

УДК 54-128.4:544.6.018.462.42

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН 4-ВП-ГЭМА-SiO₂ И ИХ ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

© 2023 г. О. В. Лебедева^а, *, Т. В. Раскулова^б, **, С. А. Безносюк^с, А. В. Рябых^с, Л. В. Фомина^б, Е. И. Сипкина^а

^аИркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

^бАнгарский государственный технический университет, ул. Чайковского, 60, Ангарск, 665835 Россия

^сАлтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 Россия

*e-mail: oks18021972@gmail.com

**e-mail: raskulova@list.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 20.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Методом золь–гель синтеза сформированы гибридные органо-неорганические мембраны на основе тетраэтоксисилана и допированных ортофосфорной кислотой сополимеров 4-винилпиридина (4-ВП) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Мембраны отличаются высокими значениями обменной емкости и протонной проводимости. Увеличение протонной проводимости гибридных органо-неорганических мембран по сравнению с исходным сополимером можно связать с генерацией кристаллизационной воды при формировании фрагмента диоксида кремния, что следует из квантово-химического моделирования локальной структуры мембраны, включающей органическую часть из продукта сополимеризации 4-ВП с ГЭМА (44 атома) и неорганическую часть из 27 атомов, повторяющую структуру блока диоксида кремния.

Ключевые слова: гибридные органо-неорганические мембраны, протонная проводимость, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S2218117223020049, **EDN:** HYVVXZ

ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные материалы и мембраны нашли широкое применение в химической технологии, биотехнологических процессах, в механических и микроэлектронных устройствах, медицине, экологии и т.д. Особое распространение ионообменные мембраны различных типов, в том числе органо-неорганические (гибридные), находят в энергетике, так как используются в составе мембранно-электродного блока твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ), что связано, в первую очередь, с широчайшей возможностью модификации их проводящих, механических и химических свойств путем изменения типа входящих в их структуру компонентов.

Такие мембраны обладают высокой термостойкостью и механической прочностью [1], а также обеспечивают значительную протонную проводимость [2]. При этом по ряду показателей, например, механической прочности, возможности регулирования гидрофильной составляющей, такие мембраны превосходят традиционные коммерческие мембраны типа Nafion [3, 4]. Кроме того, они

могут отличаться более низкой стоимостью. В настоящее время ионпроводящие полимерные мембраны получают на основе полиимидов [3], полиэфир-эфиркетонов [5], полиариленэфиркетонов [6], полипирролов [7], эпоксисодержащих полимеров [8], триазолсодержащих полимеров [9] и т.д.

Для улучшения механических свойств, повышения термостабильности, водостойкости, протонной проводимости полимерных мембран вводят неорганические наполнители, такие как оксиды кремния и циркония [10], оксиды церия и титана [11], углеродные материалы, такие как нанотрубки, фуллерены или производные графена [12], гетерополикислоты (полисурьмяная [13], поливольфрамовые [14]).

Среди неорганических компонентов, доступных для применения в промышленном масштабе, наиболее предпочтительным представляется диоксид кремния из-за его более низкой стоимости. Допирование мембран диоксидом кремния повышает их термическую, химическую и механическую стабильность, а также ионную проводимость [15].

Показано, что основная часть неорганических прекурсоров, главным образом, влияет на структурообразование мембран, и не содержит в своем составе химически-активных групп, способных к генерации протонов, либо к интеркаляции кислот-допантов в состав мембраны [20].

Ранее нами был получен и исследован широкий ряд гибридных мембран на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и бинарных сополимеров различной природы допированных ортофосфорой или сульфированных серной кислотами: 4-винилпиридин–2-гидроксиэтилметакрилат, 2-метил-5-винилпиридин–винилхлорид, 2-метил-винилпиридин–винилацетат, винилпиразол–винилхлорид, винилпиразол–метилметакрилат, винилпиразол–винилацетат, стирол–аллилглицидиловый эфир. При этом показано [16–19], что протонная проводимость ряда мембран, сформированных из гибридного композита, более чем на порядок превышает проводимость мембран, полученных на основе сополимеров при отсутствии в них дополнительных протонпроводящих группировок. Увеличение протонной проводимости гибридных мембран происходит за счет повышения пористости и, следовательно, увеличения суммарного объема каналов, обеспечивающих протонный перенос [20].

