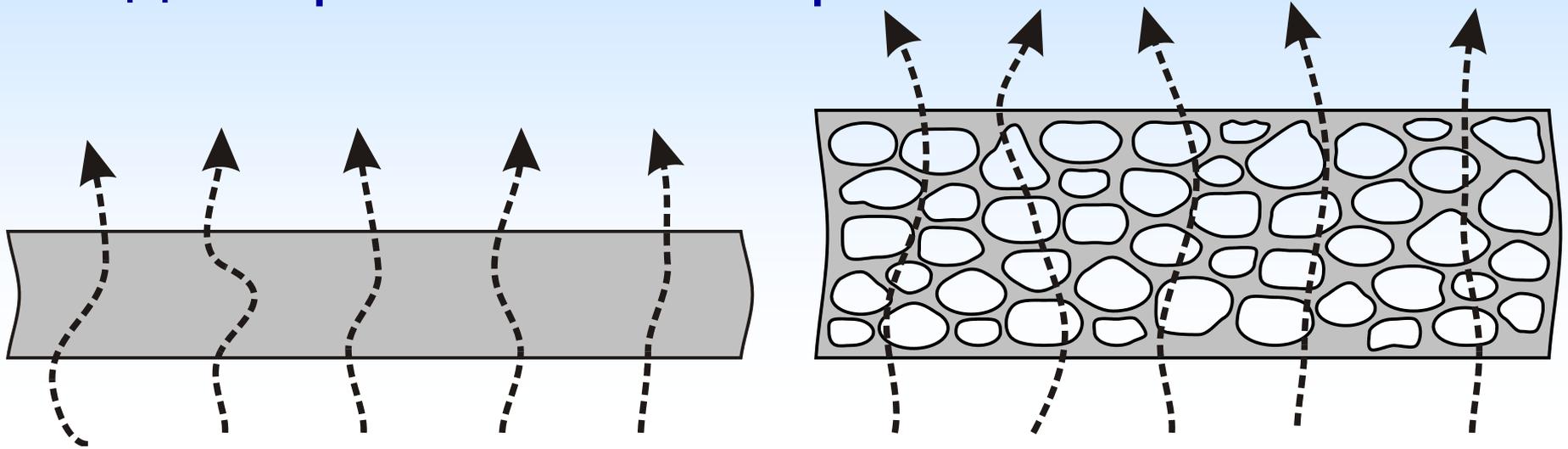


Создание пористости в  
полимерных мембранах как  
резервуара для электролита

# Ионный транспорт в пористых мембранах для проточных батарей

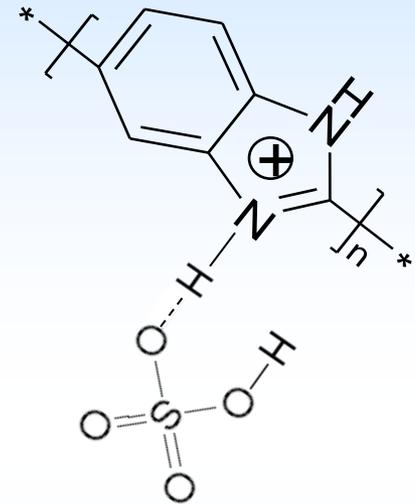
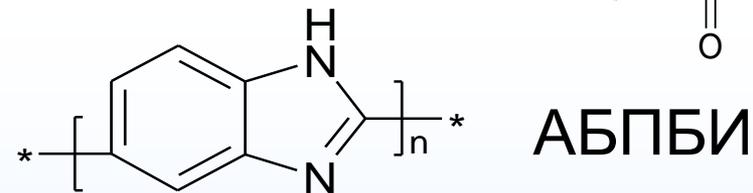
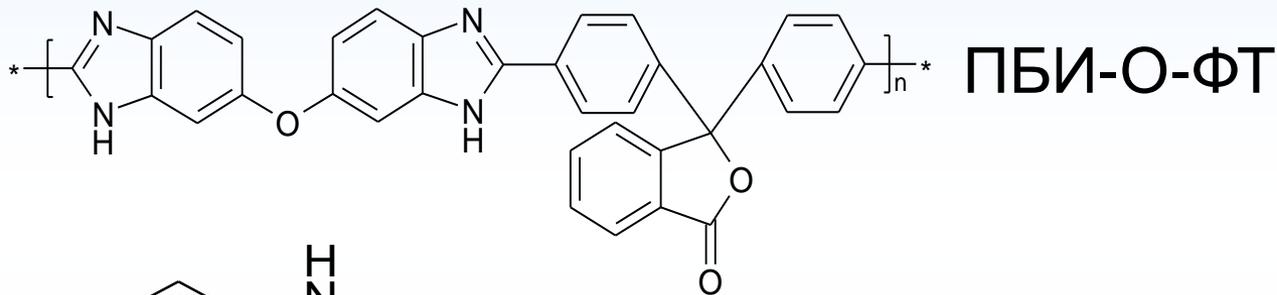
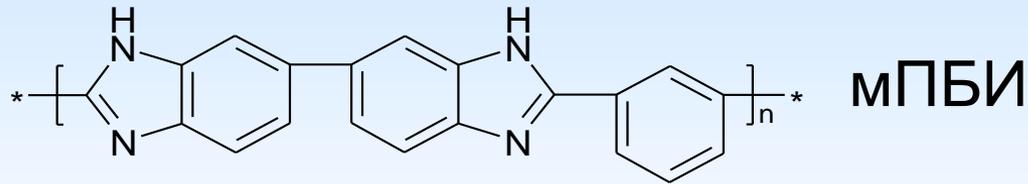


Длина траектории для пористой мембраны,  $l$ :

$$l = h \times \sqrt[3]{1 + \frac{n^3 a^3}{h^3}} - na < h$$

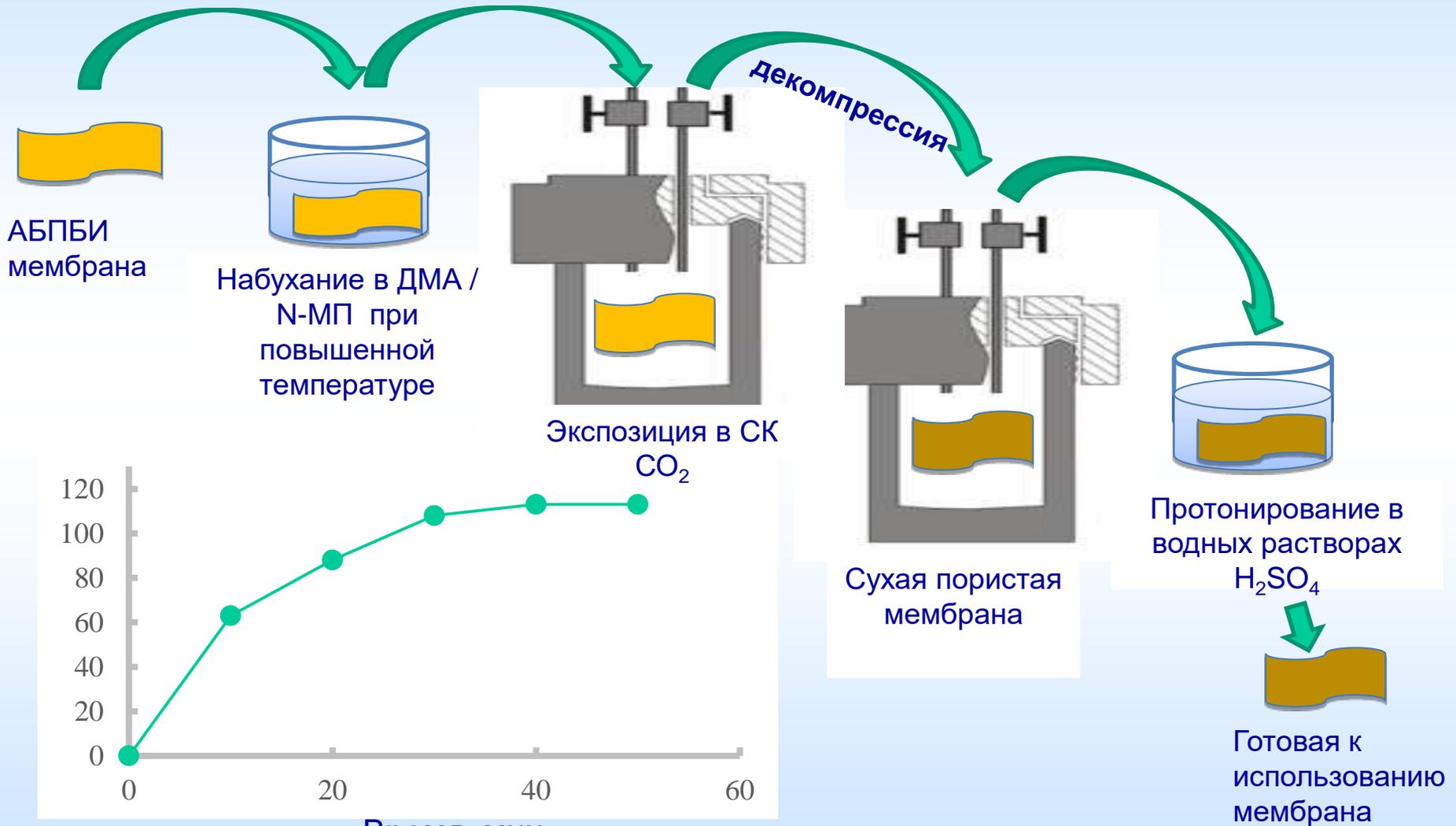
где  $h$  – толщина изначально гомогенной мембраны,  $a$  – характерный латеральный размер пор,  $n$  – число пор на единицу длины  $h$

# ПБИ мембраны для проточных батарей с водным электролитом

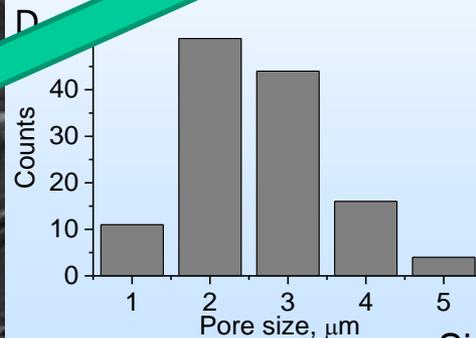
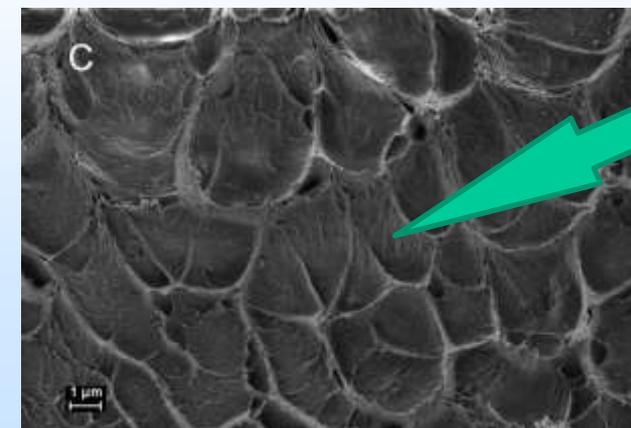
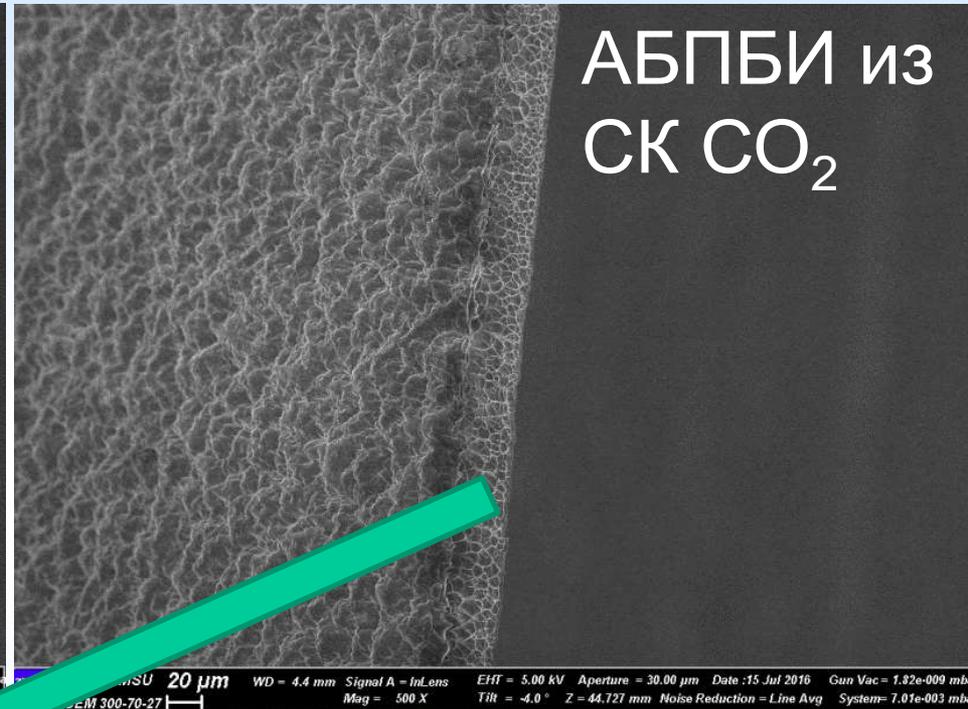
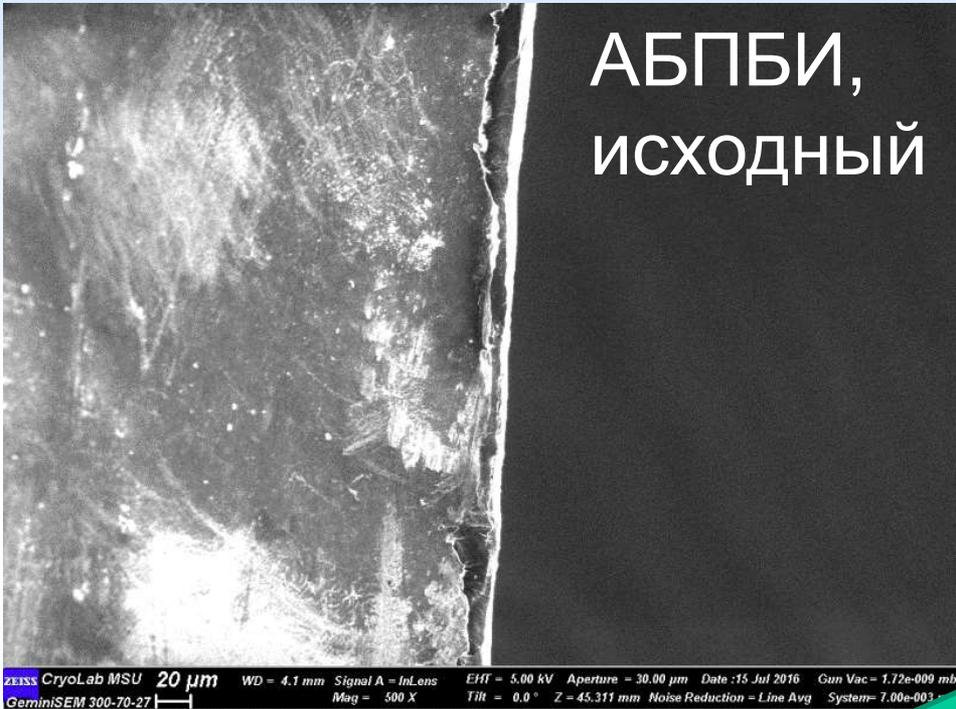


- ❑ Поликатионы в протонированной форме, низкая проницаемость по катионам ванадия
- ❑ Стабильны в водных растворах  $\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$
- ❑ Существенно дешевле Нафiona
- ❑ Основной недостаток – низкая протонная проводимость: 10 мСм/см

# Получение пористых ПБИ мембран путем индуцированного СК $\text{CO}_2$ фазового разделения

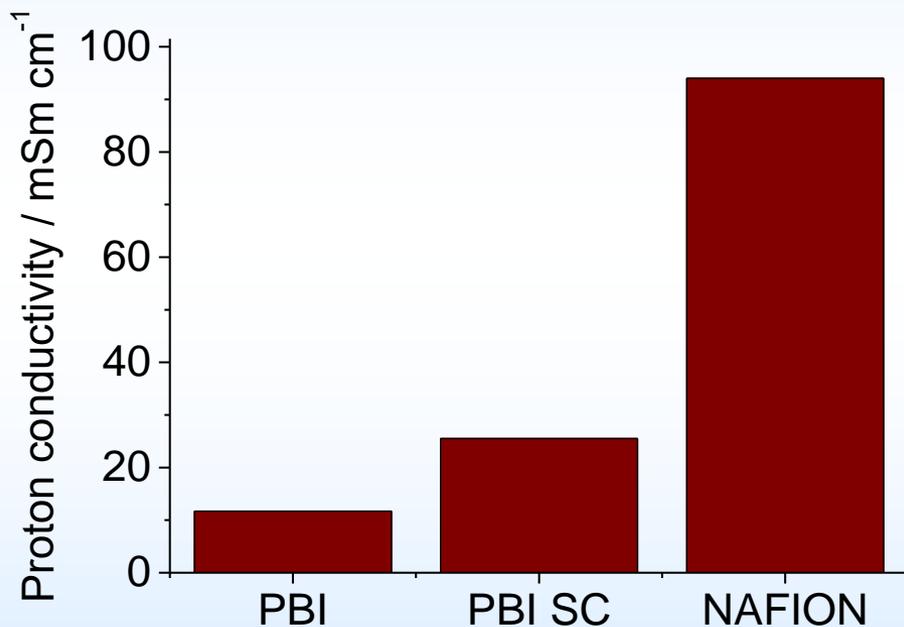


# Морфология, СЭМ

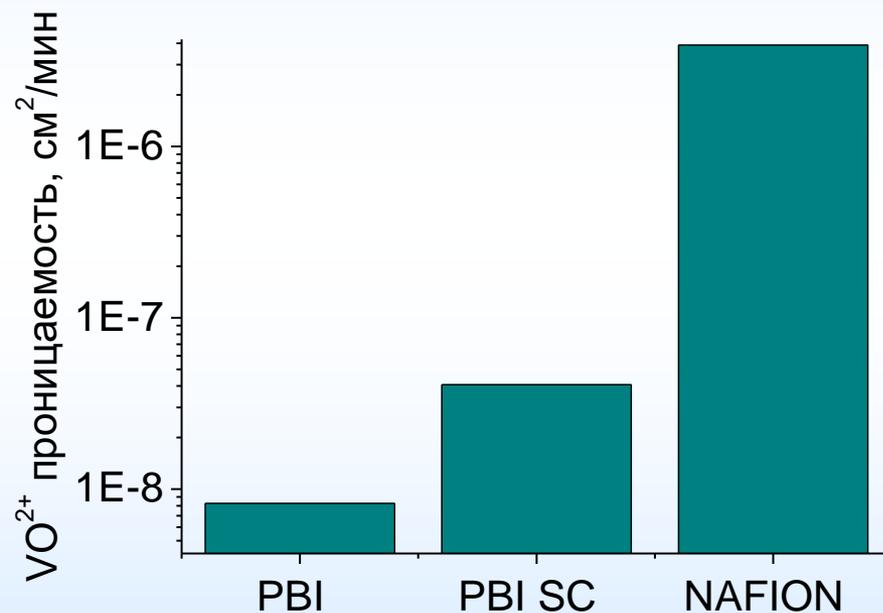


N,N-диметилацетамид,  
сколы (жидкий азот),  
средний размер пор  $\sim$   
2,7 мкм

