, при скорости ~13100 об/мин) и ультразвукового (в течение 15 мин) диспергирования. Такой коллоидный раствор был выбран для введения в мембранный материал из расчета 1 масс. % CeO<sub>2</sub> на общую массу

компонентов реакционной смеси, содержащей ПВС, модифицированный ФУР, АСК и ТЭОС.

Установлено, что ИК-спектры гибридных мембран составов ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС и ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/ $\text{CeO}_2$  практически идентичны друг другу, вероятно, потому что введенный в мембранный материал 1 масс. %  $\text{CeO}_2$  практически не влияет на положение максимумов характеристических полос поглощения. Данные ЭДС с элементным картированием поверхности гибридных мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/ $\text{CeO}_2$  подтверждают наличие Се. Комплексный термический анализ, а также различные методы испытания гибридных материалов показали, что диоксид церия способствует повышению влагоудержания, термической стабильности и окислительной стойкости мембран, и уменьшению их степени набухания в воде.

Выявлено, что температурный диапазон ионной проводимости гибридных мембран значительно шире, чем мембраны Nafion-115 и составляет 20–140°C против 20–80°C. Введение наночастиц оксида снижает значение максимума ионной проводимости (и повышает энергию активации проводимости) гибридной мембраны с  $8.4 \cdot 10^{-2}$  до  $3.1 \cdot 10^{-2}$  См/см, при этом ее температурный максимум смещается в сторону больших температур и составляет 100°C.

По результатам проведенного исследования полученные гибридные катионпроводящие гибридные мембраны ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/ $\text{CeO}_2$  перспективны для применения в ВВТПТЭ.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 1024030700041-2-1.4.3 «Физико-химические основы неорганического синтеза микро- и наноструктурированных

неорганических, органо-неорганических и керамических материалов и покрытий для био-, энерго- и ресурсосберегающих технологий» (2025–2027 гг.).

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luo T., Abdu S., Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: A review // J. Memb. Sci. 2018. V. 555. P. 429–454.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.051>
2. Shaari N., Kamarudin S.K. Recent advances in additive-enhanced polymer electrolyte membrane properties in fuel cell applications: An overview // Int. J. Energy Res. 2019. V. 43. № 7. P. 2756–2794.  
<https://doi.org/10.1002/er.4348>
3. Gagliardi G.G., Ibrahim A., Borello D., et al. Composite polymers development and application for polymer electrolyte membrane technologies – A Review // Molecules. 2020. V. 25. № 7. P. 1712.  
<https://doi.org/10.3390/molecules25071712>
4. Chandan A., Hattenberger M., El-kharouf A., et al. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review // J. Power Sources. 2013. V. 231. P. 264–278.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.126>
5. Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е. Пористая структура и смачиваемость компонентов топливных элементов как факторы, определяющие их электрохимические характеристики // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 10. С. 936–959. [Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E. Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 10. P. 936–959. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n10ABEH004281>]
6. Rybak A., Rybak A., Boncel S., et al. Hybrid organic–inorganic membranes based on sulfonated poly (ether ether ketone) matrix and iron-encapsulated carbon nanotubes and their application in CO<sub>2</sub> separation // RSC Adv. 2022. Vol. 12. № 21. P. 13367–13380.  
<https://doi.org/10.1039/d2ra01585d>

7. *Лебедева О.В., Раскулова Т.В., Безносюк С.А. и др.* Особенности строения гибридных мембран 4-ВП-ГЭМА-SiO<sub>2</sub> и их протонная проводимость // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 2. С. 110–116. <https://doi.org/10.31857/S2218117223020049> [*Lebedeva O.V., Raskulova T.V., Beznosyuk S.A., et al.* Structural features of 4-VP-HEMA-SiO<sub>2</sub> hybrid membranes and their proton conductivity // *Membr. Membr. Technol.* 2023. V. 5. № 2. P. 92–97. <https://doi.org/10.1134/S251775162302004X>]
8. *Ye G., Hayden C.A., Goward G.R.* Proton dynamics of Nafion and Nafion/SiO<sub>2</sub> composites by solid state NMR and pulse field gradient NMR // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 5. P. 1529–1537. <https://doi.org/10.1021/ma0621876>
9. *Di Noto V., Gliubizzi R., Negro E., et al.* Hybrid inorganic–organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt.% of M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M=Ti, Zr, Hf, Ta and W): Part I. Synthesis, properties and vibrational studies // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 53. № 4. P. 1618–1627. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.009>
10. *Mohanapriya S., Rambabu G., Bhat S.D., et al.* Hybrid membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under various relative humidity values // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. № 12. P. 3437–3448. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3675-3>
11. *Mabrouk W., Ogier L., Vidal S., et al.* Ion exchange membranes based upon crosslinked sulfonated polyethersulfone for electrochemical applications // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 452. P. 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.006>
12. *Chen Y., Xiong P., Xiao S., et al.* Ion conductive mechanisms and redox flow battery applications of polybenzimidazole-based membranes // *Energy Storage Mater.* 2022. V. 45. P. 595–617.

<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.12.012>

13. *Bo L., Yin H., Huang Z., et al.* Polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone/boron nitride composite membranes for high proton conductivity and long-term stability high-temperature proton exchange membrane fuel cells // *J. Membr. Sci.* 2022. V. 653. P. 120512.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120512>

14. *Zhang Y.P., Yue M.Z., Chen Y.* Proton exchange membrane based on sulfonated polyimide for fuel cells: state-of-the-art and recent developments // *Adv. Mat. Res.* 2011. V. 239–242. P. 3032–3038.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.239-242.3032>

15. *Abu-Saied M.A., Soliman E.A., Abualnaj Kh.M., et al.* Highly conductive polyelectrolyte membranes poly(vinyl alcohol)/poly(2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid) (PVA/PAMPS) for fuel cell application // *Polymers.* 2021. V. 13. № 16. P. 2638.

<https://doi.org/10.3390/polym13162638>

16. *Mahato N., Jang H., Dhyani A., et al.* Recent progress in conducting polymers for hydrogen storage and fuel cell applications // *Polymers.* 2020. V. 12. № 11. P. 2480.

<https://doi.org/10.3390/polym12112480>

17. *Zaferani S.H.* Introduction of polymer-based nanocomposites // *Polymer-based nanocomposites for energy and environmental applications.* 2018. P. 1–25.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102262-7.00001-5>

18. *Tessema A., Zhao D., Moll J., et al.* Effect of filler loading, geometry, dispersion and temperature on thermal conductivity of polymer nanocomposites // *Polym. Test.* 2017. V. 57. P. 101–106.