Цель работы заключается в объяснении экспериментальных значений протонной проводимости гибридных органо-неорганических мембран на основе сополимеров 4-ВП-ГЭМА и продукта гидролитической поликонденсации ТЭОС в сравнении с органическими сополимерами 4-ВП-ГЭМА с помощью квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химическая оценка термодинамической устойчивости локальной структуры композита. С помощью пакета программ ORCA 4.2.0. [21] методом функционала плотности Becke-PerdewBP86, состоящего из обменного функционала B88 и корреляционного функционала PW86 [22, 23], с использованием базисного набора def2-SVP [24] оценили термодинамическую устойчивость молекулярных систем, моделирующих различную конформацию составных частей сополимера. Использовали подход, реализованный в работе [25], где для сходной атомно-молекулярной системы был обоснован выбор метода и базиса при компьютерном моделировании. Для расчета одноточечной энергии путем процедуры самосоглашения использовали алгоритм сходимости DIIS с критерием сходимости по энергии 10⁻⁸ Хартри с параметром сетки интегрирования Grid5. Расчеты проводились с применением метода аппроксимации вычисления интегралов Split-R1-J. В результате компьютерного моделирования получены значения внутренней энергии U_0^0 при $T = 0$ К

для всех рассматриваемых структур. Далее был рассчитан гессиан энергии аналитическим способом, из которого получены гармонические частоты колебания. На основании значений частот колебаний получили значения функции Гиббса G при $p = 1$ атм и $T = 298.15$ К с помощью алгоритмов программного пакета ORCA, основанных на методах статистической термодинамики. Полученные значения термодинамических функций U_0^0 и G_{298}^0 использовали для оценки термодинамической устойчивости атомно-молекулярных структур звена сополимера. Данную оценку проводили путем расчета изменения термодинамической функции образования данной структуры как разность соответствующего значения энергии модельной структуры и суммы энергий неорганического и органического компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеры 4-винилпиридина (4-ВП) с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) были получены в условиях свободно-радикального инициирования под действием динитрила азобисизомаляной кислоты при температуре 60°C в растворе ДМФА [17].

Синтез гибридных мембран проводили по разработанной нами ранее методикам [26, 27]. Методом золь–гель синтеза с участием тетраэтоксисилана (ТЭОС) [28, 29] получены гибридные мембраны, состоящие из полимерной матрицы, в которой равномерно распределены частицы гидратированного диоксида кремния (схема 1). Для придания ионпроводящих свойств, мембраны были допированы раствором 9 М H₃PO₄.

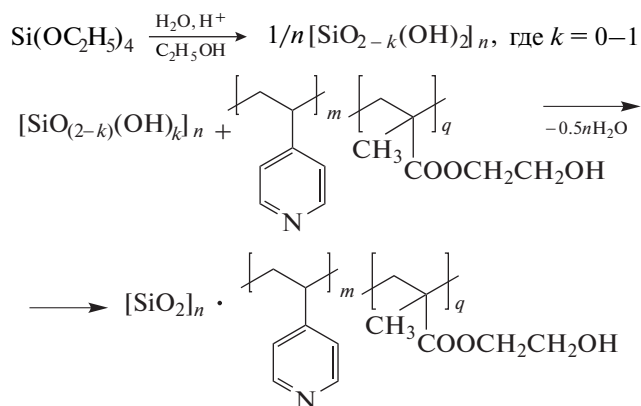


Схема 1.

Гибридные мембраны 4-ВП-ГЭМА-SiO₂ изучены физико-химическими методами (элементный анализ, ИК спектроскопия, ТГА и ДСК, ионообменная емкость, протонная проводимость, механические свойства) [17]. Синтезированные гибридные мембраны имеют следующие характеристики: ионообменную емкость 2.1 мг-экв/г, протонную

Таблица 1. Протонная проводимость (σ) мембран на основе сополимеров 4-ВП-ГЭМА и их композитов с SiO_2

Основа мембраны	T , К	σ , См/см
Сополимер 4-ВП-ГЭМА	298	6.4×10^{-4}
SiO_2 : сополимер 4-ВП-ГЭМА	298	8.7×10^{-3}
SiO_2 : сополимер 4-ВП-ГЭМА	303	9.1×10^{-3}
SiO_2 : сополимер 4-ВП-ГЭМА	313	1.2×10^{-2}
SiO_2 : сополимер 4-ВП-ГЭМА	333	1.6×10^{-2}