# Ионный транспорт

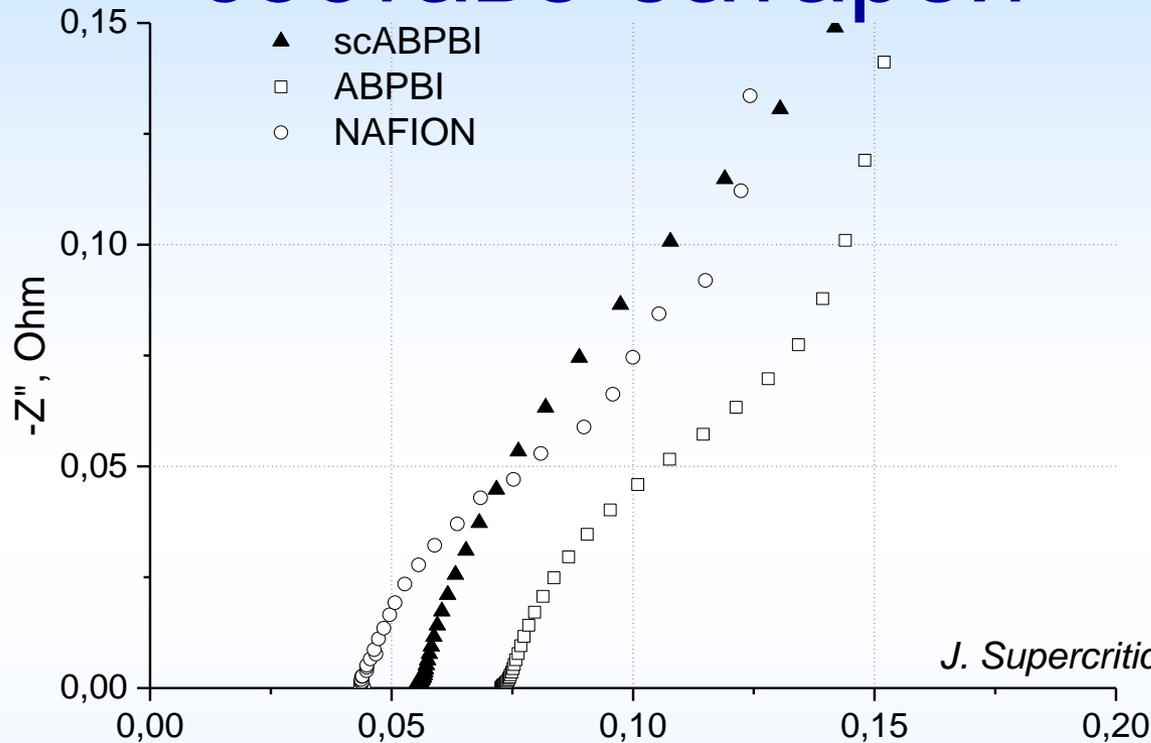


4-х электродные  
измерения



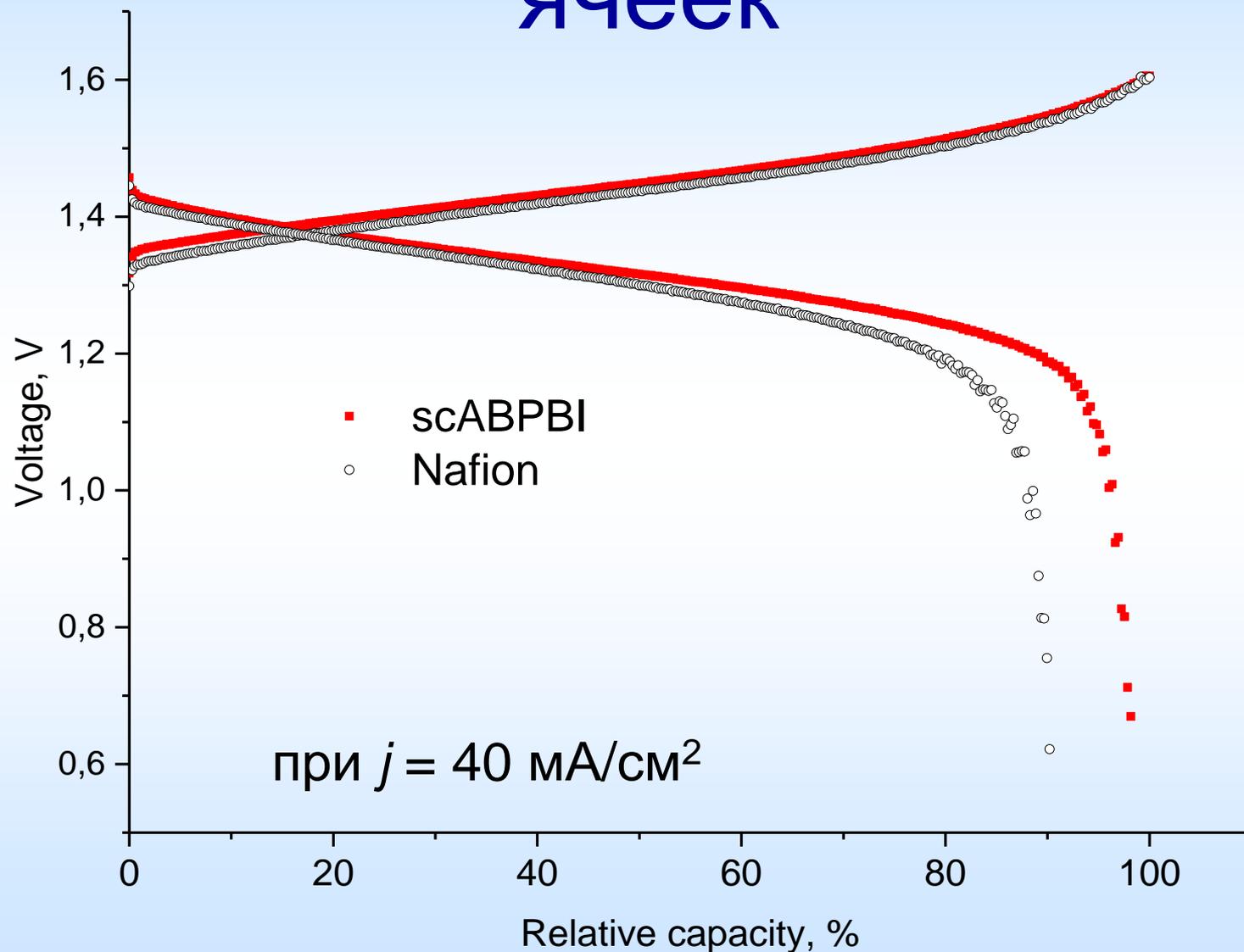
спектрофотометрия

# Протонная проводимость в составе батарей

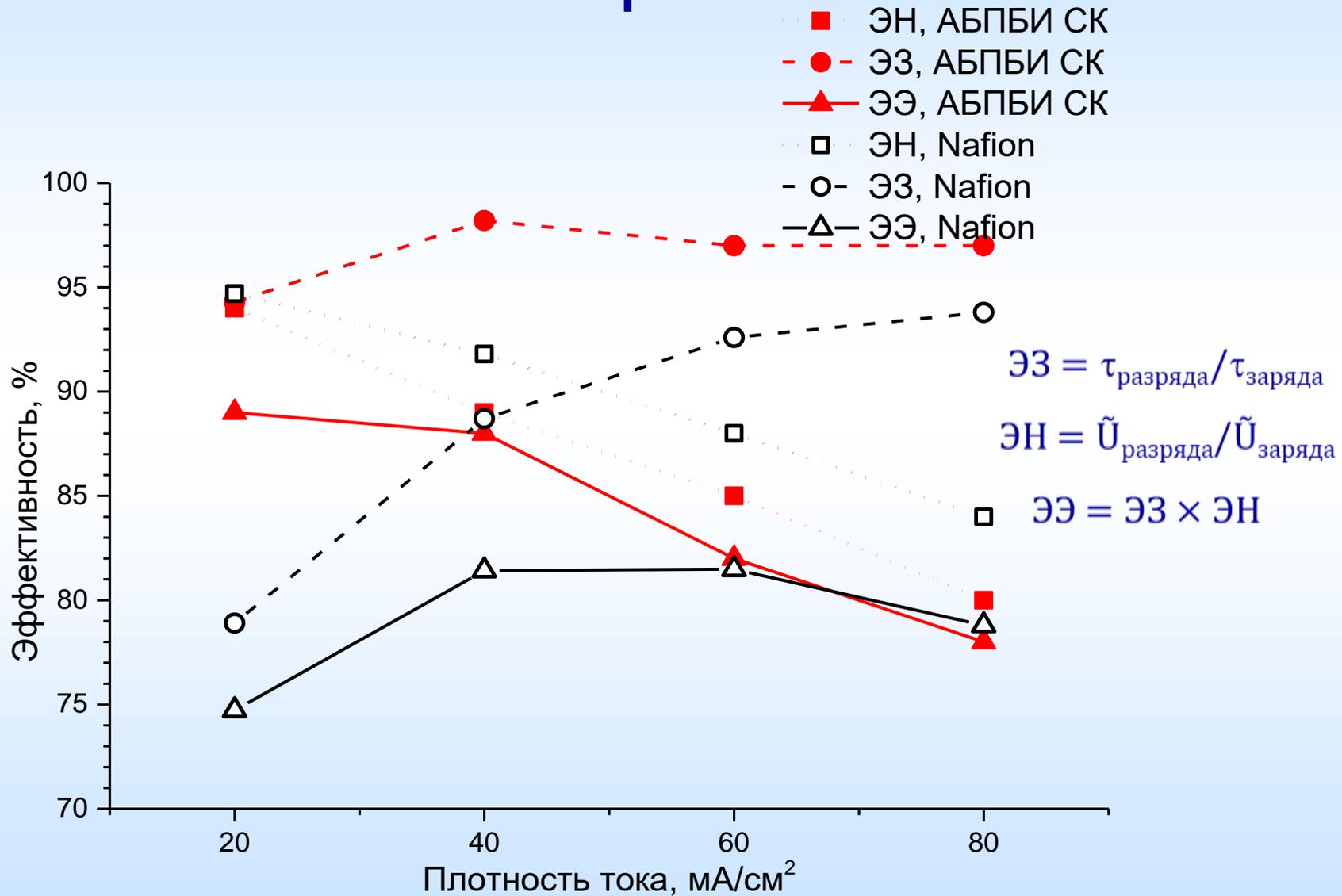


	$Z'$ , Ohm АБПБИ	АБПБИ СК	NAFION 115
Уд. сопротивление, Ом/см <sup>2</sup>	0.51 ± 0.12	0.34 ± 0.06	0.19 ± 0.03
Проводимость в бат., мСм/см	<b>6 ± 2</b>	<b>19 ± 4</b>	<b>70</b>
Проводимость 4-эл. изм., мСм/см	12 ± 1	27 ± 4	95
Толщина, мкм	24 ± 2	65 ± 4	130

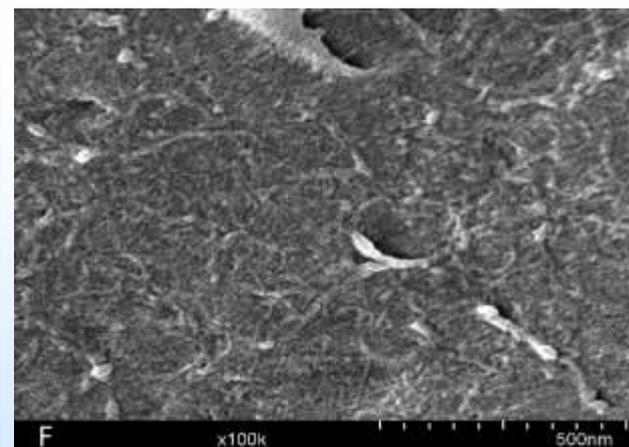
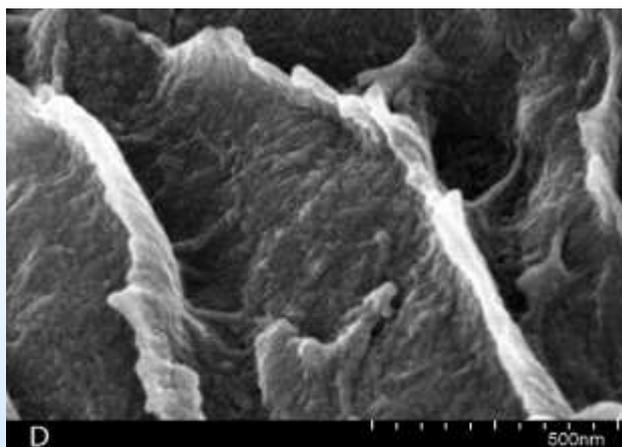
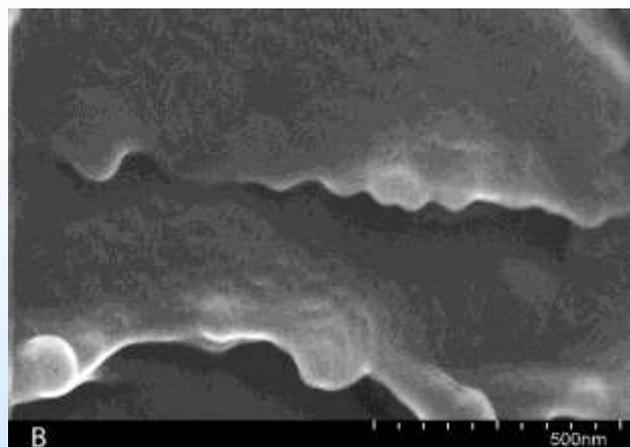
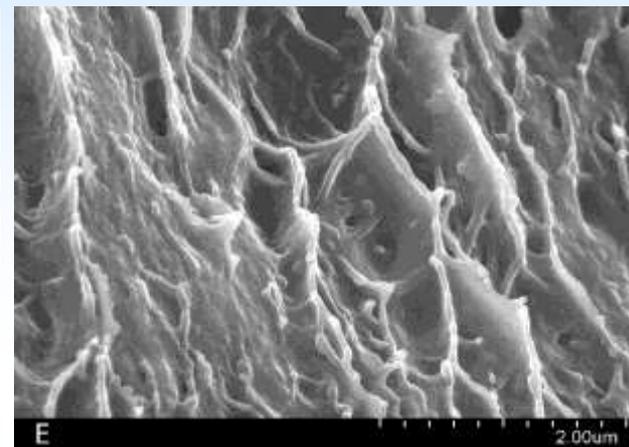
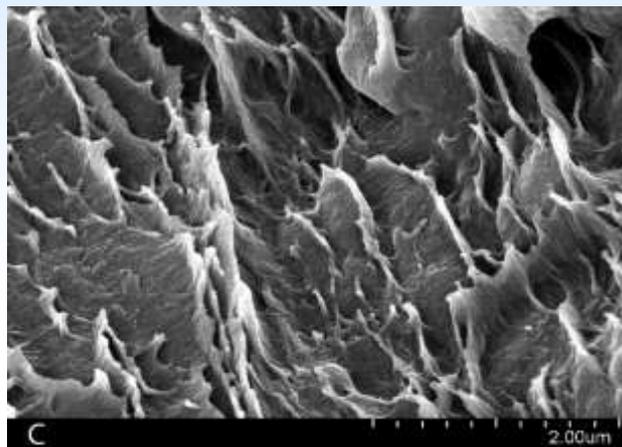
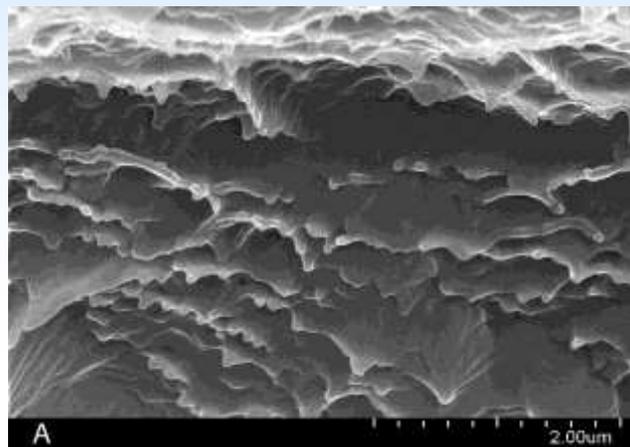
# Зарядные и разрядные кривые ячеек