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.11.015>

19. *Shin D., Han M., Shul Y.G., et al.* Analysis of cerium-composite polymer-electrolyte membranes during and after accelerated oxidative-stability test // *J. Power Sources.* 2018. V. 378. P. 468–474.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.074>

20. *Филлипов С.П., Ярославцев А.Б.* Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643. [*Filipov S.P., Yaroslavtsev A.B.* Hydrogen energy: Development prospects and materials // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 627–643. <https://doi.org/10.1070/RCR5014>]

21. *Golubenko D.V., Shaydullin R.R., Yaroslavtsev A.B.* Improving the conductivity and permselectivity of ion-exchange membranes by introduction of inorganic oxide nanoparticles: impact of acid–base properties // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. № 5. P. 741–748. <https://doi.org/10.1007/s00396-019-04499-1>

22. *Лёзова О.С., Загребельный О.А., Шилова О.А., и др.* Разработка ионопроводящих гибридных мембран на основе сшитого поливинилового спирта с использованием латинского квадрата // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 78–85. <https://doi.org/10.31857/S0132665121010066> [*Lezova O.S., Zagrebel'nyi O.A., Shilova O.A., et al.* The development of ion-conducting hybrid membranes based on cross-linked poly(vinyl alcohol) using a latin square // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. 49–55. <https://doi.org/10.1134/S1087659621010065>]

23. *Xiao H., Ai Z., Zhang L.* Nonaqueous sol–gel synthesized hierarchical CeO<sub>2</sub> nanocrystal microspheres as novel adsorbents for wastewater treatment // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 38. P. 16625–16630. <https://doi.org/10.1021/jp9050269>

24. *Черонис Н.Д., Ма Т.С.* Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. Москва: Химия. 1973. [*Cheronis N.D., Ma T.S.* Organic functional group analysis by micro and semimicro methods. New York: Interscience Publishers. 1964.]

25. IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH. <http://www.ansyco.de/IR-Spektren/> (accessed on November 30, 2025).

26. *Juan R.-C.* Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Phys. B: Condens. Matter.* 1993. V. 192. P. 55–69.

[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-i](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-i)

27. *Altomare A., Corriero N., Cuocci C., et al.* QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_COD // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P.598–603.

<https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>

28. *Солнышкова В.К., Карузина И.А.* Химия полимеров и полимерных композиций: учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специальностей. Павлодар: Кереку. 2011.

29. *Nascimento F.C., Aguiar L.C.V., Costa L.A.T., et al.* Formulation and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) membranes: effects of the crosslinking agents // *Polym. Bull.* 2021. V. 78. P. 917–929.

<https://doi.org/10.1007/s00289-020-03142-2>

30. *Niederberger M., Garnweitner G., Pinna N., et al.* Non-aqueous routes to crystalline metal oxide nanoparticles: Formation mechanisms and applications // *Prog. Solid State Chem.* 2005. V. 33. № 2–4. P. 59–70.

<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.032>

31. *Pinna N., Garnweitner G., Antonietti M., et al.* A general nonaqueous route to binary metal oxide nanocrystals involving a C–C bond cleavage // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 15. P. 5608–5612.

<https://doi.org/10.1021/ja042323r>

32. *Skorodumova N.V., Simak S.I., Lundqvist B.I. et al.* Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. № 16. P. 166601.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.166601>

33. *Yan X., Gao L.* Nanozymology: An overview // *Nanozymology.* 2020. P. 3–16.

[https://doi.org/10.1007/978-981-15-1490-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-15-1490-6_1)

34. *Щербаков А.Б., Иванова О.С., Стивак Н.Я. и др.* Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного оксида церия. Томск: Издательский дом Томского государственного университета. 2016.
35. *Офицерова Н.Ю., Бажукова И.Н., Мышкина А.В.* Мультифункциональные нанозимы на основе наночастиц оксида церия // Траектория исследований – человек, природа, технологии. 2023. № 1. С. 104–119. [https://doi.org/10.56564/27825264\\_2023\\_1\\_104](https://doi.org/10.56564/27825264_2023_1_104)
36. *Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В.* Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 924–941. [*Ivanov, V.K., Shcherbakov A.B., Usatenko A.V.* Structure-sensitive properties and biomedical applications of nanodispersed cerium oxide // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. № 9. P. 855–871. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n09ABEH004058>]
37. *Artini C., Costa G.A., Pani M., et al.* Structural characterization of the CeO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed system by synchrotron X-ray diffraction // J. Solid State Chem. 2012. V. 190. P. 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.056>
38. *Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
39. *Patterson A.L.* The Scherrer formula for X-ray particle size determination // Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
40. XRD Crystallite (grain) Size Calculator (Scherrer Equation). <https://instanano.com/all/characterization/xrd/crystallite-size/> (accessed on November 30, 2025).
41. *Нелюбов Д.В., Важенин Д.А., Кудрявцев А.А. и др.* Идентификация алкилароматических эфиров и фенилкетонов методом спектроскопии в ближней инфракрасной области // Журнал прикладной спектроскопии. 2018. Т. 85. № 1. С. 33–37. [*Nelyubov D.V., Vazhenin D.A., Kudriavtsev A.A., et al.* Near infrared spectroscopic identification

of alkyl aromatic esters and phenyl ketones // J. Appl. Spectrosc. 2018. V. 85. № 1. P. 27–31.  
<https://doi.org/10.1007/s10812-018-0606-8>]

42. *Максимовских А.И., Валова М.С., Федорова О.В. и др.* Нанооксиды металлов в процессах координации карбонилсодержащих органических соединений // В кн. Актуальные проблемы органического синтеза и анализа. Екатеринбург: АМБ. 2012. С. 168–180.

43. *Просанов И.Ю., Матвиенко А.А.* Исследование термического разложения ПВС методами ИК- и КР-спектроскопии // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 10. С. 2056–2059. [*Prosanov I.Yu., Matvienko A.A.* Study of PVA thermal destruction by means of IR and Raman spectroscopy // Phys. Solid State. 2010. V. 52. № 10. P. 2203–2206. <https://doi.org/10.1134/S1063783410100318>]

44. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник. Москва: Физматлит. 2001.

45. *Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В.* Синтез  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_2/\text{C}$  с использованием в качестве темплата порошковой целлюлозы и порошковой целлюлозы-сахарозы // Журнал неорганической химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 867–876. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602231> [*Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Koryakova O.V.* Synthesis of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{CeO}_2/\text{C}$  using powdered cellulose and powdered cellulose–sucrose as a template // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 7. P. 795–803. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600922>]

46. *Лёзова О.С., Загребельный О.А., Краснопева Е.Л. и др.* Разработка и исследование ионопроводящих мембран на основе сшитого поливинилового спирта // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 2. С. 190–200. <https://doi.org/10.31857/S0132665121020062> [*Lyozova O.S., Zagrebelny O.A., Krasnopeva E.L., et al.* Development and research on ion-conducting membranes based on cross-linked