# Эффективности проточных батарей



# Преднабухание в различных растворителях, замена на СК CO<sub>2</sub>



N,N-диметилформаид

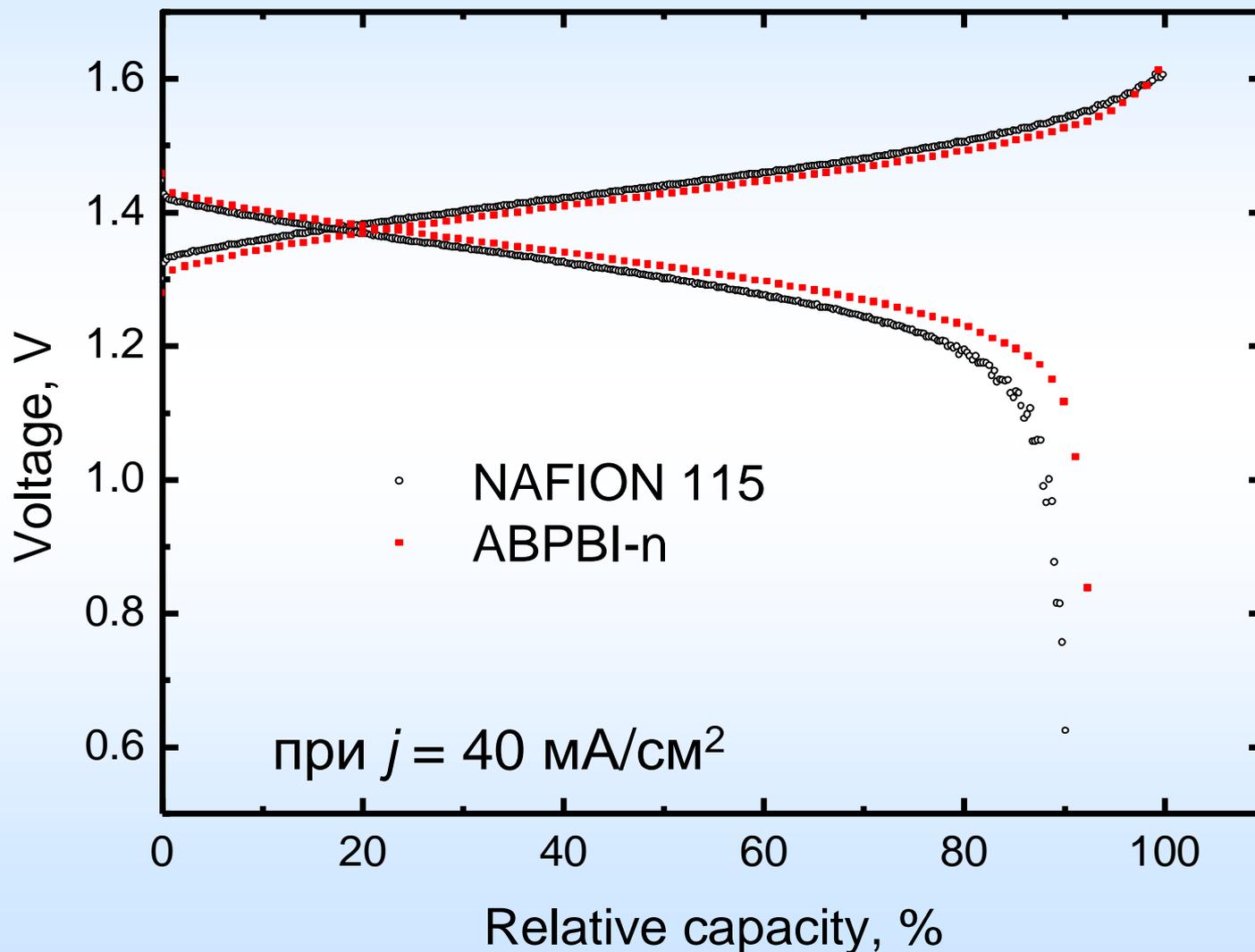
N,N-диметилацетаид

N-метил-2-пирролидон

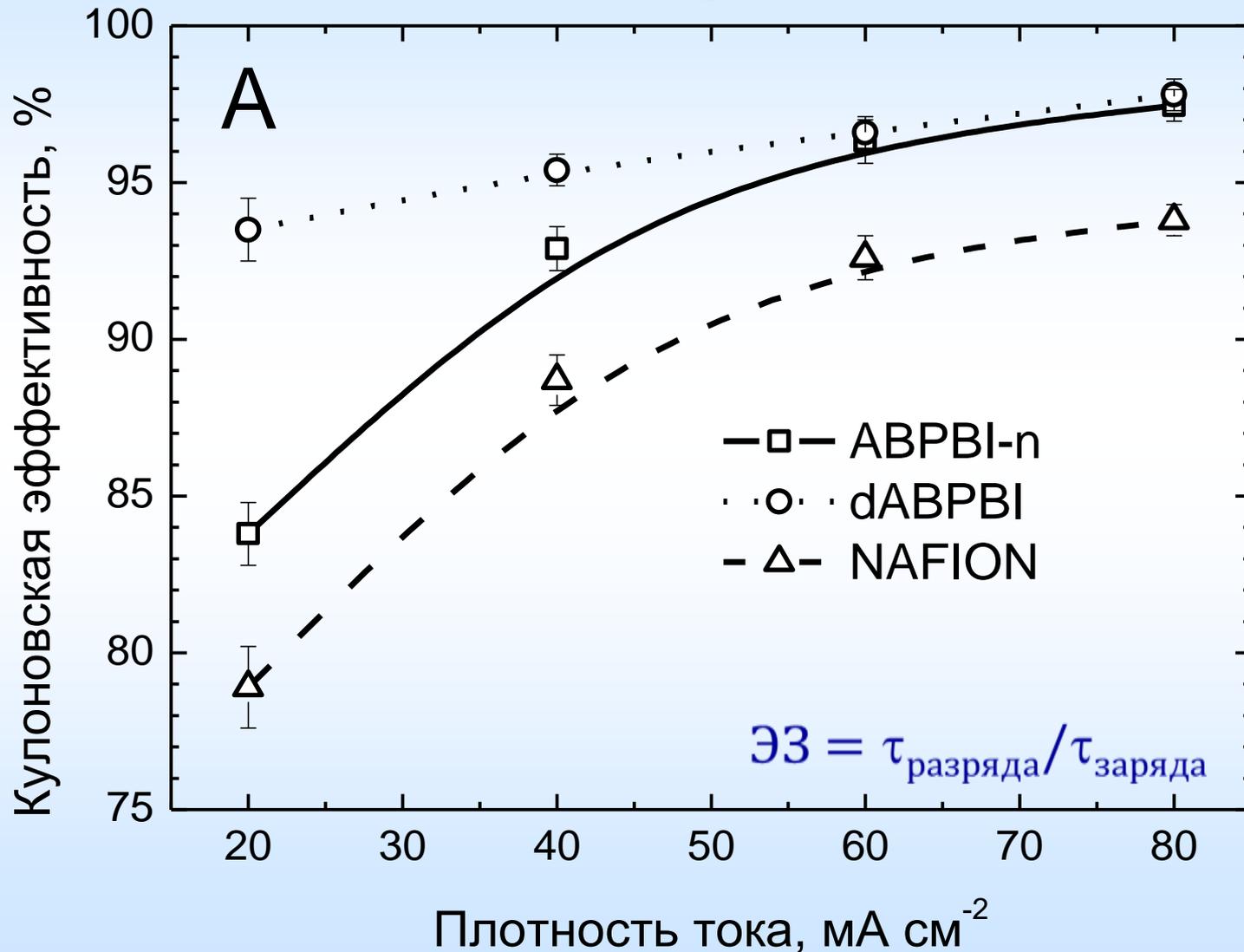
# Протонная проводимость и проницаемость мембран

мембрана	протонная проводимость (2.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), $\sigma_{SA}$ , мСм/см	протонная проводимость (1 M VOSO <sub>4</sub> + 2.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), $\sigma_{VS}$ , мСм/см	проницаемость, ванадил-ион, P, см <sup>2</sup> /мин
АБПБИ-исходный	7	5	$1,7 \times 10^{-9}$
АБПБИ-ДМФА	14	11	$1,6 \times 10^{-8}$
АБПБИ-ДМА	20	15	$3,2 \times 10^{-8}$
АБПБИ-НМП	27	19	$4,0 \times 10^{-8}$
нафион 115	79	63	$3,7 \times 10^{-6}$

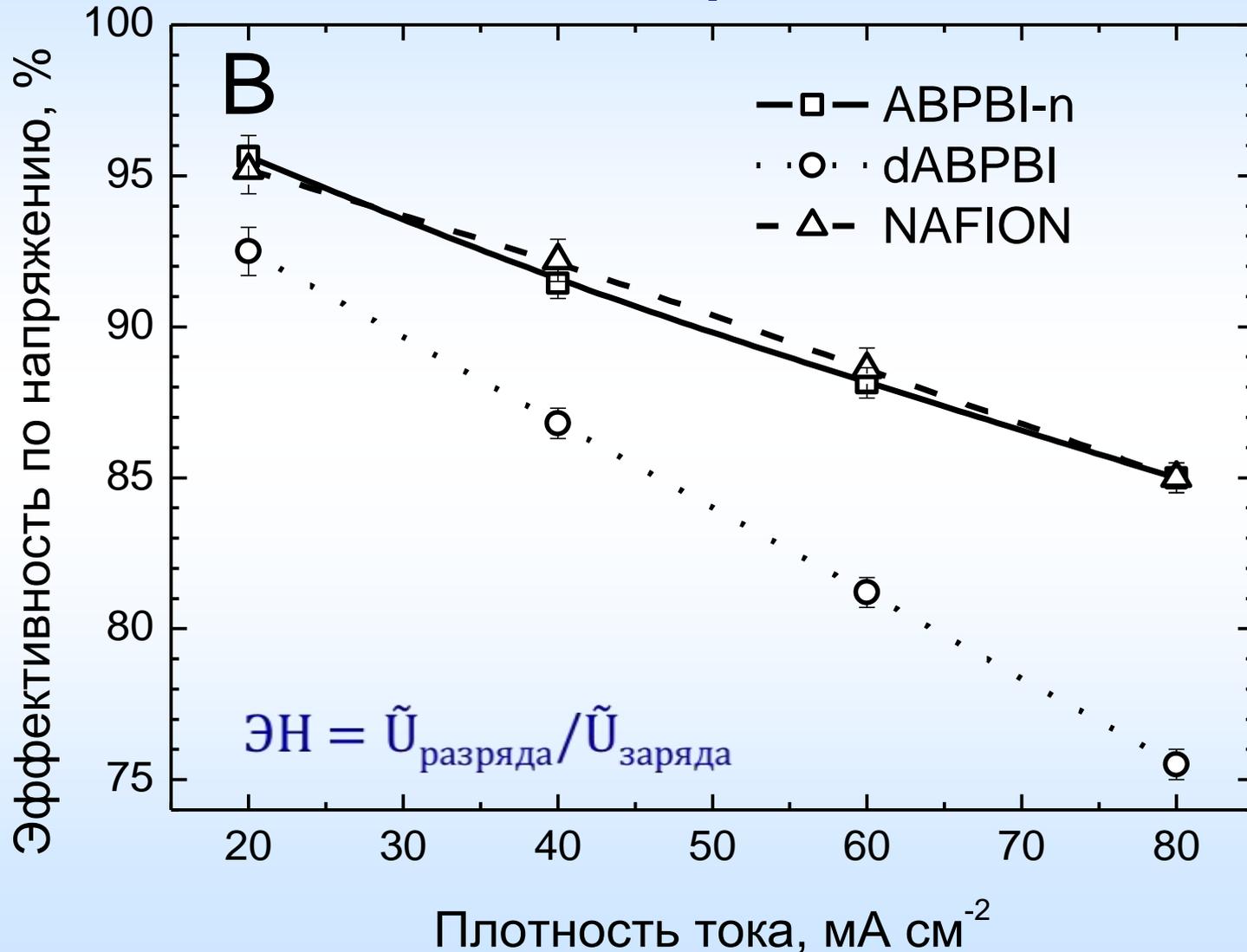
# Зарядные и разрядные кривые ячеек



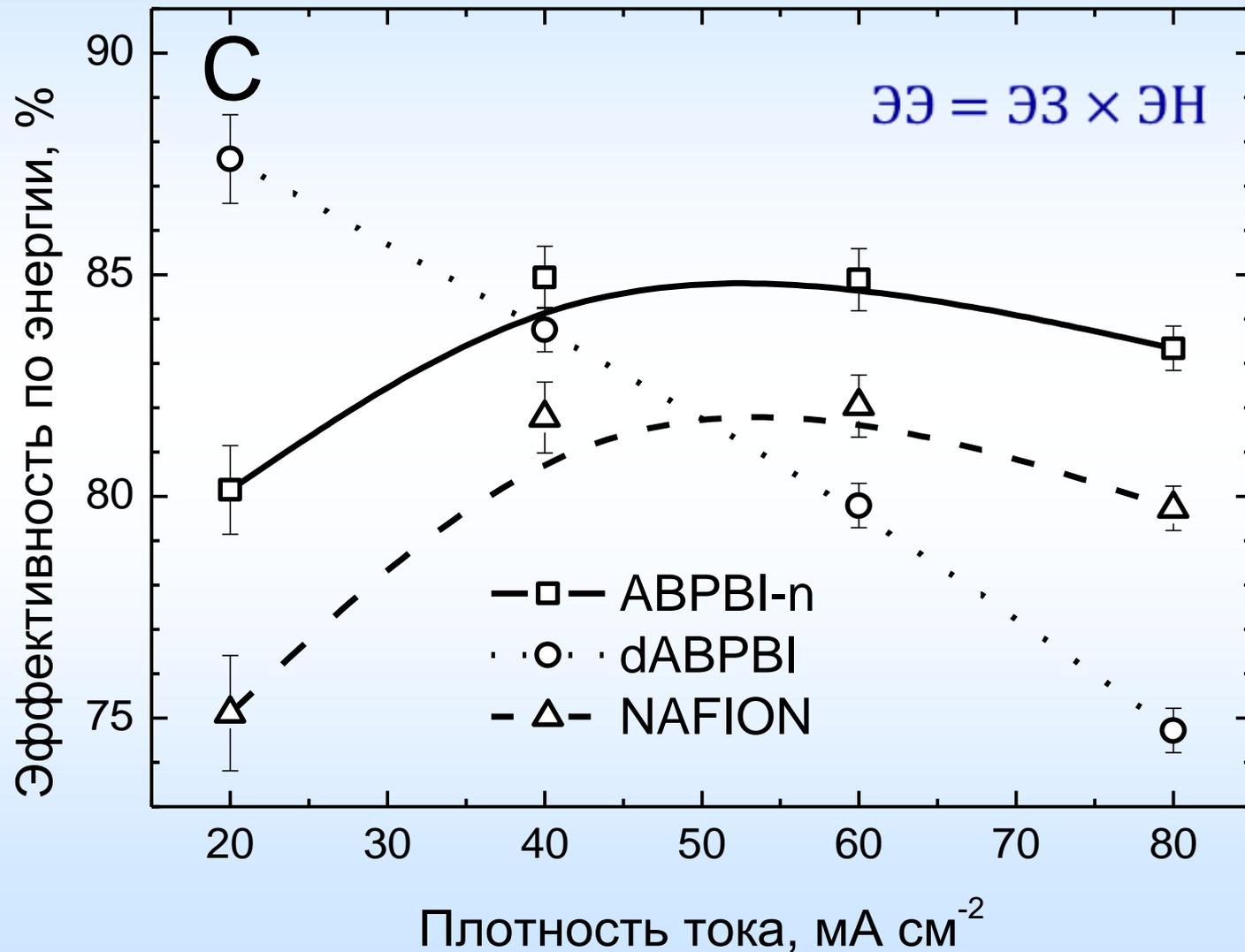
# Эффективности проточных батарей



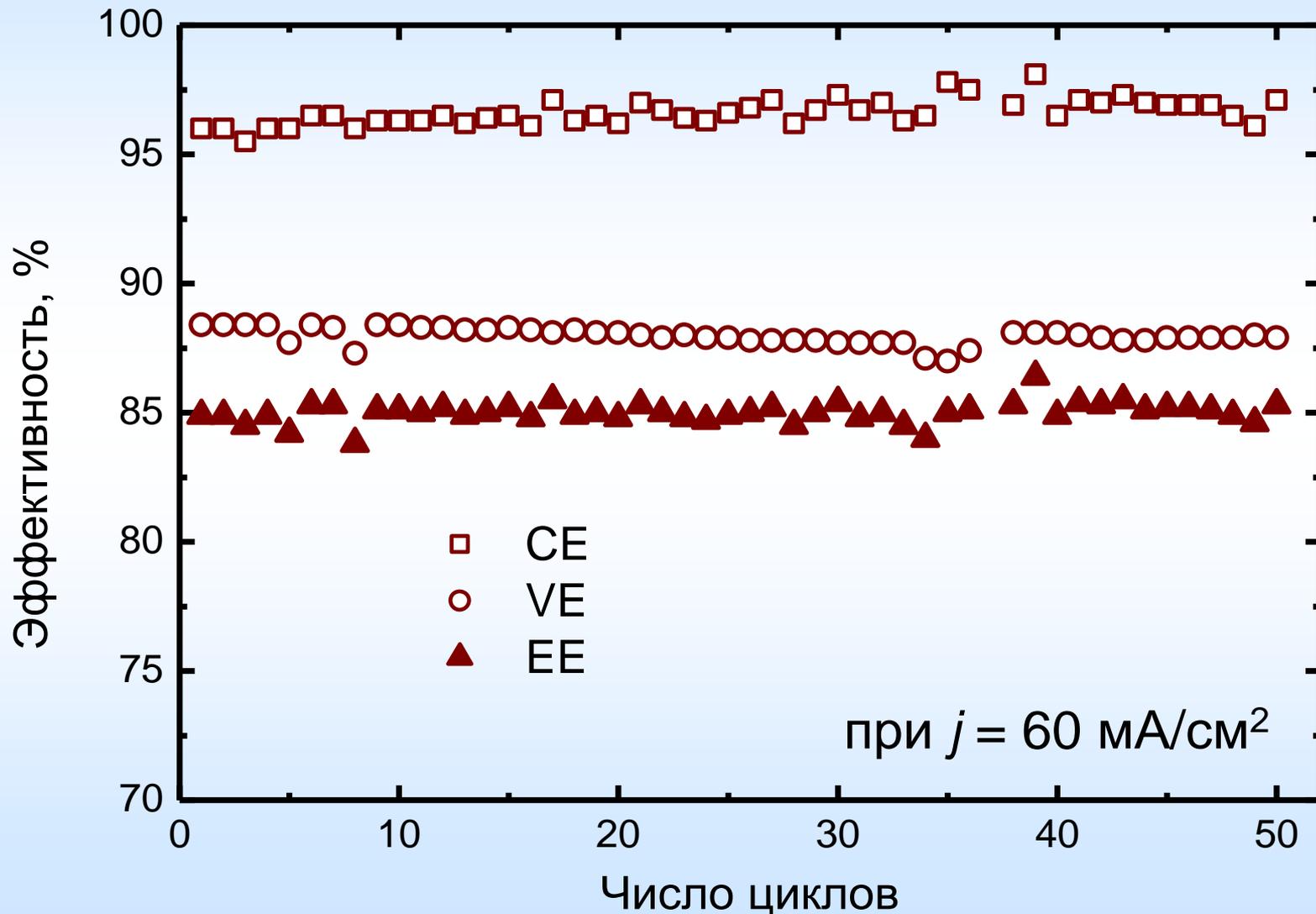
# Эффективности проточных батарей



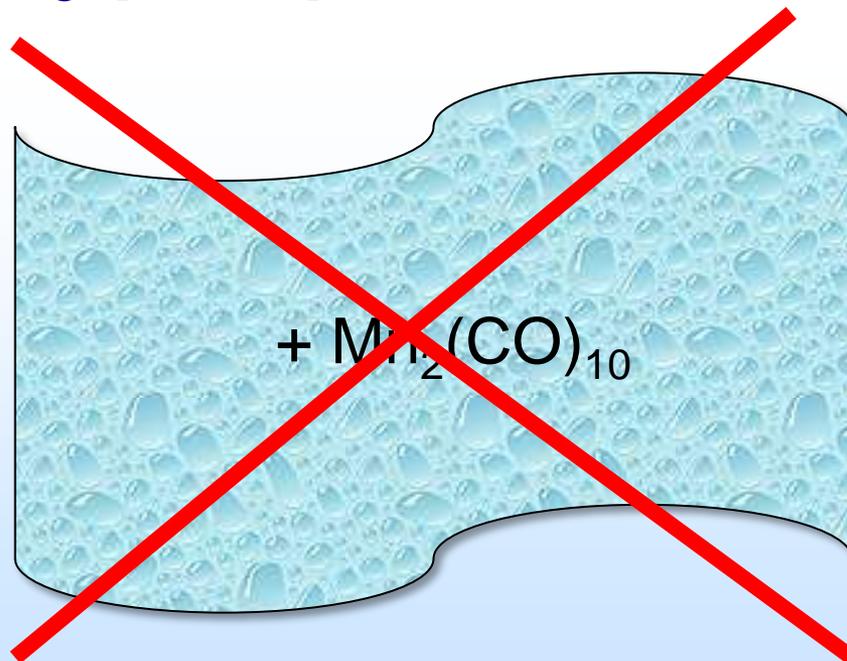
# Эффективности проточных батарей



# Ресурсные испытания



Деструкция  
полиолефиновых матриц  
при совместной экспозиции  
с карбонильным  
прекурсором в СК  $\text{CO}_2$



# Проблемы утилизации пластика

Мотивация: накопленные отходы



Механическая переработка



жигание



ля  
ка

# Термодеструкция полиолефинов

## Состояние исследований

### *Некаталитический (термический) пиролиз*

- температуры выше 500 °С
- продукты – смесь сложного состава

### *Каталитический пиролиз*

- температуры меньше: 100–200 °С
- выше чистота выхода продуктов
- подходящие катализаторы – цеолиты, оксиды металлов

# Термодеструкция полиолефинов

## Состояние исследований

### *Бескислородная атмосфера*

- большинство экспериментальных работ

### *Кислородсодержащая атмосфера*

- давление кислорода влияет на распределение продуктов
- типичными продуктами являются ацетон и уксусная кислота
- конкретное распределение продуктов варьируется от исследования к исследованию

# Термодеструкция полиолефинов

## Состояние исследований

### *Химическая переработка в СК средах*

- главным образом: СК вода и спирты
- предложены разные механизмы для различных типов пластика [Goto // *J. Supercrit. Fluids.* **2009**, 47, 500]

### *Химическая переработка в СК CO<sub>2</sub>*

- как сорастворитель в каталитическом гидролизе ПЭТФ [Li *et al.* // *AIChE J.* **2015**, 61, 200]
- очистка восков, как продуктов переработки полиолефинов [Azimi *et al.* // *Waste Manag.* **2019**, 97, 131]

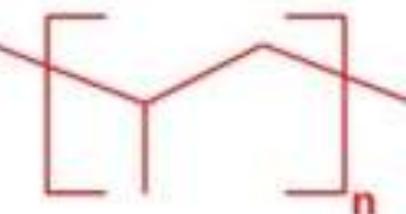
# Термодеструкция полиолефинов

## Перспективность исследований

*Химическая переработка в сверхкритическом диоксиде углерода*

- ✓ пластификация матрицы
- ✓ растворение низкомолекулярных продуктов
- ✓ хорошо развитые технологии экстракции
- ✓ перерабатываемый растворитель

# Термодеструкция полиолефинов в СК CO<sub>2</sub>



sc CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 135°C,  
MnO<sub>x</sub> aerogel



✓ sc CO<sub>2</sub> enhances thermal  
oxidation of polypropylene

✓ manganese oxide catalyst  
promotes selective oxidation



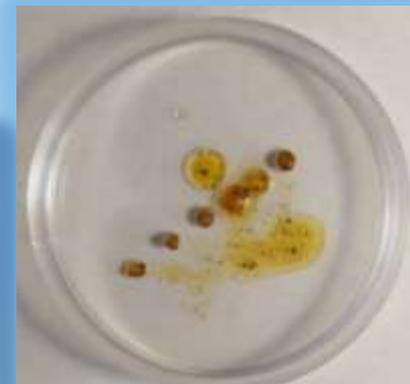
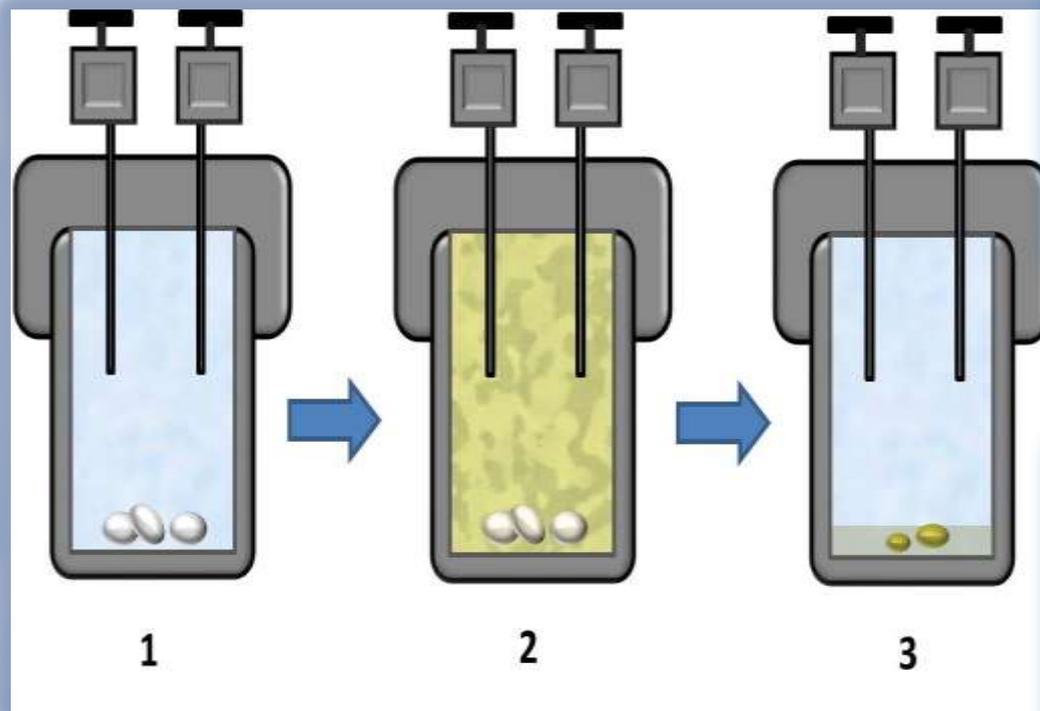
O<sub>2</sub>, 135°C,  
MnO<sub>x</sub> aerogel



✓ acetic acid is the main  
product of the process

The diagram illustrates the thermal degradation of polypropylene under two different conditions. On the left, the chemical structure of polypropylene is shown as a red zigzag line with a subscript 'n'. Two arrows originate from this structure: a green arrow pointing to the top-right and a black arrow pointing to the bottom-right. The top-right path involves supercritical CO<sub>2</sub> (sc CO<sub>2</sub>), O<sub>2</sub>, at 135°C, using MnO<sub>x</sub> aerogel as a catalyst. This process results in a petri dish containing a small amount of yellow residue. The bottom-right path involves O<sub>2</sub> at 135°C, also using MnO<sub>x</sub> aerogel. This process results in a petri dish containing a larger amount of yellow and brown residues. Three checkmarks on the right side of the diagram highlight key findings: sc CO<sub>2</sub> enhances thermal oxidation, the manganese oxide catalyst promotes selective oxidation, and acetic acid is the main product of the process.

# Термодеструкция полиолефинов в СК CO<sub>2</sub>



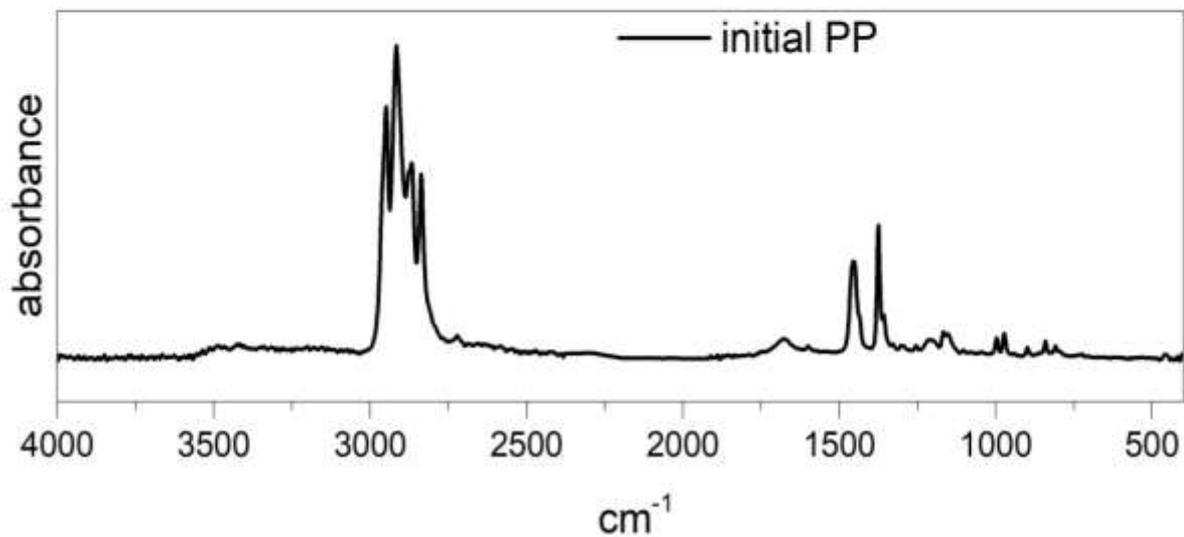
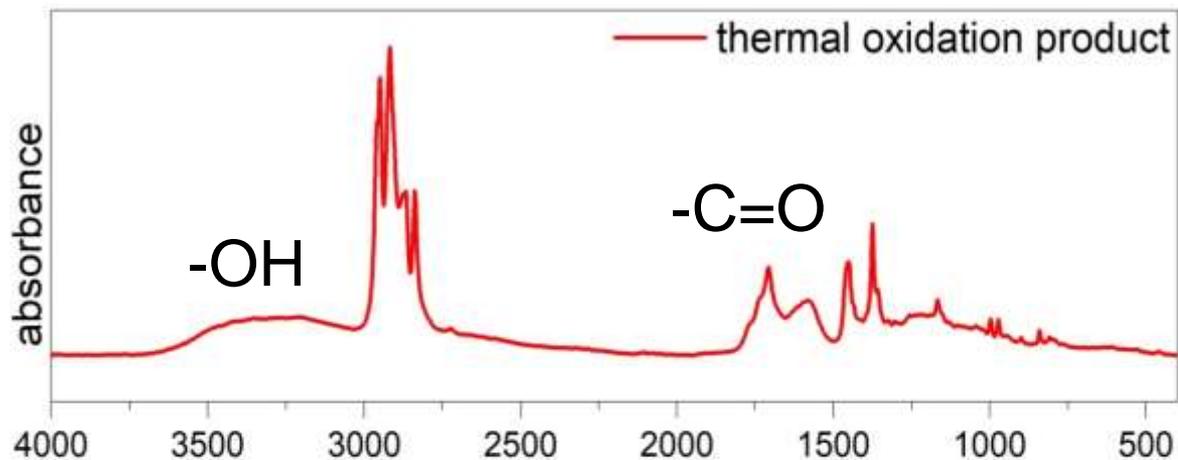
**135 °C, 280 атм**

# Термодеструкция ПП в СК CO<sub>2</sub>

O <sub>2</sub> :ПП, г/г	O <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	СК CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	СК CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
1,5				
3,0				

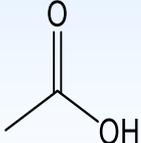
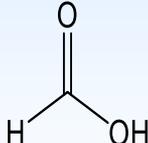
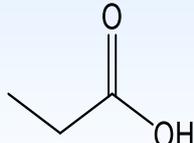
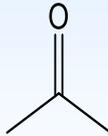
**135 °C, 280 атм**

# Термодеструкция ПП в СК CO<sub>2</sub>



# Термодеструкция ПП в СК CO<sub>2</sub>

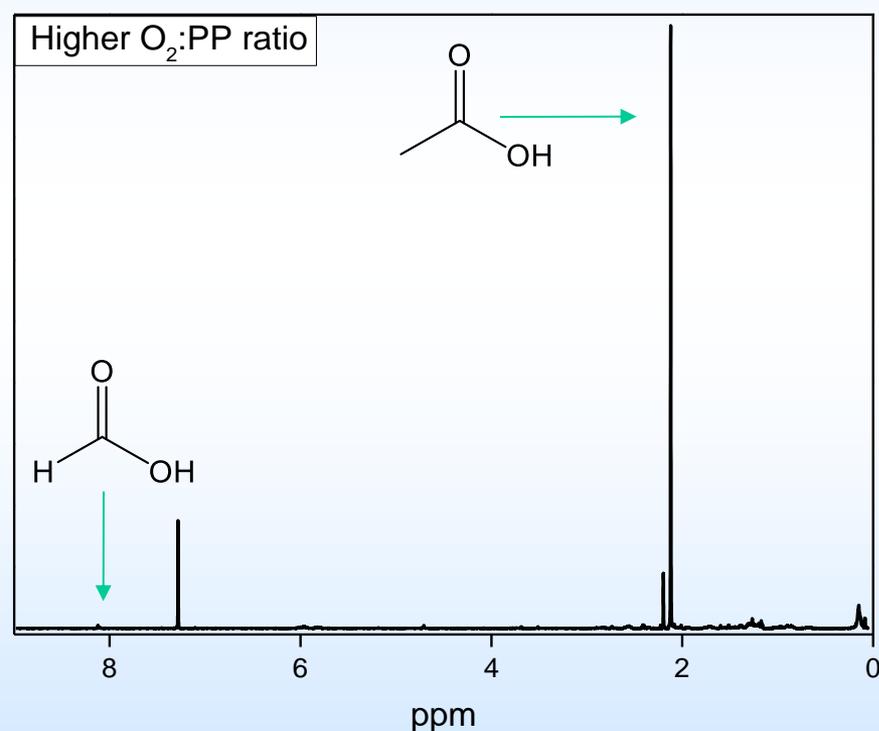
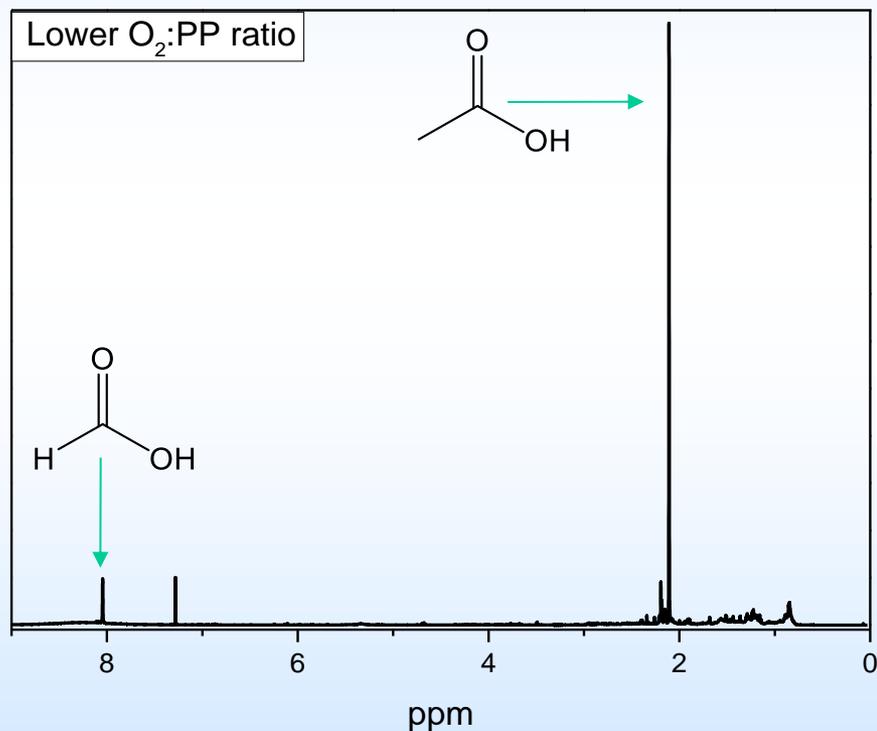
## Газовая хроматография/масс-спектрометрия

	O <sub>2</sub> : ПП, г/г Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Уксусная кислота, % 	Муравьиная кислота, % 	Пропионовая кислота, % 	Ацетон, % 
O <sub>2</sub>	1.5	82	8	2	8
СК CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	+	87	6	2	5
O <sub>2</sub>	3	97	—	3	—
СК CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	+	86	—	14	—
O <sub>2</sub>	1.5	68	14	6	12
СК CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	-	34	28	10	28
O <sub>2</sub>	3	64	13	7	6
СК CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	-	62	18	5	15

# Термодеструкция ПП в СК CO<sub>2</sub>

## <sup>1</sup>H ЯМР

Разные отношения O<sub>2</sub>:ПП



# Термодеструкция ПЭ в O<sub>2</sub> и смеси O<sub>2</sub> + СК CO<sub>2</sub>

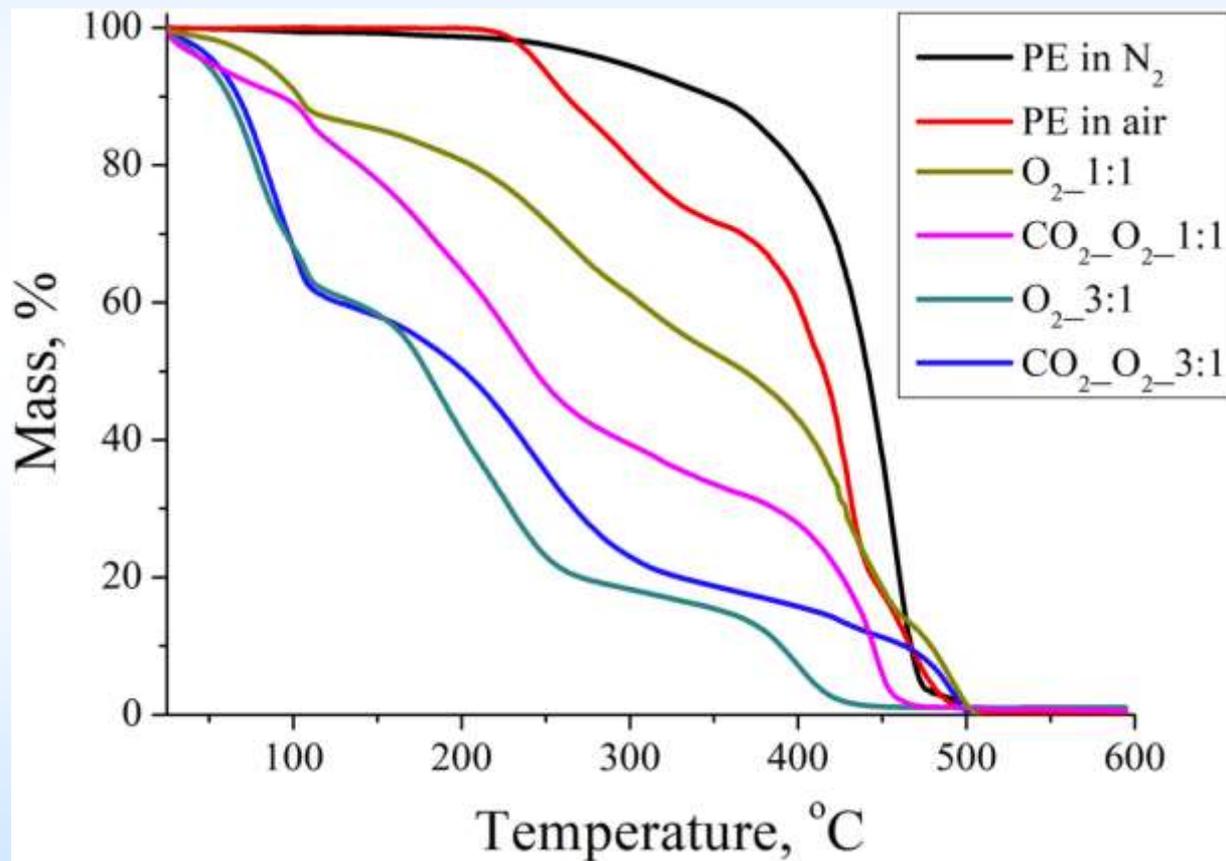
14 атм O<sub>2</sub>, 215 атм O<sub>2</sub> + СК CO<sub>2</sub>