- polyvinyl alcohol // *Glass Phys. Chem.* 2021. V. 47. № 2. P. 173–180.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659621020061>
47. *Zhang R., Liang B., Qu T., et al.* High-performance sulfosuccinic acid cross-linked PVA composite pervaporation membrane for desalination // *Environ. Technol.* 2019. V. 40. № 3. P. 312–320.  
<https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1388852>
48. *Gousse C., Gandini A.* Acetalization of polyvinyl alcohol with furfural // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. № 5. P. 667–671.  
[https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00234-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00234-0)
49. *Lezova O.S., Myasnikov D.V., Shilova O.A., et al.* Study of the composition and structure of ion-conducting membranes based on polyvinyl alcohol by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2022. V. 47. № 7. P. 4846–4853.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.158>
50. *Михалкин А.П.* Получение, свойства и применение N-ацил- $\alpha$ -аминокислот // *Успехи химии.* 1995. Т. 64. № 3. С. 275–292. [*Mikhalkin A.P.* The synthesis, properties, and applications of *N*-acyl- $\alpha$ -aminoacids // *Rus. Chem. Rev.* 1995. V. 64 № 3. P. 259–275.  
<https://doi.org/10.1070/RC1995v064n03ABEH000149>]
51. *Smith A.L.* The Coblenz Society desk book of infrared spectra. Kirkwood: The Coblenz Society. 1982.
52. *Rubio F., Rubio J., Oteo J.L.* A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS) // *Spectrosc. Lett.* 1998. V. 31. № 1. P. 199–219.  
<https://doi.org/10.1080/00387019808006772>
53. *Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P.* Fundamentals and catalytic applications of  $\text{CeO}_2$ -based materials // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 10. P. 5987–6041.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>

54. *Moulay S.* Review: Poly(vinyl alcohol) functionalizations and applications // Polym. Plast. Technol. Eng. 2015. V. 54. № 12. P. 1289–1319.

<https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1021487>

55. *Colomban Ph., Novak A.* Proton transfer and superionic conductivity in solids and gels // J. Mol. Struct. 1988. V. 177. P. 277–308.

[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(88\)80094-2](https://doi.org/10.1016/0022-2860(88)80094-2)

56. *Иванчев С.С., Мякин С.В.* Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 2. С. 117–134. [*Ivanchev S.S., Myakin S.V.* Polymer membranes for fuel cells: manufacture, structure, modification, properties // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. no 2. P. 101–117.

<https://doi.org/10.1070/RC2010v079n02ABEH004070>]

57. *Donnadio A., D'Amato R., Marmottini F., et al.* On the evolution of proton conductivity of Aquivion membranes loaded with CeO<sub>2</sub> based nanofillers: Effect of temperature and relative humidity // J. Membr. Sci. 2019. V. 574. P. 17–23.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.045>

## ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

**Рис. 1.** Схема, иллюстрирующая химическое взаимодействие реагентов в процессе получения наночастиц  $\text{CeO}_2$ .

**Рис. 2.** Схема синтеза гибридной катионпроводящей мембраны с  $\text{CeO}_2$ .

**Рис. 3.** (а) ИК-спектр наночастиц диоксида церия; (б) экспериментальная дифрактограмма диоксида церия и штрих-диаграмма  $\text{CeO}_2$ , визуализированная по литературным данным; (в) СЭМ-изображения полученного порошка диоксида церия, снятые при разном увеличении, бар-линии 2 мкм – 1, 500 нм – 2, 200 нм – 3; (г) распределение пор по размерам  $dV(d)$ , полученное в рамках модели БДХ. На вставке – изотерма адсорбции азота для наночастиц диоксида церия.

**Рис. 4.** Распределение наночастиц  $\text{CeO}_2$  в ДМСО по размерам: зависимость интенсивности рассеяния от размера частиц коллоидных растворов № 2 (а) и № 10 (б) (каждый образец измерялся 5 раз, интервал между измерениями составлял 3 сек); логнормальное распределение частиц  $\text{CeO}_2$  в ДМСО (в) по интенсивности рассеяния в № 2 (1) и в № 10 (2), (г) по количеству частиц в № 2 (1) и в № 10 (2).

**Рис. 5.** ИК-спектр с приставкой НПВО наночастиц диоксида церия и гибридных катионпроводящих мембран: ПВС/АСК<sub>30%</sub>/ФУР<sub>48%</sub>/ТЭОС<sub>7%</sub> и ПВС/АСК<sub>30%</sub>/ФУР<sub>48%</sub>/ТЭОС<sub>7%</sub>/ $\text{CeO}_2$ .

**Рис. 6.** (а) Изображение СЭМ гибридных мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС (1, 2) и ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/ $\text{CeO}_2$  (3, 4) при различном увеличении, бар-линия 10 мкм – 1, 3 и 200 нм – 2, 4; изображения СЭМ (бар-линия 25 мкм) и картирование энергодисперсионной спектроскопии в выделенных областях сканирования гибридных мембран: (б) ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС и (в) ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/ $\text{CeO}_2$ .

**Рис. 7.** Кривые ТГ, ДСК, ДТГ и ДДСК, полученные при термообработке мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС (а) и ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/ $\text{CeO}_2$  (б) в интервале температур от 30 до 800°C и (в) от 30 до 350°C (где ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС – зеленые,

ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub> – красные кривые) со скоростью нагрева 20°C/мин в потоке воздуха 75 мл/мин; (г) микрофотографии мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС и ПВС/АСК/ФУР/CeO<sub>2</sub> до (1, 3) и после (2, 4) термообработки до 800°C, при 24-кратном увеличении.

**Рис. 8.** (а) Степень набухания гибридных мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС и ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub> после 24 ч и 10 сут. выдержки в воде; (б) массовый процент потери мембранного материала после 24 ч выдержки в реагенте Фентона; (в) зависимость удельной ионной проводимости катионпроводящих мембран от температуры: ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС (1), ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub> (2) и Nafion-115; (г) зависимость логарифма ионной проводимости от обратной температуры мембраны Nafion-115 и полученных гибридных мембран: ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС (1), ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС/CeO<sub>2</sub> (2) и Nafion-115 (3).

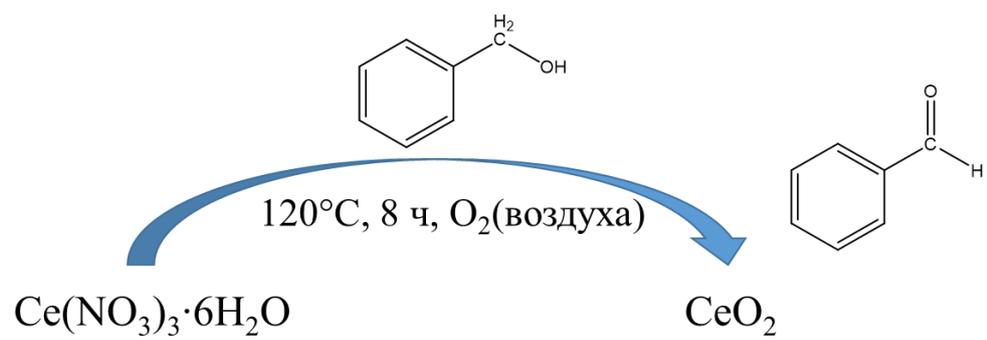


Рисунок 1. Лёзова

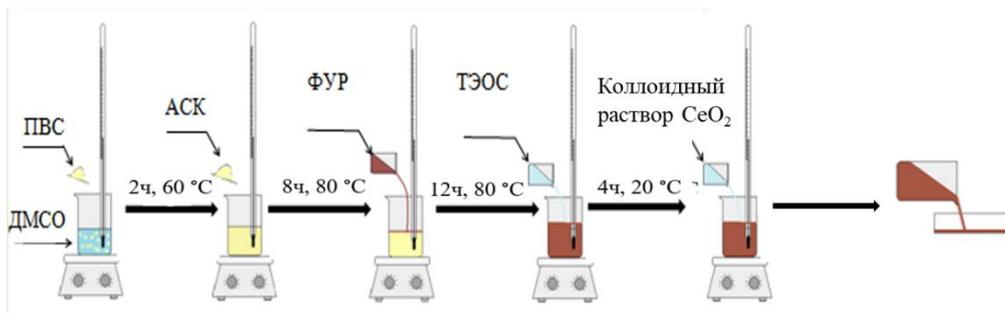


Рисунок 2. Лёзова

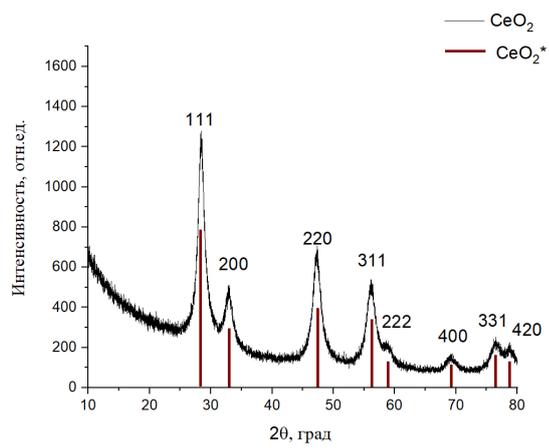


Рисунок 3а. Лёзова

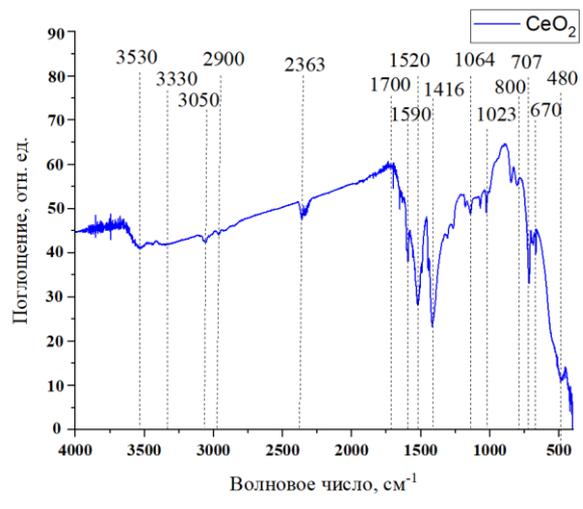


Рисунок 3б. Лёзова