140 °C, 24 ч



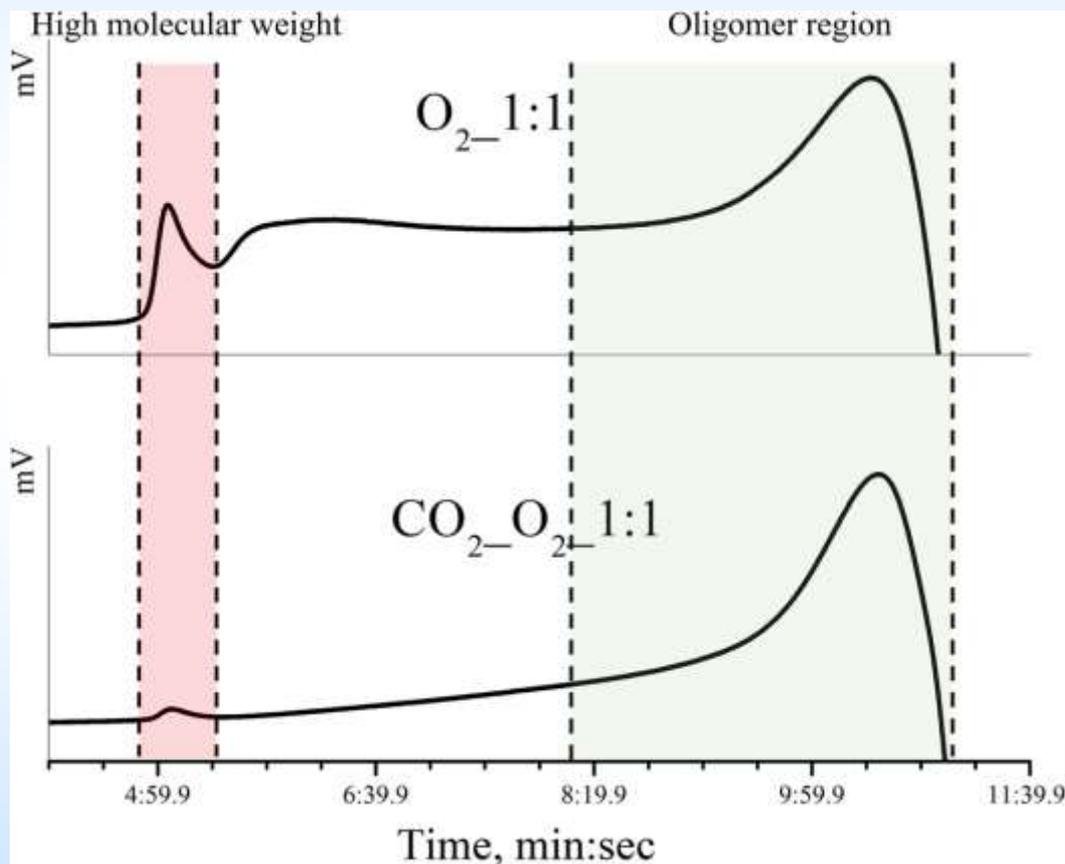
O <sub>2</sub> :PE	1:1 wt	1:1 wt	3:1 wt	3:1 wt
СК CO <sub>2</sub>	-	+	-	+
Mw, г/моль	2400-18000	450-2400	170-620	140-1250
уксусная /муравьиная/пропионовая	1/0.9/<0.1* 1/0.5/0.2**	1/0.7/0.1* 1/0.4/0.2**	1/0.6/0.1* 1/0.3/0.1**	1/0.8/0.1* 1/0.5/0.5**
	*ЯМР, **ГХ-МС			

# Термодеструкция ПЭ в $O_2$ и смеси $O_2 +$ СК $CO_2$



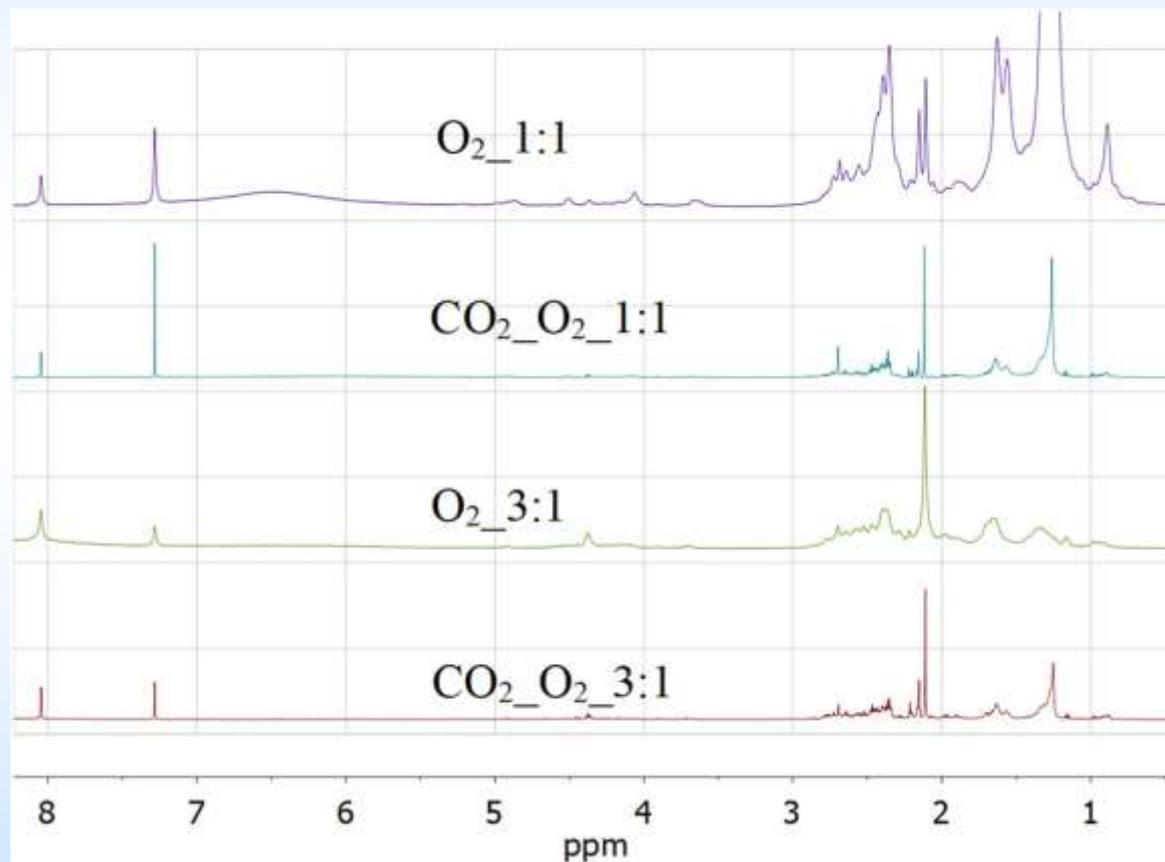
ТГА

# Термодеструкция ПЭ в $O_2$ и смеси $O_2 + СК CO_2$



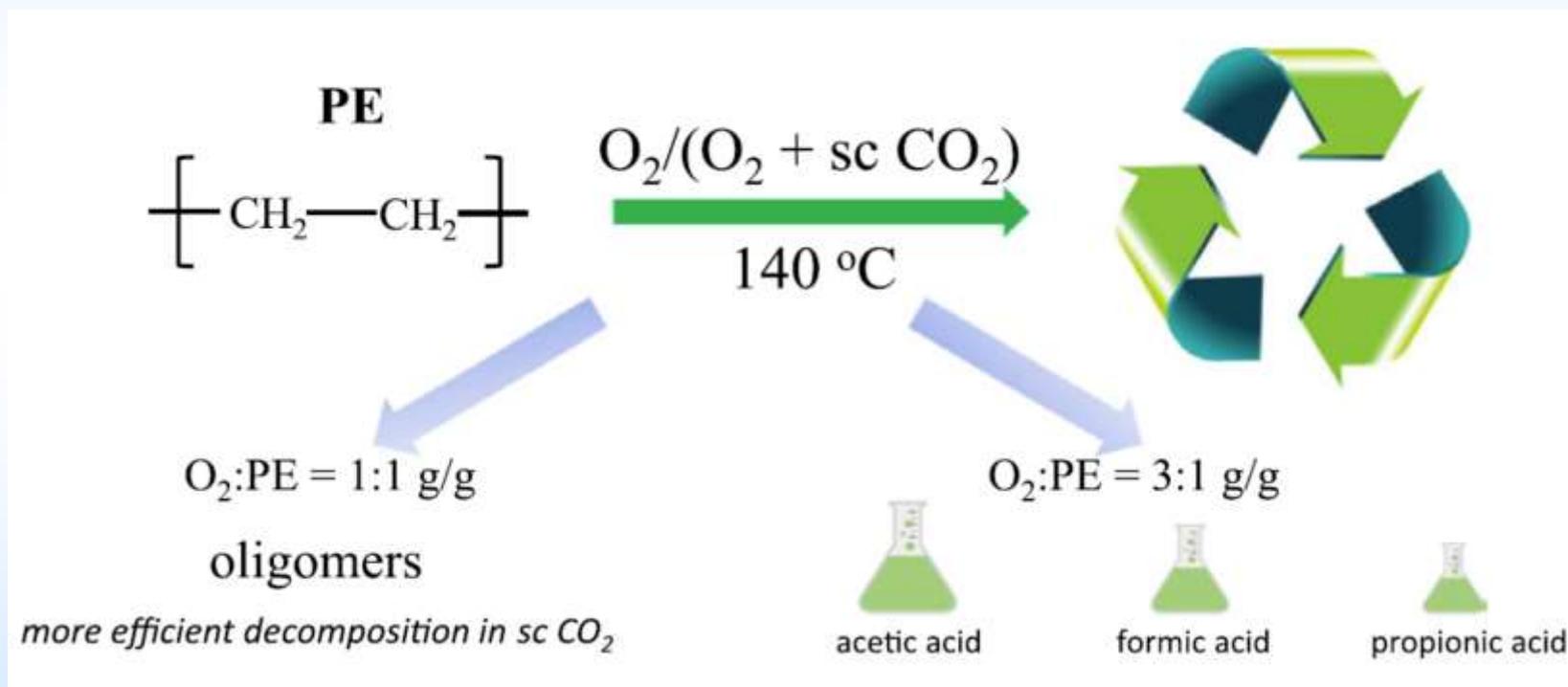
ГПХ

# Термодеструкция ПЭ в $O_2$ и смеси $O_2 + СК CO_2$

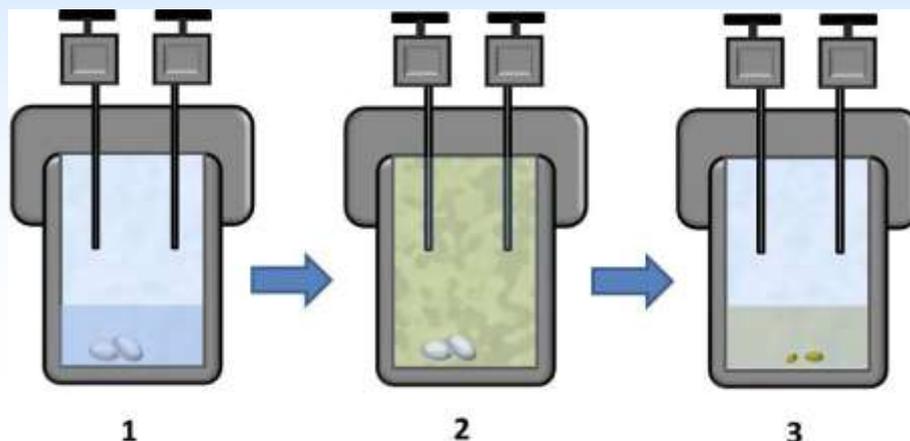


$^1H$  ЯМР

# Термодеструкция ПЭ в O<sub>2</sub> и смеси O<sub>2</sub> + СК CO<sub>2</sub>



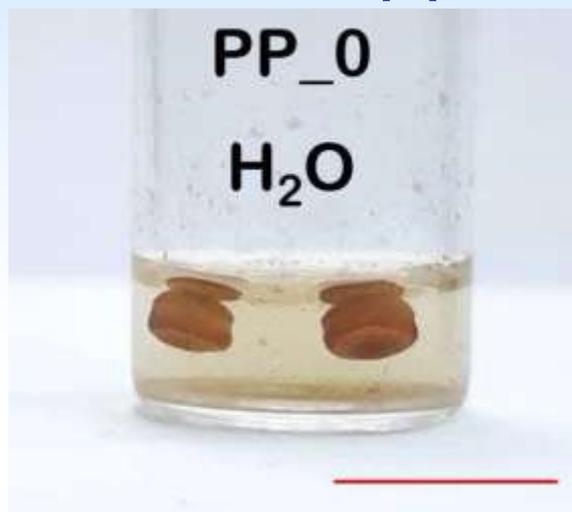
# Термодеструкция полипропилена в водных средах с кислородом



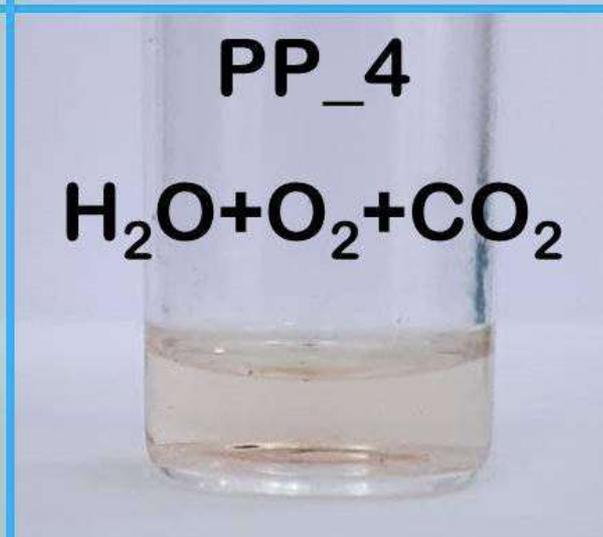
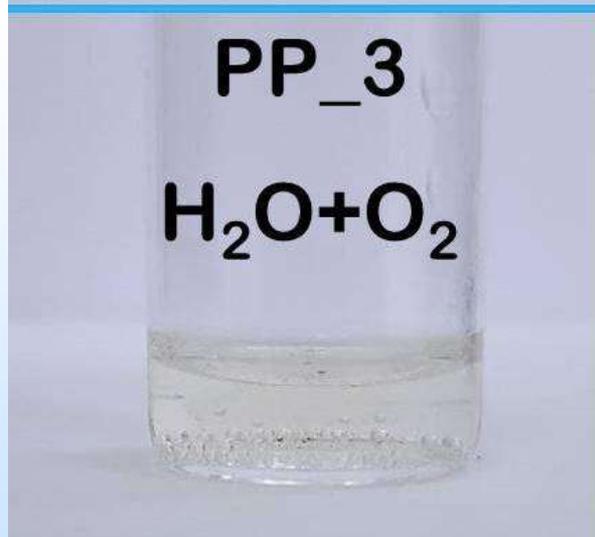
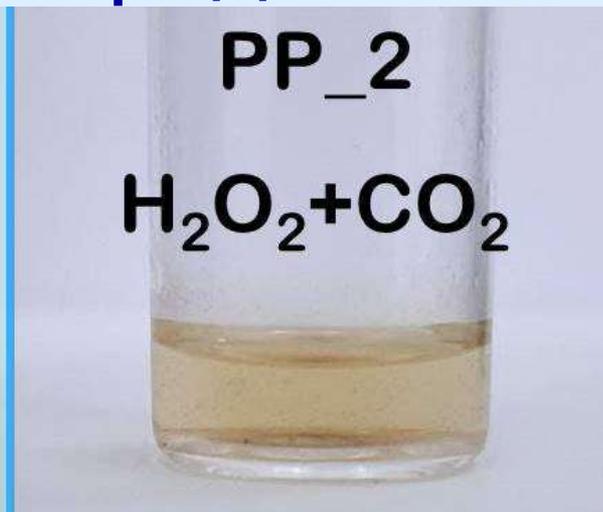
150 °С, 24 ч

среда разложения	образец	масса полимера, мг	масса кислорода, мг	плотность CO <sub>2</sub> , г/мл	полное давление при 150 °С
H <sub>2</sub> O	ПП_0	60	0	0	4.7
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>aq</sup> (30%)	ПП_1	60	200	0	14
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>aq</sup> +CO <sub>2</sub>	ПП_2	60	200	0.51	330
H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	ПП_3	60	200	0	14
H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	ПП_4	60	200	0.51	330

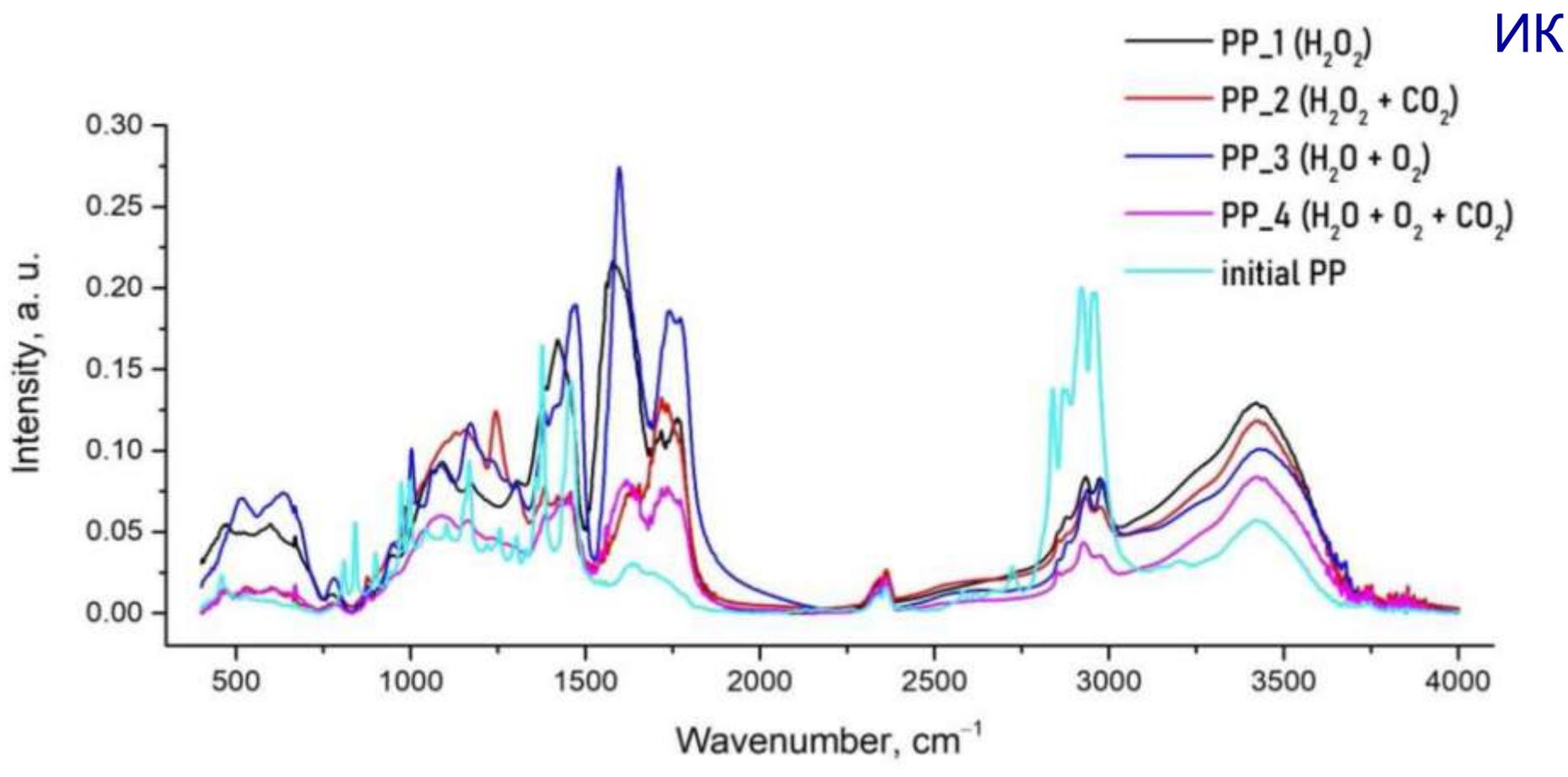
# Термодеструкция полипропилена в водных средах с кислородом