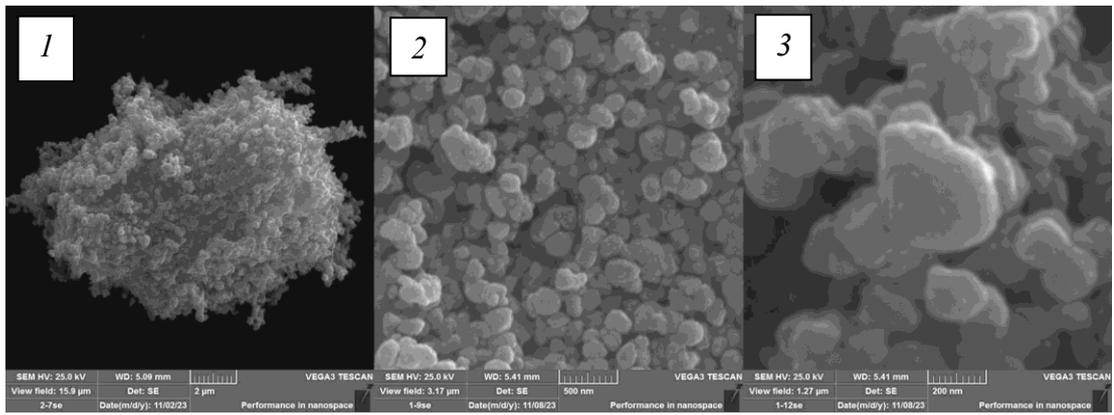


Рисунок 3в. Лёзова

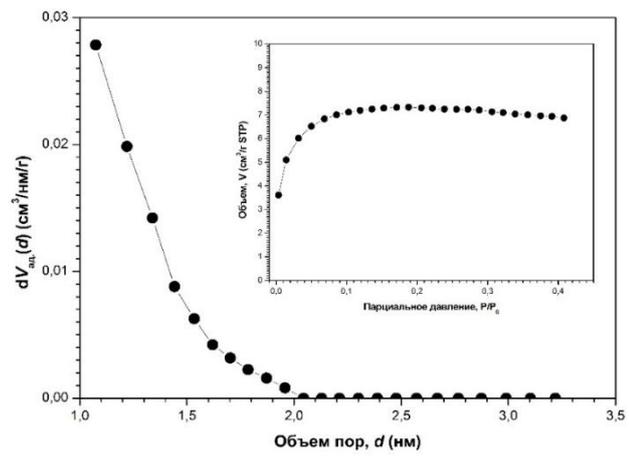


Рисунок 3г. Лёзова

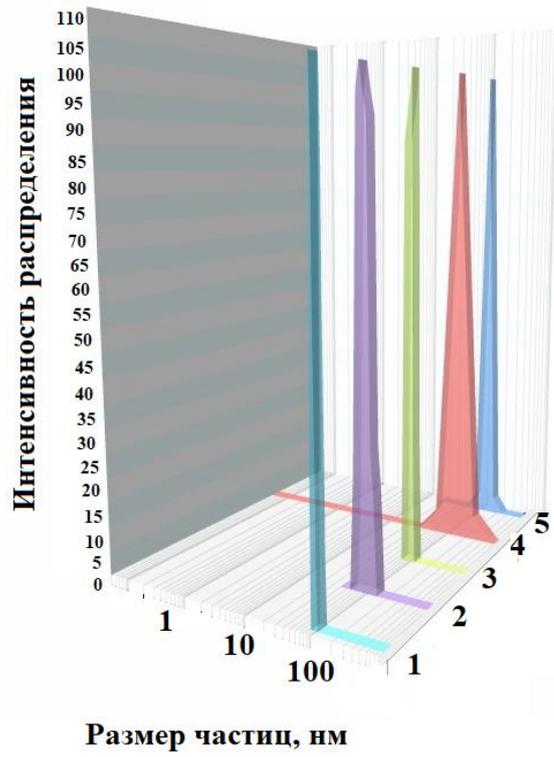


Рисунок 4а. Лёзова

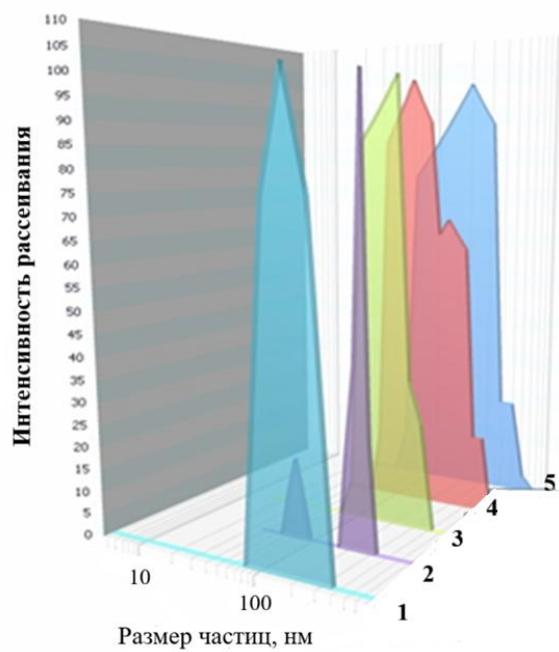


Рисунок 46. Лёзова