1 см

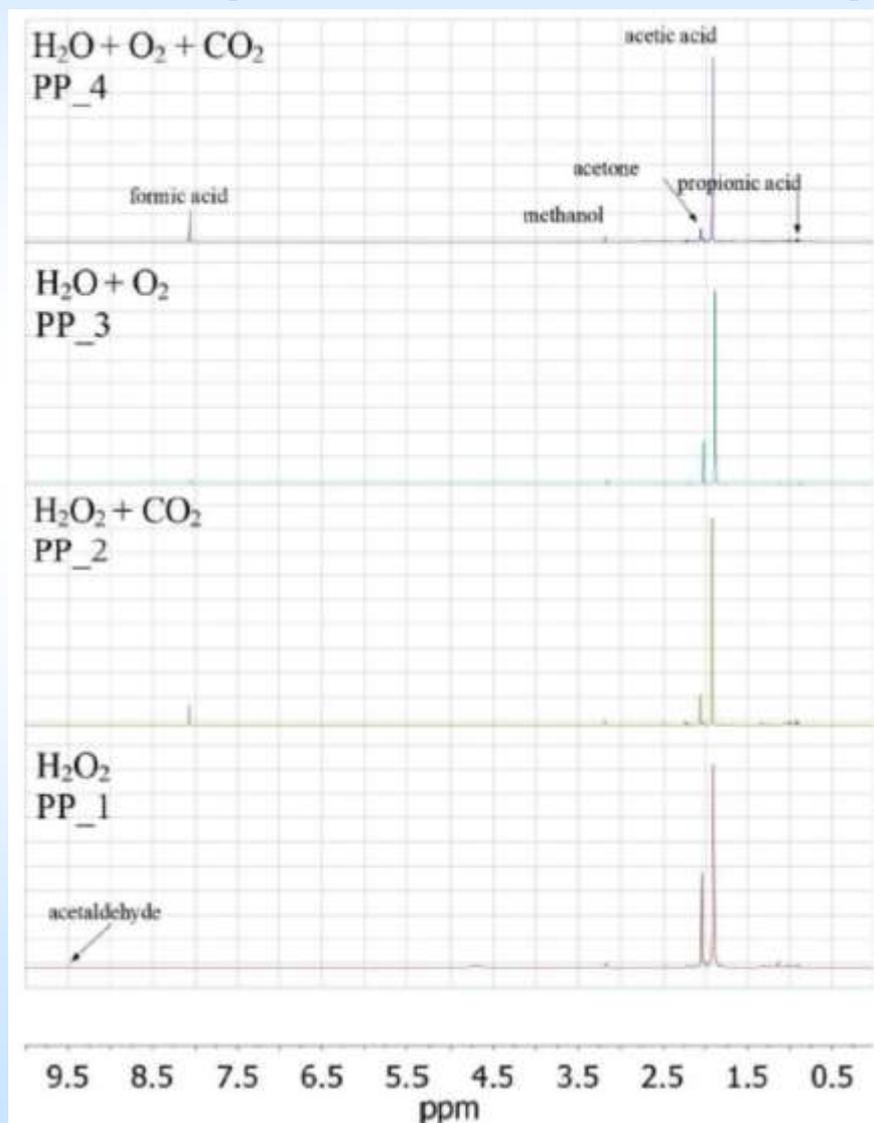


# Термодеструкция полипропилена в водных средах с кислородом



# Термодеструкция полипропилена в водных средах с кислородом

$^1\text{H}$  ЯМР



Zefirov *et al.* //

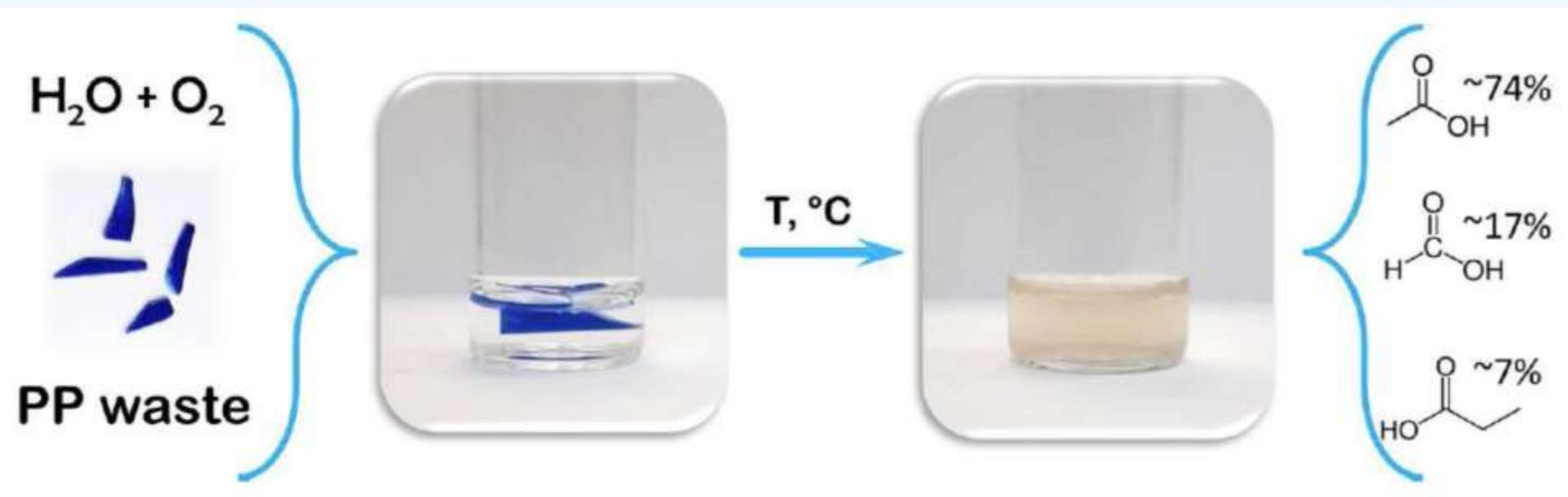
*Polymers*, **2022**, 14, 744

# Термодеструкция полипропилена в водных средах с кислородом

среда разложения	уксусная кислота, моль %		муравьиная кислота, моль %		пропионовая кислота, моль %	
	<sup>1</sup> H ЯМР	ГХ-МС	<sup>1</sup> H ЯМР	ГХ-МС	<sup>1</sup> H ЯМР	ГХ-МС
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>aq</sup> (30%)	96	71	3	26	1	3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>aq</sup> +CO <sub>2</sub>	69	70	28	21	3	9
H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	81	74	17	19	2	7
H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	60	73	37	21	3	6

среда разложения	молярная концентрация кислот, моль/л	расчетное полное содержание кислот, мг
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>aq</sup> (30%)	0.6	30
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>aq</sup> +CO <sub>2</sub>	1.0	60
H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	1.1	80
H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	0.9	60

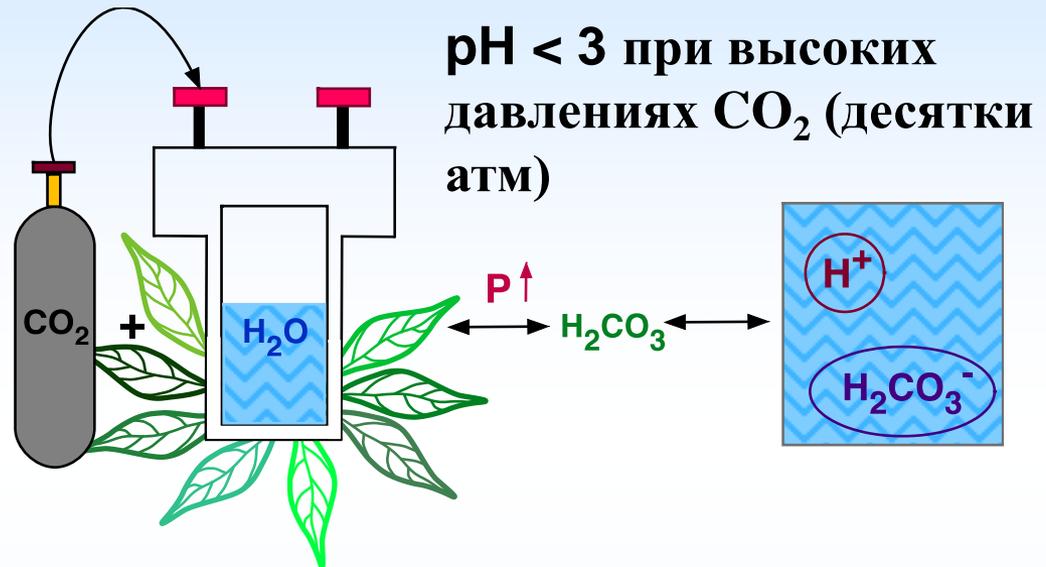
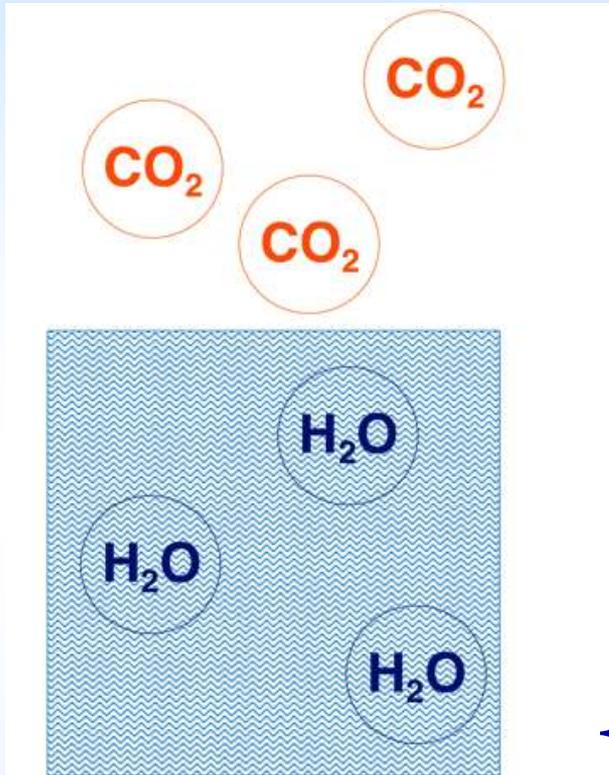
# Термодеструкция полипропилена в водных средах с кислородом



моделирование деструкции ПП мусора

# Бифазные системы с диоксидом углерода под давлением

# Бифазные системы $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ под давлением

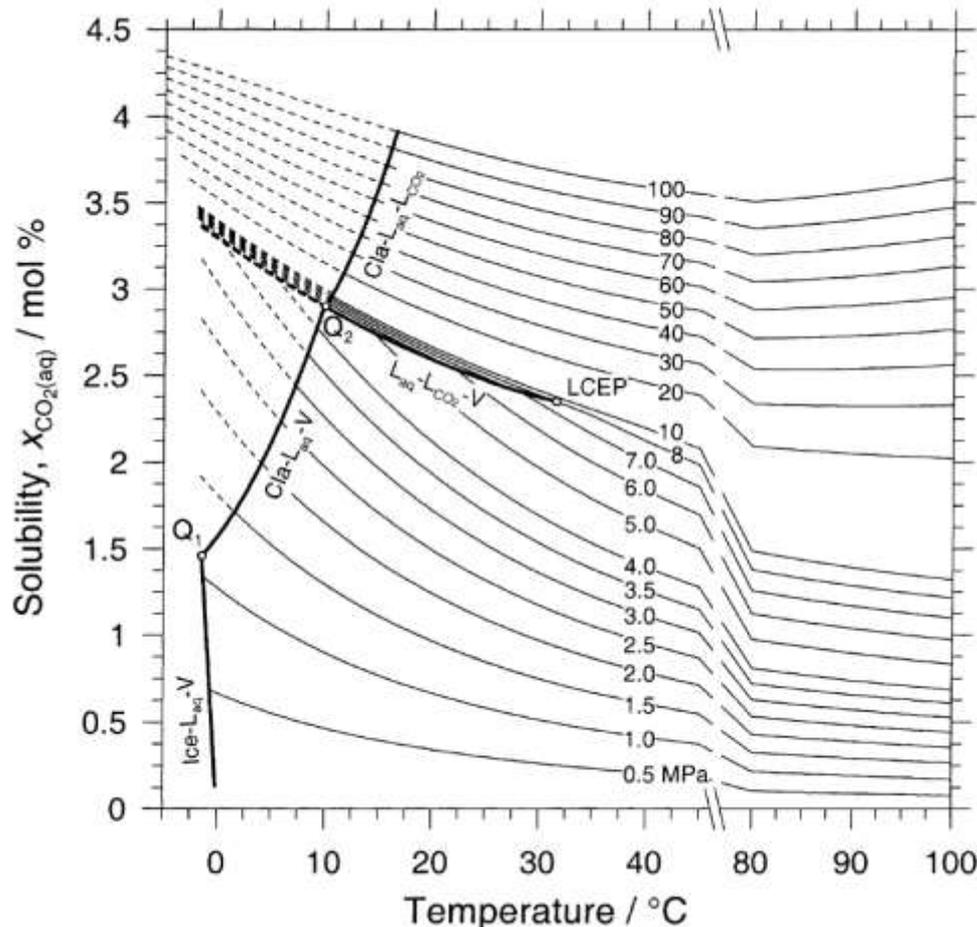
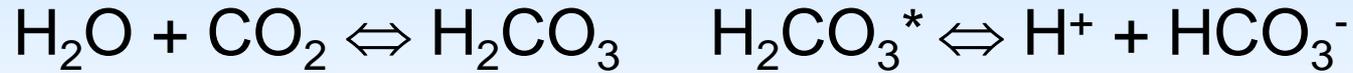
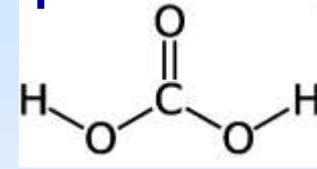


$\text{pH} < 3$  при высоких давлениях  $\text{CO}_2$  (десятки атм)

- Биомедицинские приложения:
- ✧ Антимикробная активность
  - ✧ Абсолютная биосовместимость

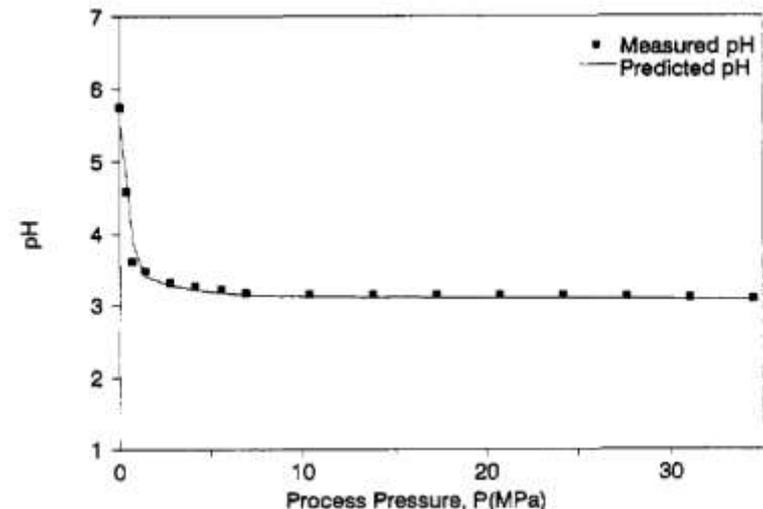
Присутствие **угольной кислоты** в водной фазе такой системы позволяет растворять в ней некоторые полимеры, приобретающие свойства **поликатионов** в кислых средах

# Бифазные системы $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ под давлением

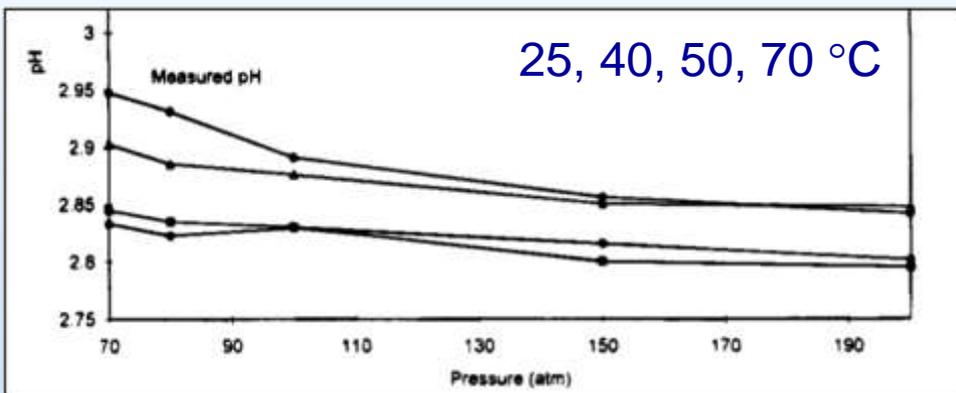
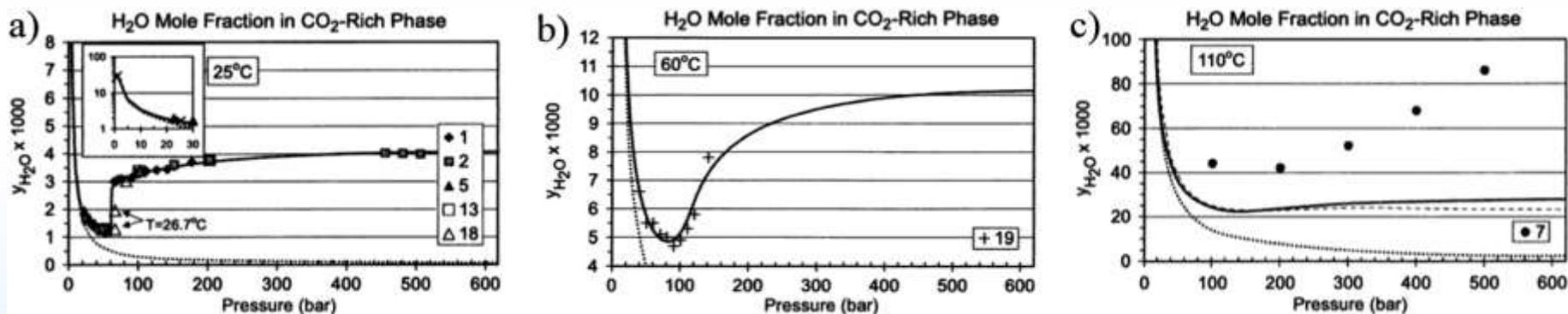
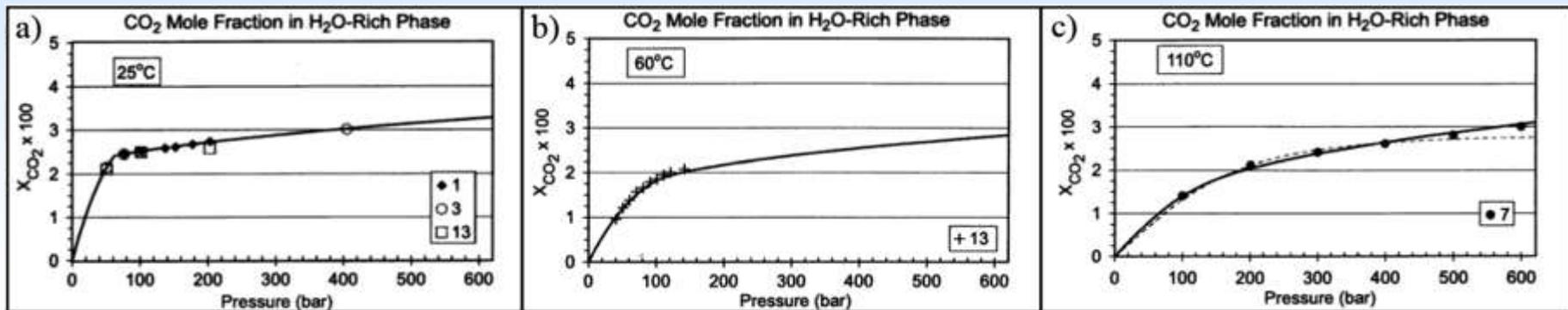