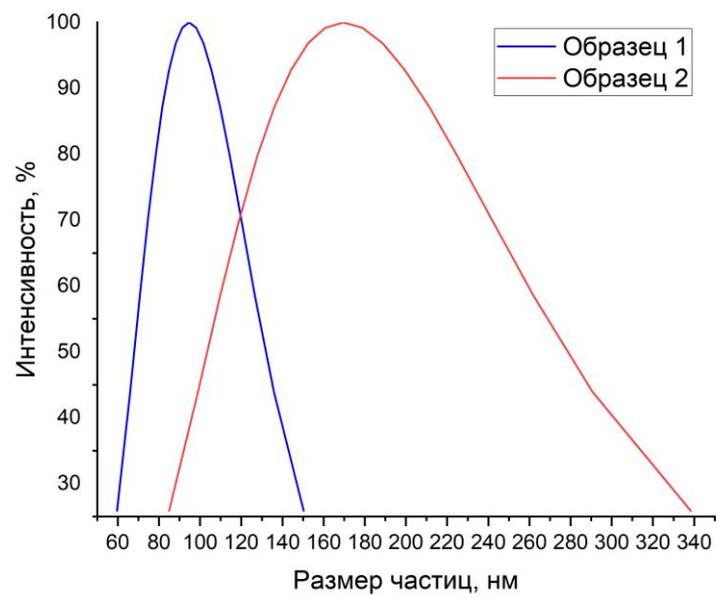


Рисунок 4в. Лёзова

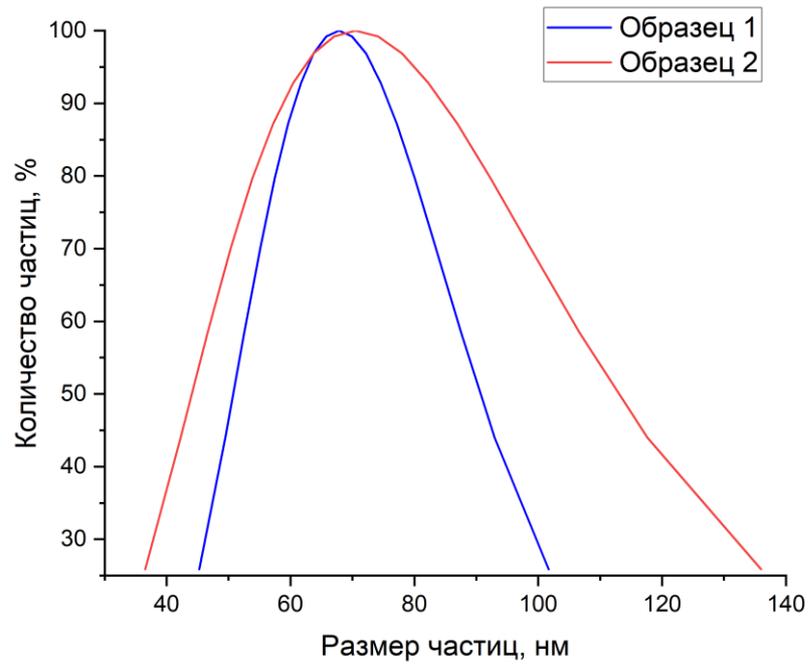


Рисунок 4г. Лёзова

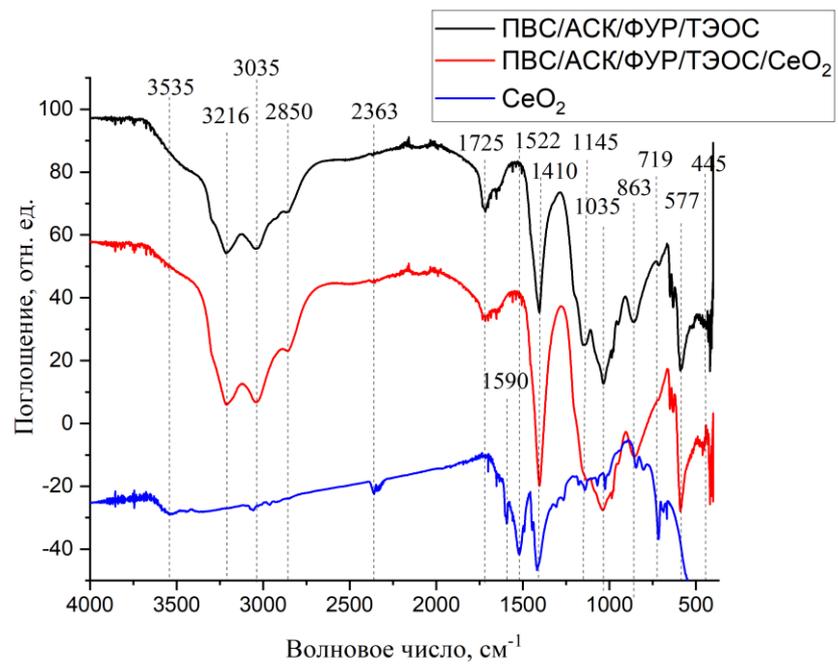


Рисунок 5. Лёзова



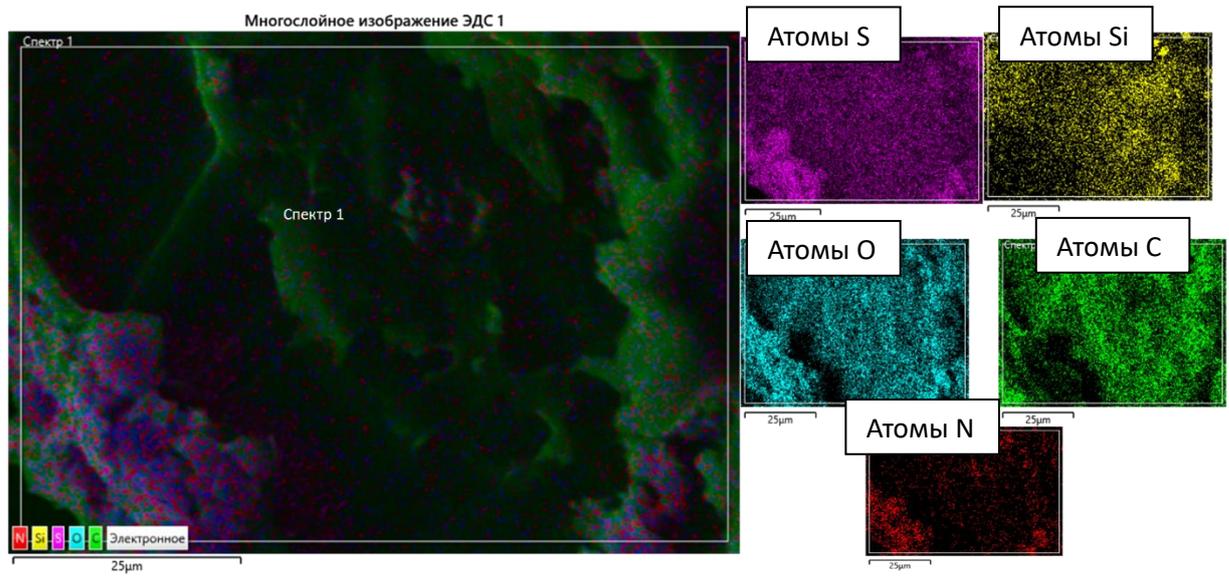


Рисунок 66. Лёзова

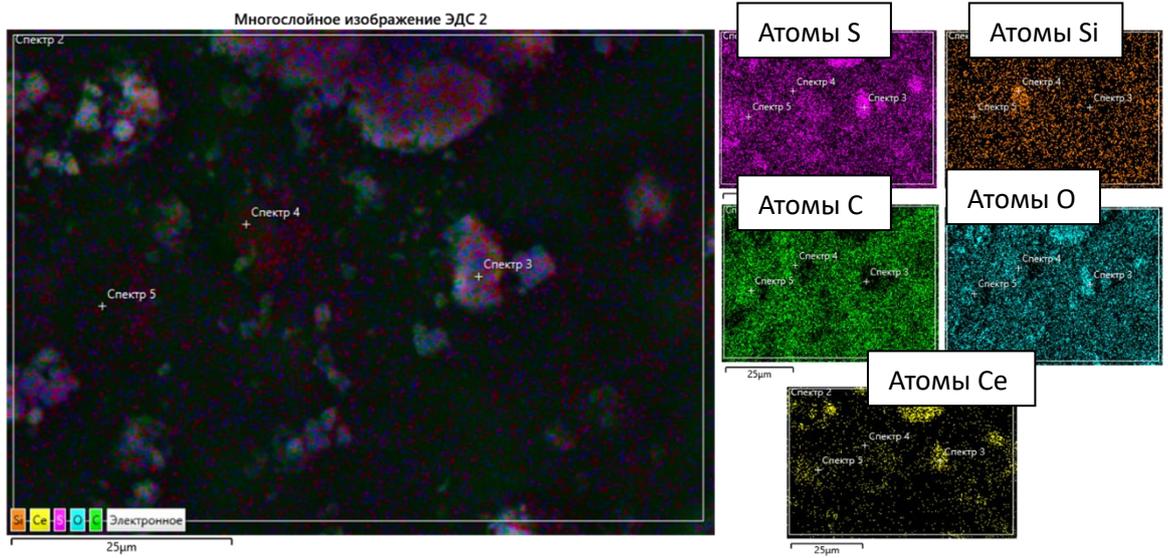


Рисунок бв. Лёзова

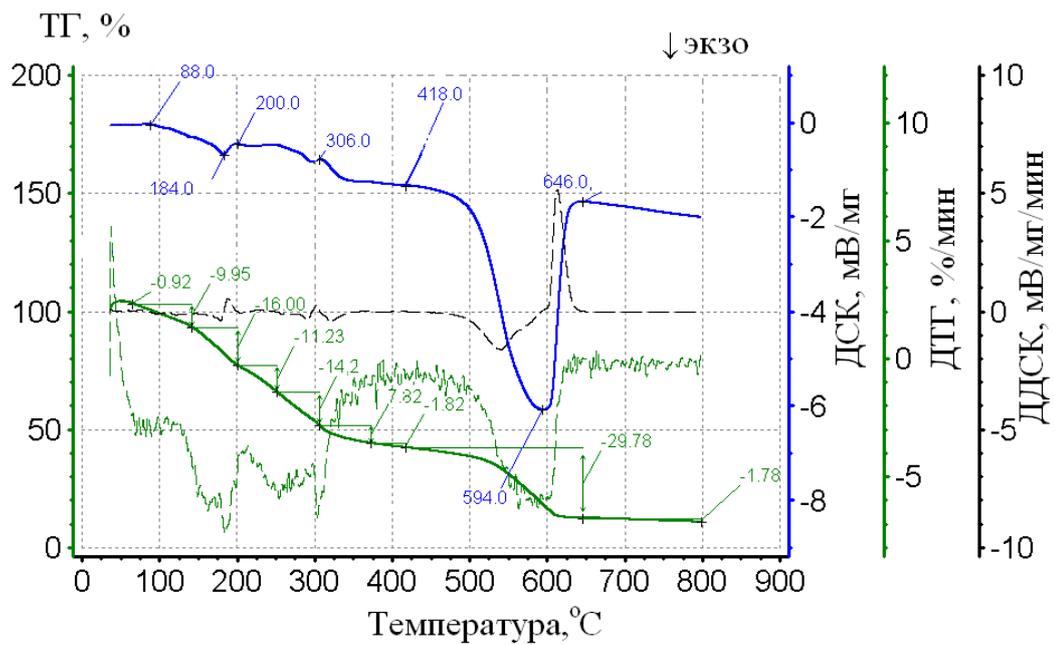


Рисунок 7а. Лёзова

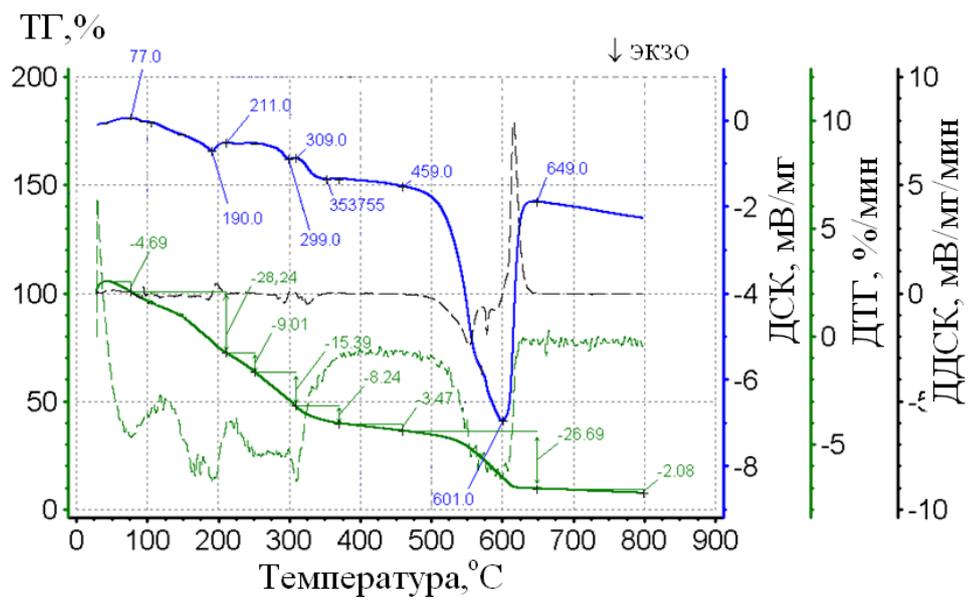


Рисунок 76. Лёзова

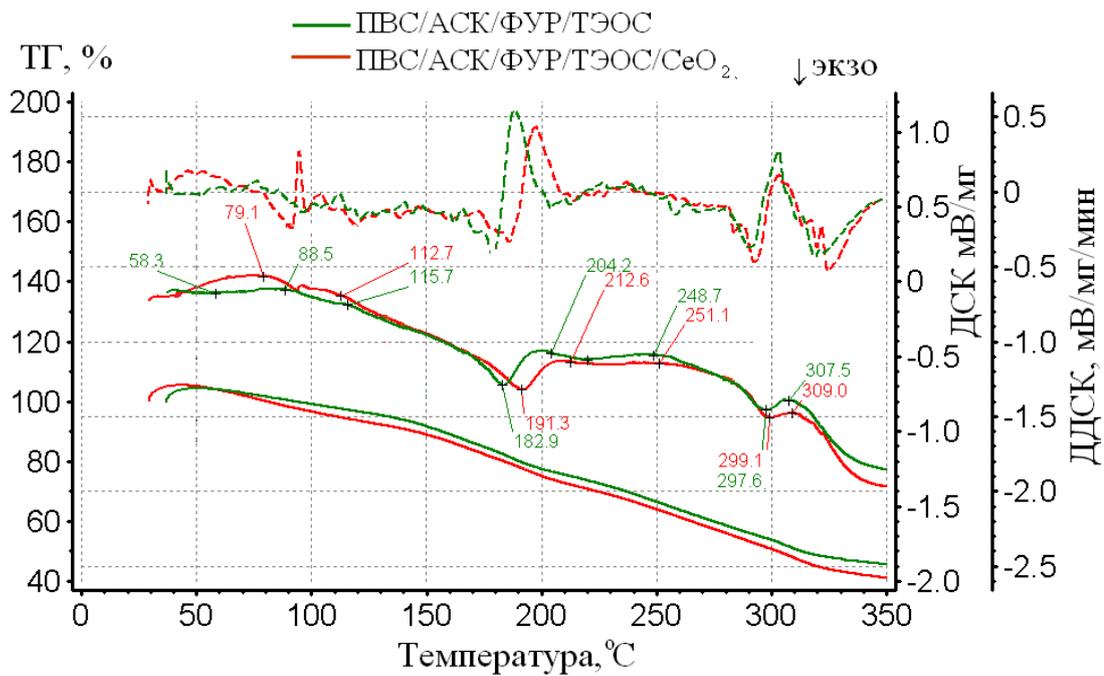


Рисунок 7в. Лёзова