**Table IV. Measured pH Values of the Water-CO<sub>2</sub> System at Different Process Temperatures**

process pressure (P), MPa	measured pH at 32 °C	measured pH at 37 °C	measured pH at 42 °C
0	5.68 ± 0.04	5.70 ± 0.14	5.80 ± 0.00
0.690	3.55 ± 0.01	3.57 ± 0.01	3.66 ± 0.01
1.379	3.42 ± 0.00	3.44 ± 0.00	3.51 ± 0.01
2.069	3.35 ± 0.01	3.36 ± 0.01	3.42 ± 0.00
2.758	3.30 ± 0.01	3.29 ± 0.01	3.33 ± 0.01
4.137	3.23 ± 0.00	3.23 ± 0.01	3.26 ± 0.00
5.516	3.19 ± 0.00	3.20 ± 0.01	3.24 ± 0.01

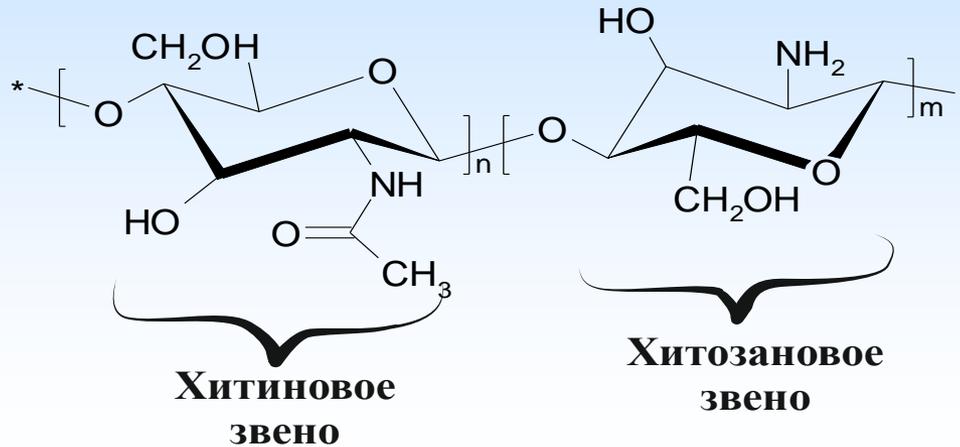


# Бифазные системы $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ под давлением

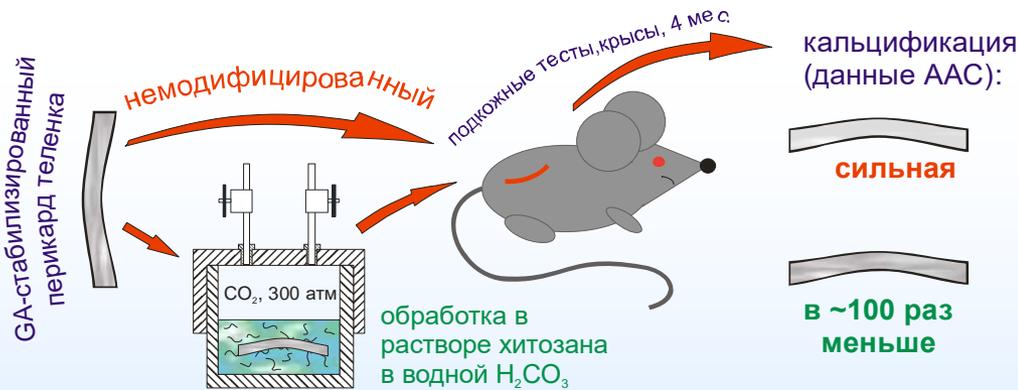


Водная фаза такой системы:  
самонейтрализующаяся  
кислая реакционная среда

# Хитозан: растворимый поликатион в кислых водных средах (угольная кислота)



- ✓ Нетоксичен
- ✓ Биосовместим
- ✓ Антимикробная активность



х Агрегация в водных растворах обычных кислот

- ✓ Композиции из **хитозана**, приготовленные в присутствии **угольной кислоты**, перспективны для биомедицинских приложений

# Протезы клапанов сердца



Центр сердечно-сосудистой хирургии  
имени А.Н. Бакулева РАМН

- **Механические протезы**

- + Прочность
- + Долговечность
- Пожизненная антикоагулянтная терапия
- Влияние на трансклапанный поток крови
- Тромбоз, образование фистул, нарастание паннуса, сужение просвета, эндокардит,...

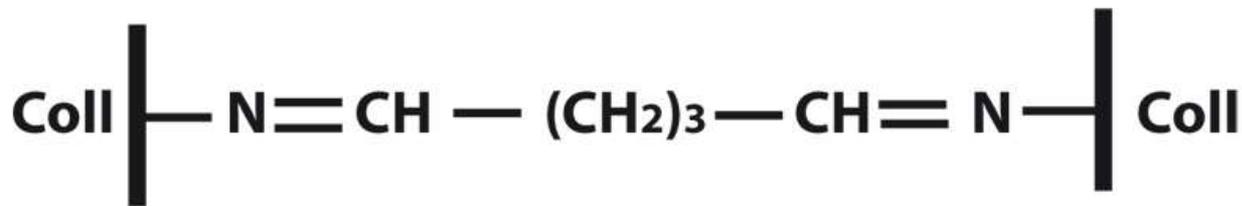
- **Протезы из биологических тканей (биопротезы)**

- + Не требуется антикоагулянтная терапия
- + По гемодинамическим характеристикам близки нативным
- Развитие тканевой дегенерации
- Кальцификация
- Срок службы 10–12 лет

# ИЗ КАКОЙ БИОТКАНИ ИЗГОТАВЛИВАЮТ БИОПРОТЕЗЫ?

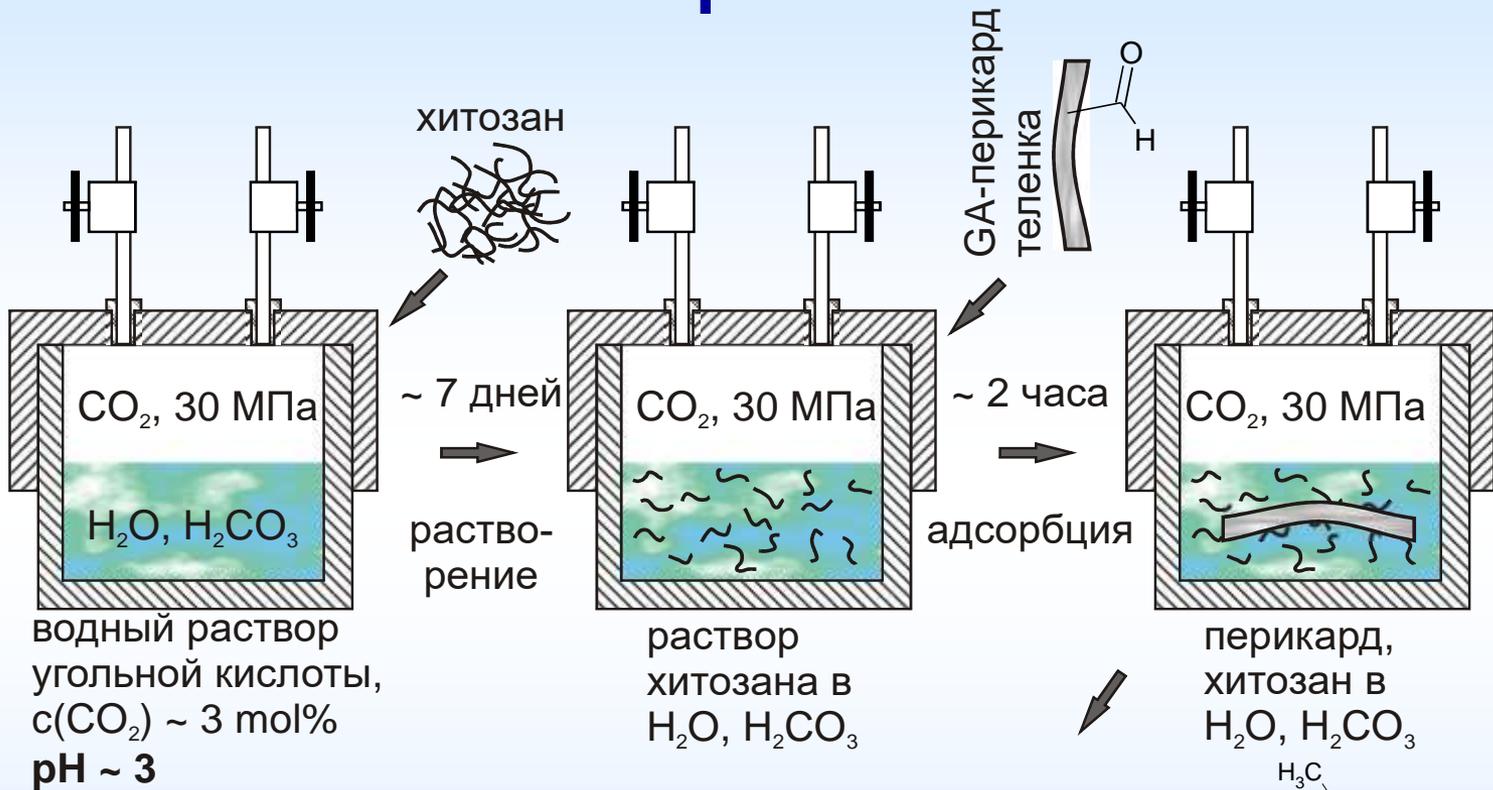
## КСЕНОТКАНЬ: ТКАНЬ ЧУЖЕРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

- **Перикард** теленка/свиньи;
- Клапаны свиньи (аортальный, легочный, митральный)
- Ксеноткань обрабатывают химическими агентами, образующими ковалентные сшивки между белковыми макромолекулами внеклеточного матрикса – **коллагеном**, эластином и др.
- В качестве стабилизирующего сшивающего агента наиболее часто применяют глутаровый альдегид (ГА), достигая хороших **механических характеристик** ткани.

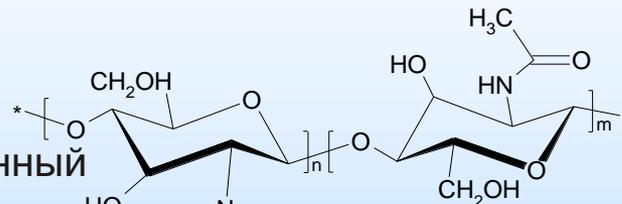


- НО! Такая обработка приводит к образованию на поверхности биоткани свободных альдегидных групп, потенцирующих **кальциноз и цитотоксичность**