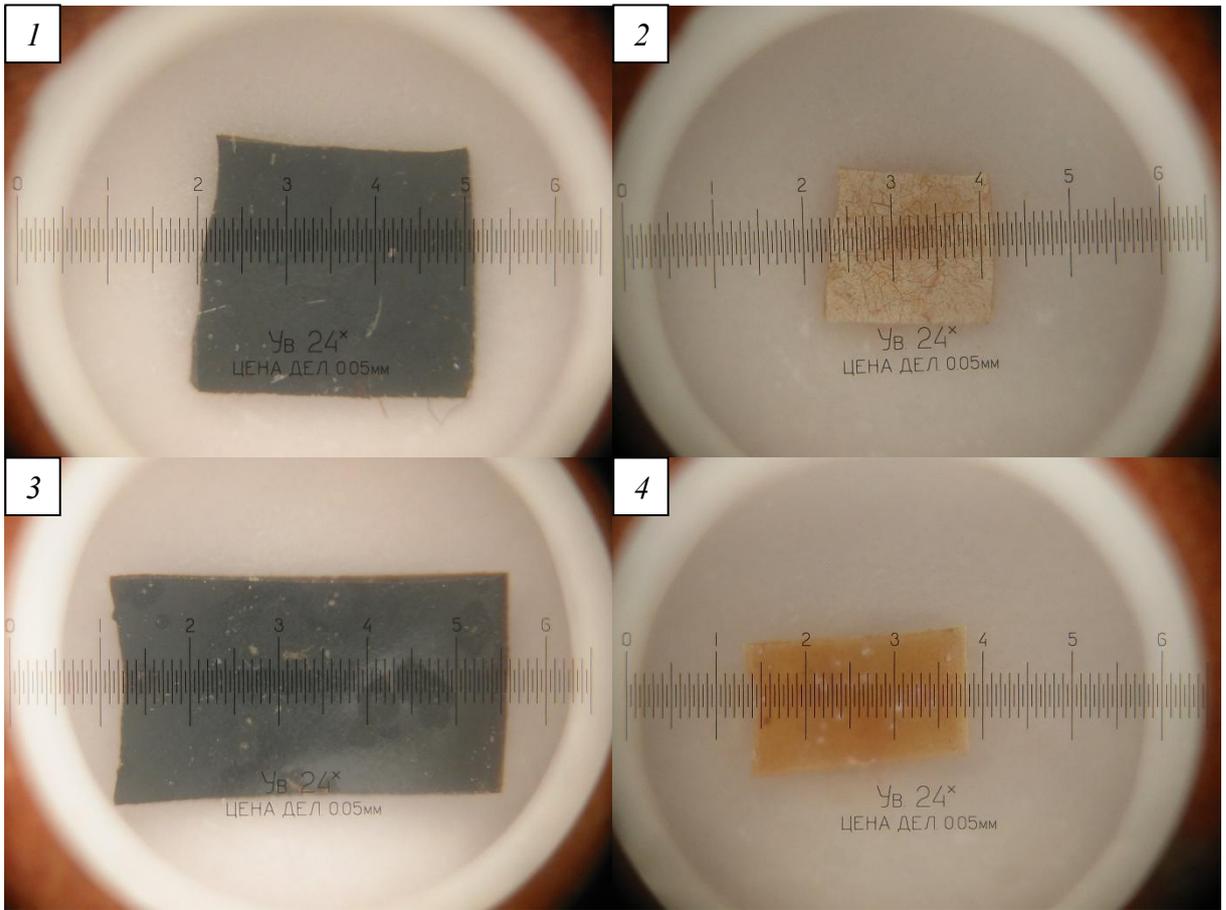


Рисунок 7г. Лёзова

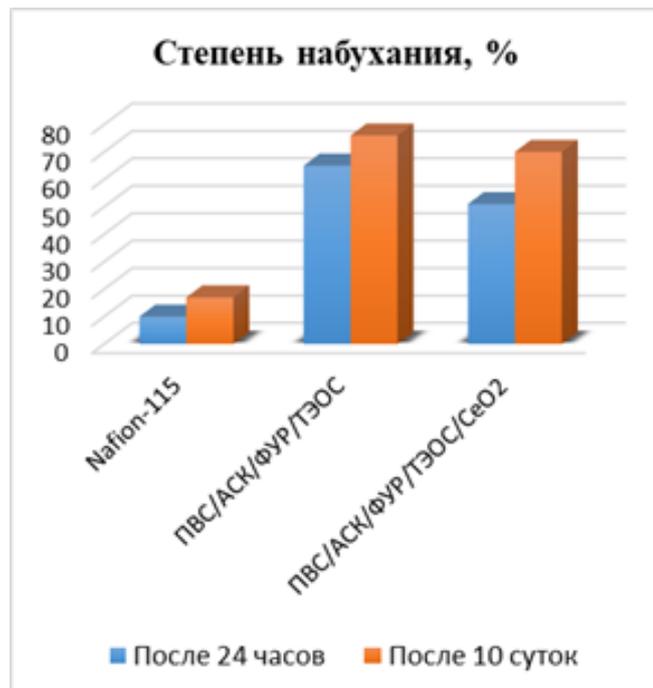


Рисунок 8а. Лёзова



Рисунок 8б. Лёзова

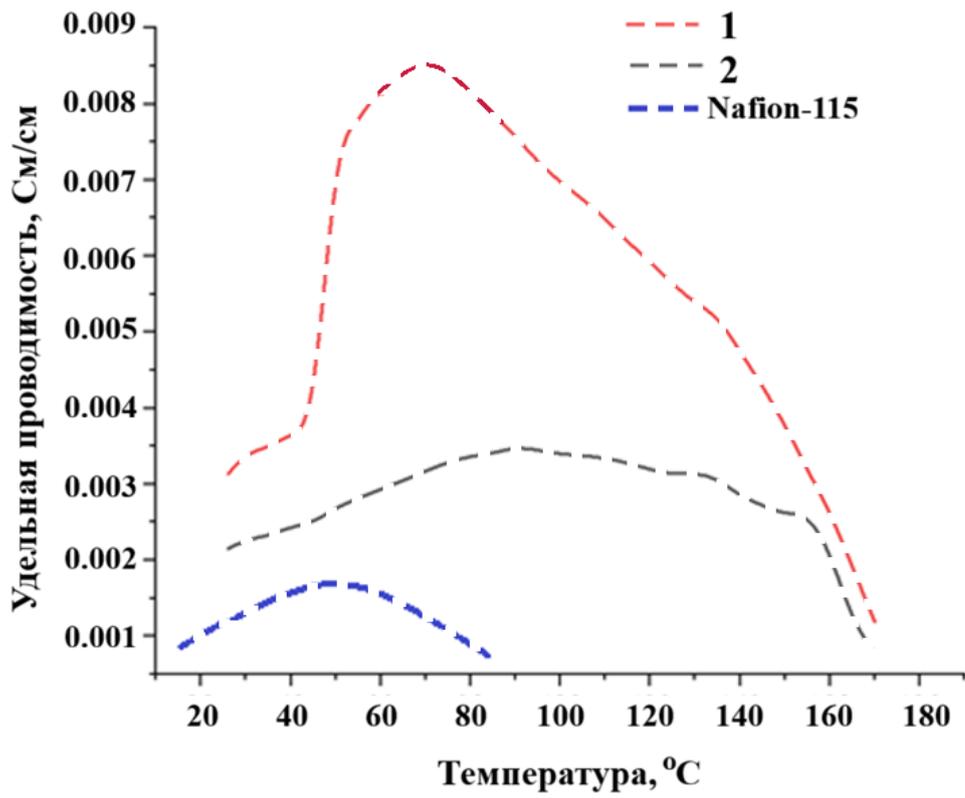


Рисунок 8в. Лёзова

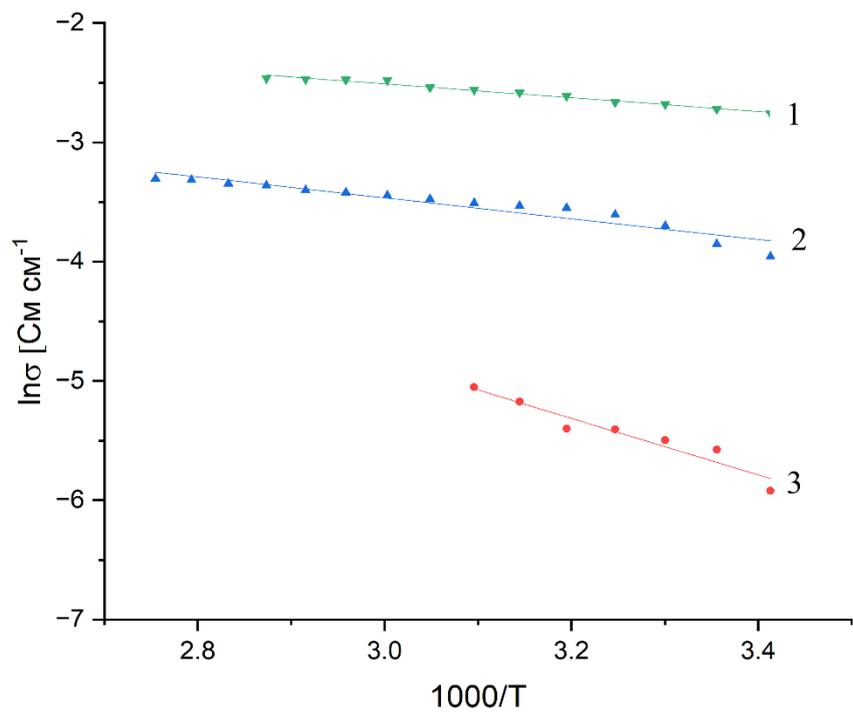


Рисунок 8г. Лёзова