# Формирование хитозанового покрытия

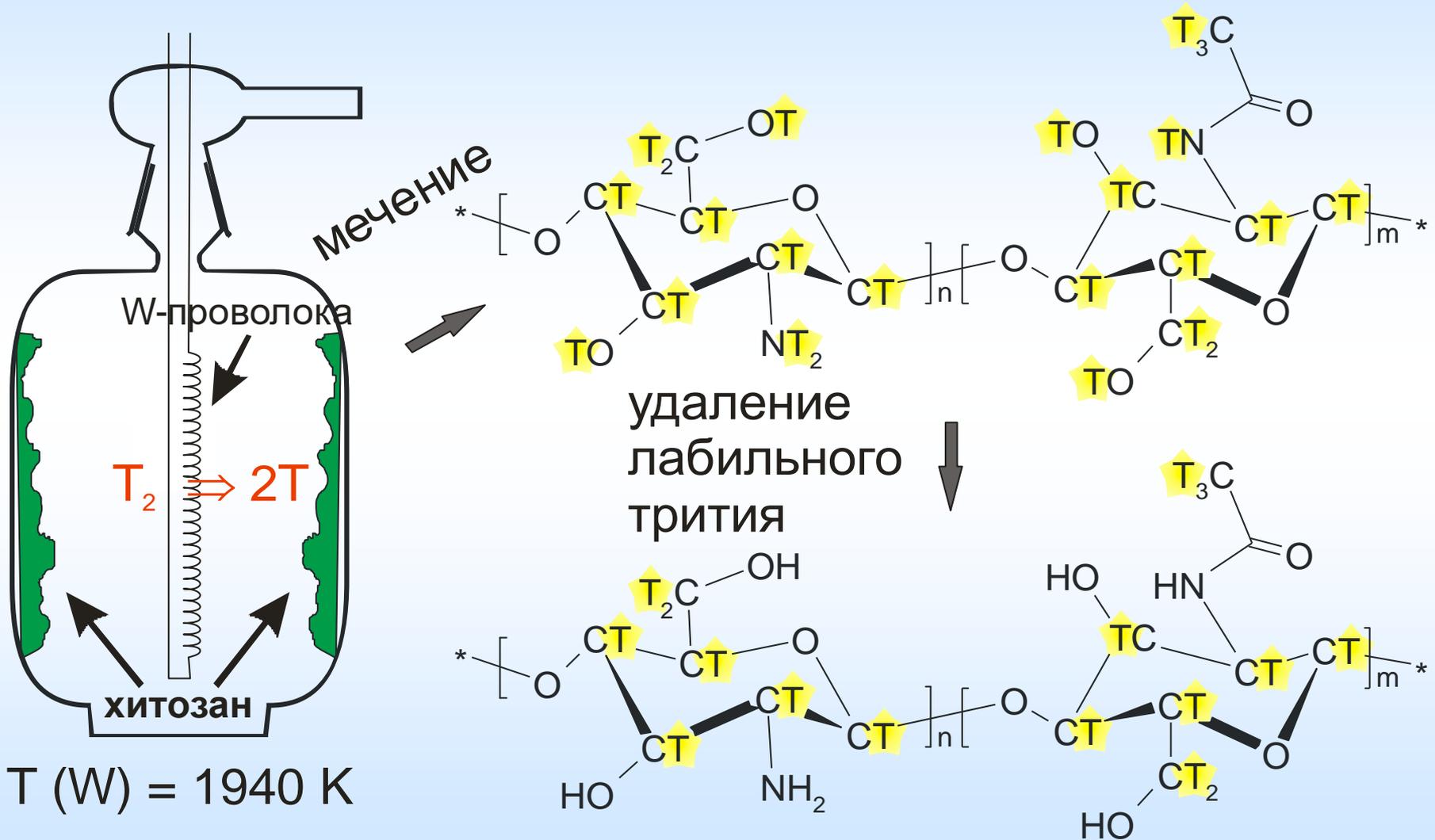


покрытый хитозаном  
 GA-стабилизированный перикард телянка

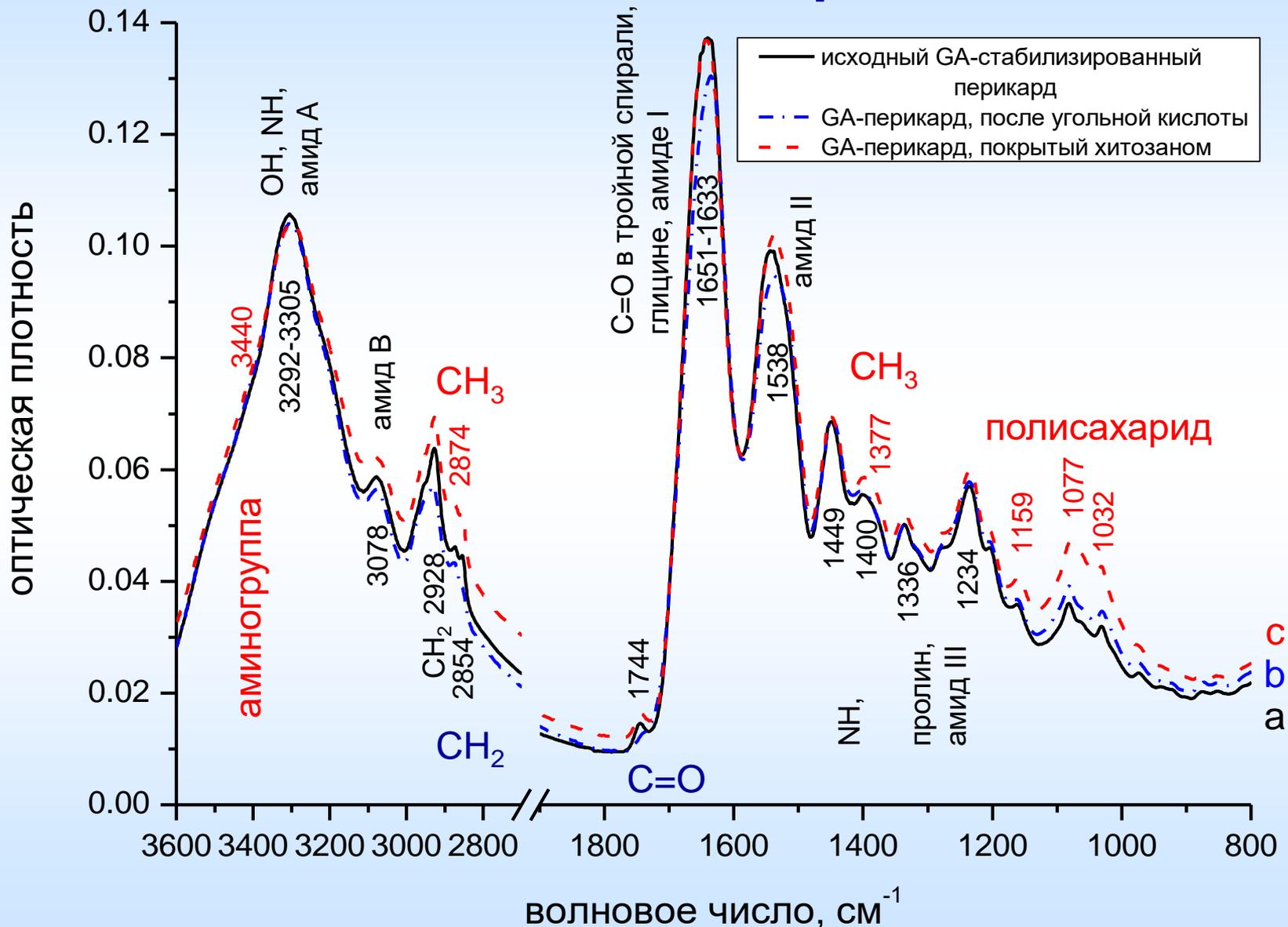


количество связанного хитозана ~ 1.0 wt%

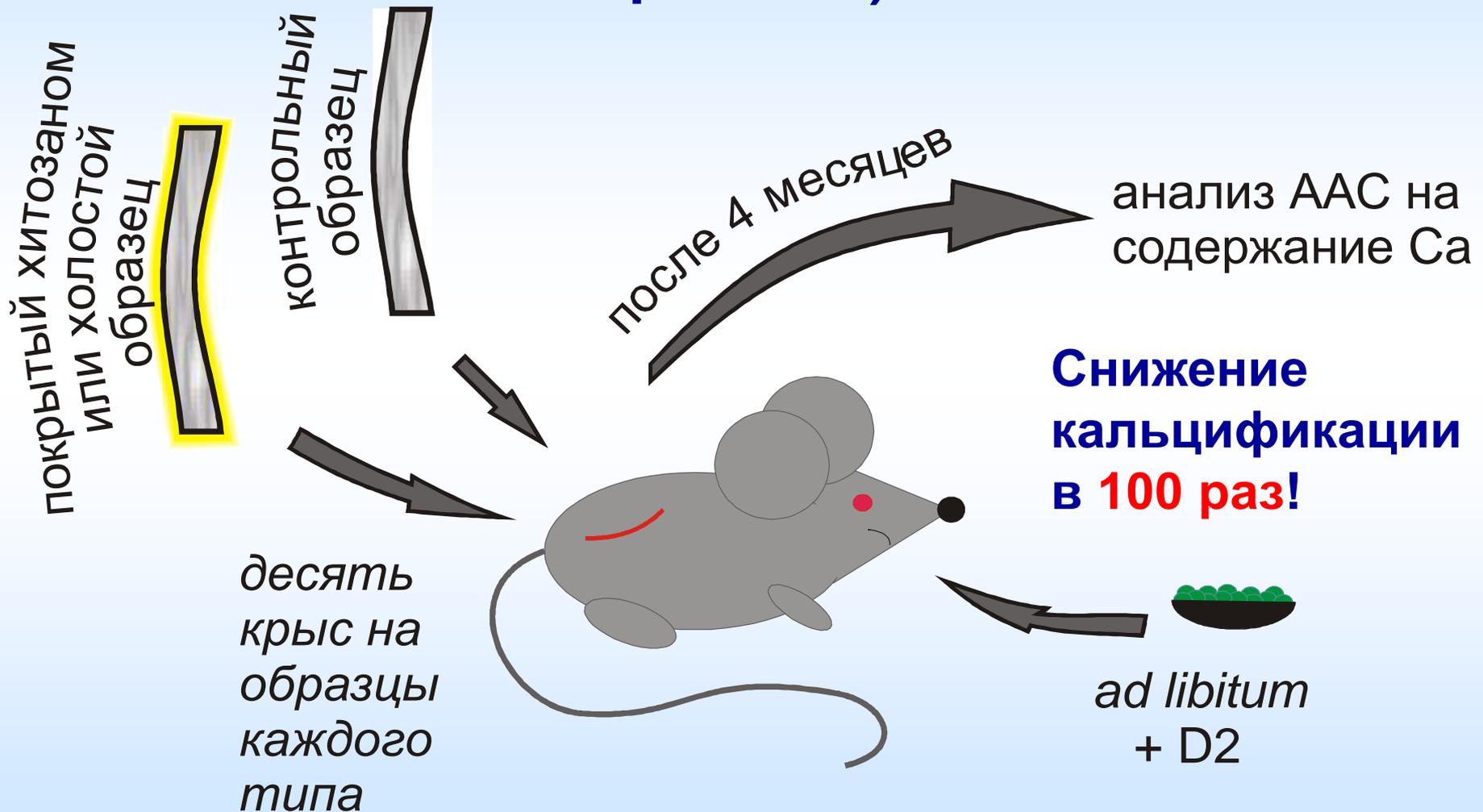
# Формирование тритиевой метки



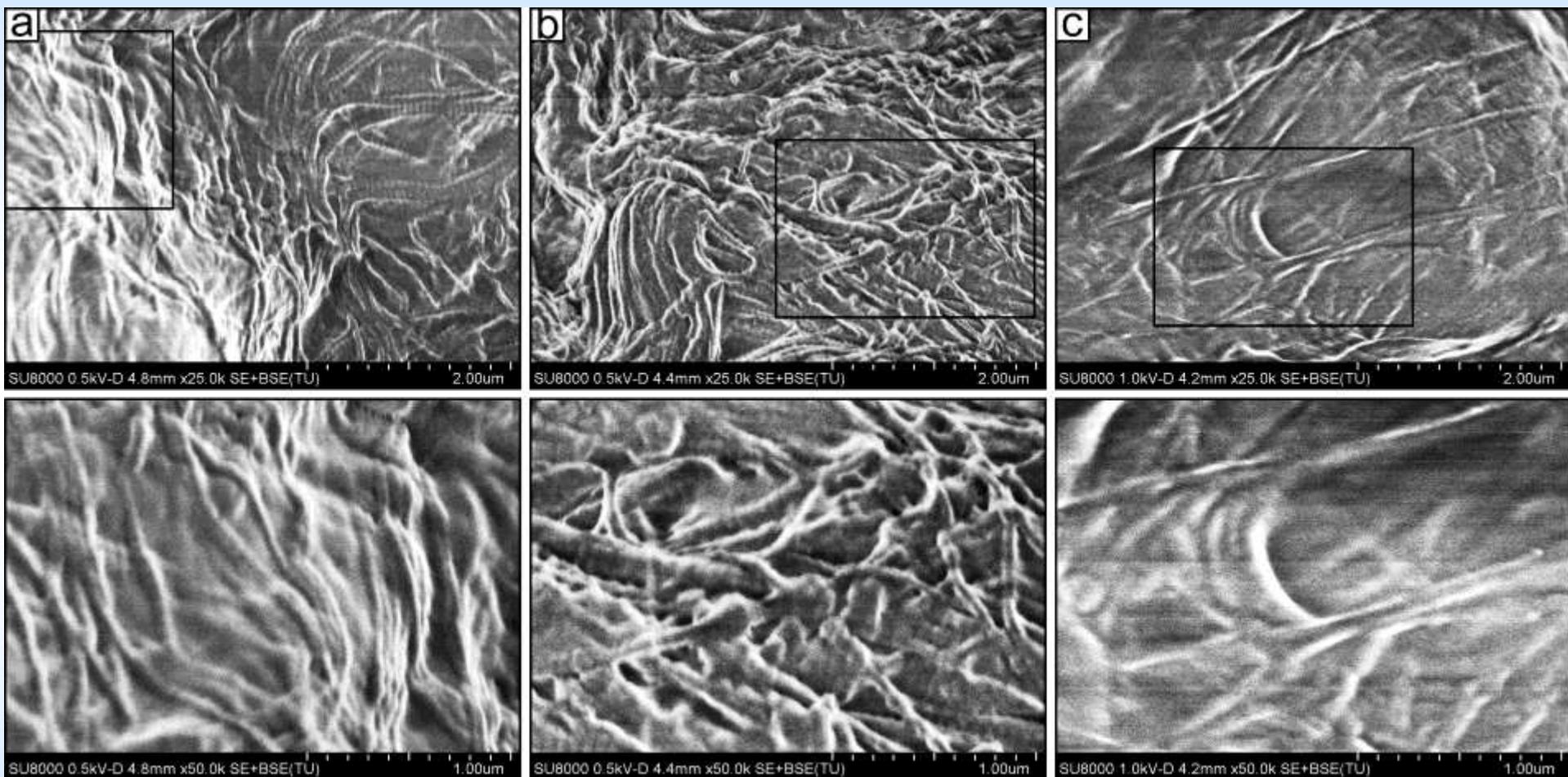
# ИК НПВО спектроскопия



# Тестирование *in vivo* (подкожно, крысы)



# Морфология перикарда: анализ СЭМ



исходный, GA-  
стабилизированный

экспонир. в угольной  
к-те без хитозана

экспонир. в угольной  
к-те с хитозаном

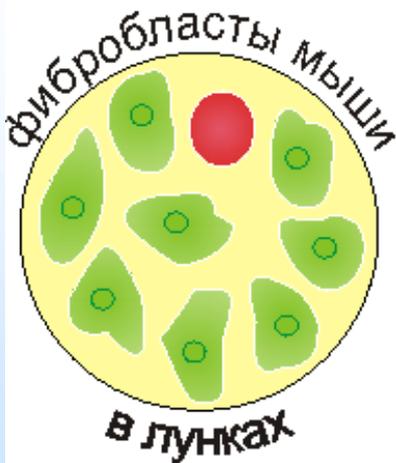
# Механические свойства перикарда

число образцов	предел прочности, $\sigma_{ts}$ , МПа	деформация при разрыве, $\varepsilon$ , %	модуль Юнга (нач.), $E_{low}$ , МПа	модуль Юнга (кон.), $E_{high}$ , МПа
<i>исходный перикард</i>				
40	: $15.1 \pm 0.7$	: $41 \pm 2$	: $5.7 \pm 0.3$	: $71 \pm 1$
40	⊥: $7.3 \pm 0.4$	⊥: $41 \pm 1$	⊥: $4.6 \pm 0.2$	⊥: $37 \pm 1$
<i>после угольной кислоты без хитозана</i>				
16	: <b><math>17 \pm 3</math></b>	: <b><math>46 \pm 2</math></b>	: <b><math>3.6 \pm 1.2</math></b>	: $57 \pm 3$
18	⊥: $9 \pm 3$	⊥: $41 \pm 2$	⊥: <b><math>2.9 \pm 1.3</math></b>	⊥: $33 \pm 3$
<i>после угольной кислоты с хитозаном</i>				
18	: <b><math>17 \pm 3</math></b>	: <b><math>62 \pm 2</math></b>	: $6.0 \pm 1.2$	: $41 \pm 2$
48	⊥: $7 \pm 3$	⊥: $42 \pm 2$	⊥: $4.7 \pm 0.7$	⊥: $23 \pm 2$

# GA-стабилизированный перикард теленка

контрольный образец

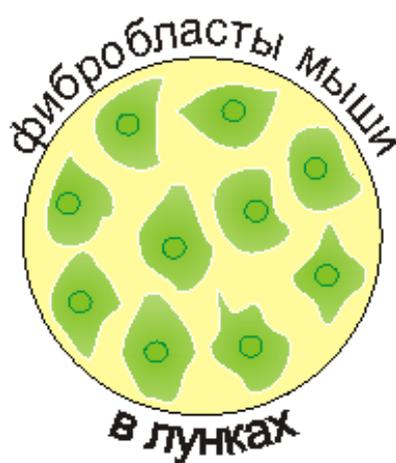
экстракт



лизис < 20%

образец, обработанный в угольной кислоте

экстракт



нет лизиса

образец, покрытый хитозаном

экстракт



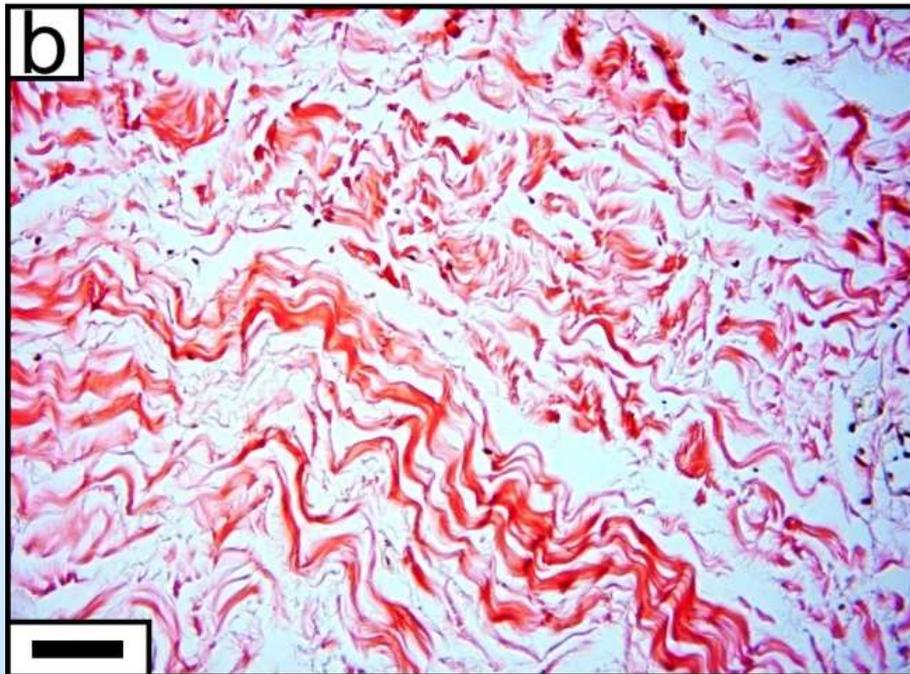
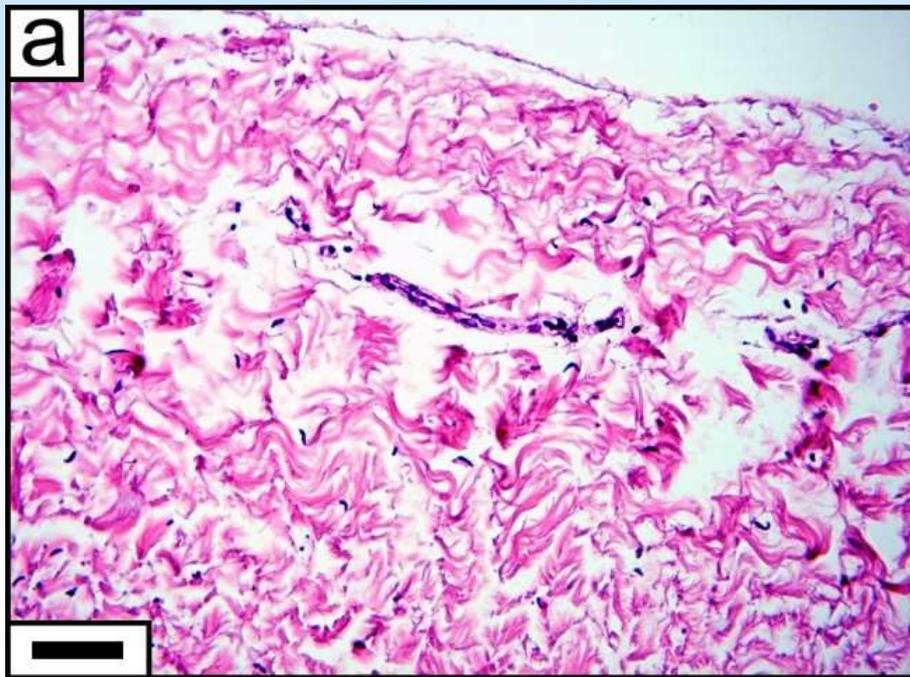
нет лизиса

## Тестирование на биосовместимость

экстракция / связывание остаточного ГА

# Бактерицидные свойства (log КОЕ)

	грамположительные				грамотрицательные			
после	<i>S. aureus</i>	<i>S. haemolyticus</i>	<i>B. cereus</i>	<i>C. albicans</i>	<i>Ps. aeruginosa</i>	<i>E. coli</i>	<i>E. cloacae</i>	<i>K. pneumoniae</i>
<i>перикард с хитозаном, нанесенным из угольной кислоты</i>								
инокуляции	нет КОЕ	нет КОЕ	2.92 ± 0.02	2.85 ± 0.01	1.67 ± 0.05	3.46 ± 0.01	2.68 ± 0.01	1.70 ± 0.06
инкубации	нет КОЕ	нет КОЕ	2.93 ± 0.02	1.64 ± 0.03	0.95 ± 0.05	0.30 ± 0.04	нет КОЕ	нет КОЕ
<i>перикард, обработанный в угольной кислоте без хитозана</i>								
инокуляции	3.18 ± 0.01	3.74 ± 0.01	2.56 ± 0.03	2.53 ± 0.02	2.25 ± 0.03	1.92 ± 0.01	3.23 ± 0.01	1.40 ± 0.06
инкубации			2.59 ± 0.08			нет КОЕ	2.34 ± 0.04	нет КОЕ
<i>контроль: биосовместимая аллогенная ткань</i>								
инокуляции	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5
инкубации	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5



# Гистологические исследования

Окраска гематоксилином/эозином (а) и по Ван Гизону (фуксин/пикрин. к-та) (b), оптическое увеличение 400×, размер кадра 500 × 376 мкм<sup>2</sup>, масштабная линия 50 мкм

Организация коллагеновых фибрилл несущественно нарушена экспозицией в угольной кислоте и нанесением хитозана (о присутствии последнего может свидетельствовать несколько уменьшенная фуксинофилия)

# Стабильность хитозанового покрытия *in vivo* (подкожно, крысы)

молекулярная масса хитозана, кДа	степень деацетилирования, %	растворимость в угольной кислоте, мг/мл	масса хитозана в матрице перикарда, мг	
			до <i>in vivo</i> эксперимента	после <i>in vivo</i> эксперимента
50	95	8 ± 2	0.047 ± 0.001	0.046 ± 0.014
100	97	3 ± 1	0.032 ± 0.002	0.033 ± 0.006
210	84	10 ± 2	0.109 ± 0.008	0.085 ± 0.011

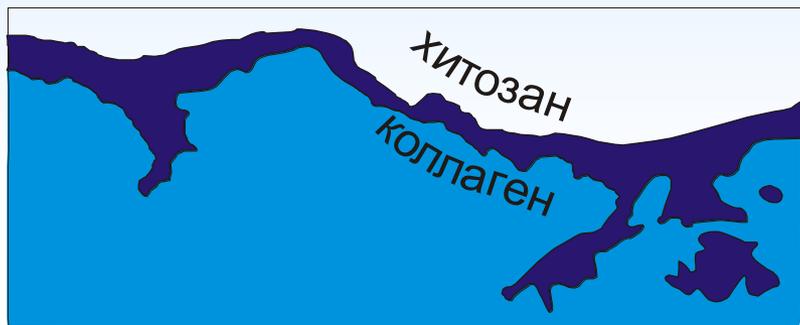
масса матрицы ~ 10.6 ± 1.4 мг

Детектировано методом тритиевой метки.

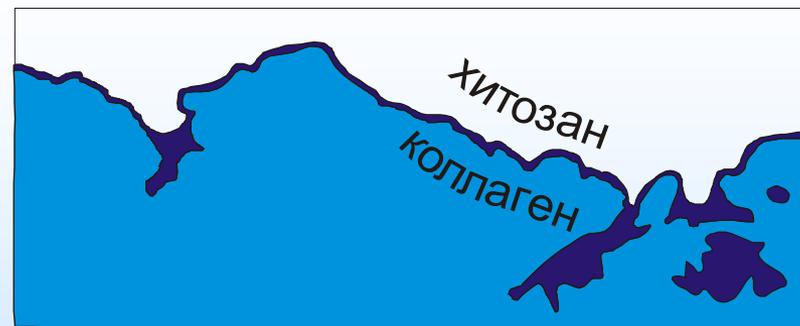
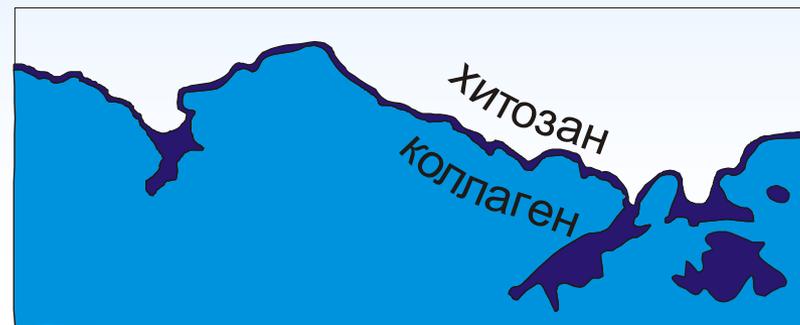
ANOVA: для хитозана-50 и хитозана-100 до и после *in vivo* эксперимента разница в количестве хитозана незначительна, для хитозана-210 – значительна (уменьшение)

# Возможные сценарии резорбции хитозана

сценарий I



сценарий II



*вероятно, не подвергается резорбции хитозан,  
ковалентно связанный (ГА) и/или находящийся в порах*