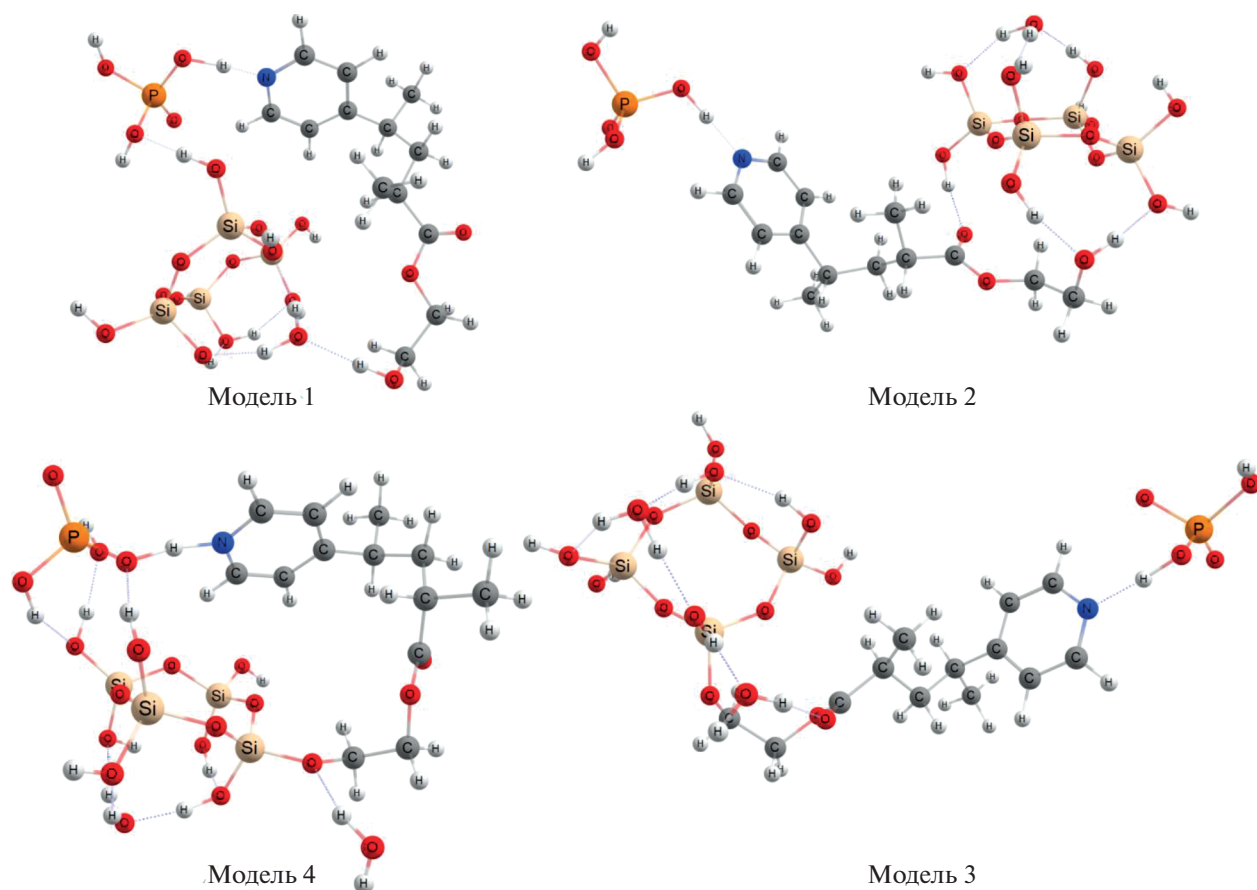
проводимость $(0.9\text{--}1.9) \times 10^{-2}$ См/см (табл. 1), энергию активации 12 ± 2 кДж/моль в интервале 298–363 К, термостойкость до 412°C, прочность при разрыве 55.5 МПа [17].

Анализ данных табл. 1 показывает, что протонная проводимость гибридных мембран более чем на порядок превышает протонную проводимость полимерных мембран. Для объяснения данного факта была проведена квантово-химическая оценка термодинамической устойчивости модельной структуры композита.

Термодинамические характеристики модельных структур. Структура силоксанового фрагмента, используемого в данном моделировании, показана в [25]. На рис. 1 представлены различные модельные структуры, симулирующие одно звено сополимера 4-ВП-ГЭМА с присоединенной к пиридиновому кольцу молекулой фосфорной кислоты.

Проведена оптимизация геометрии для двух молекулярных структур (Модель 1 и Модель 2) и двух ковалентных структур (Модель 3 и Модель 4), отличающихся относительным положением силоксанового фрагмента. В Модели 1 и Модели 2 связь между силоксановой и органической частью композита обусловлена межмолекулярными водородными связями. В Модели 3 и Модели 4 учтена возможность образования ковалентной связи Si–O–C при взаимодействии гидроксильных групп силоксана и органической компонентой сополимера.

В Модели 1 молекула воды, выделяющаяся за счет замыкания цикла силоксана и имеющая с ним три водородные связи, образует дополнительную межмолекулярную связь с гидроксильной группой сополимера. Таким образом, она имеет координационное число 4. Молекула фос-

**Рис. 1.** Модельные структуры звена сополимера 4-ВП-ГЭМА.

форной кислоты, связанная с пиридиновым циклом, образует водородную связь с гидроксилом неорганического фрагмента силоксана с противоположной стороны относительно первой межмолекулярной связи. В Модели 2 силоксановый фрагмент развёрнут по отношению к органической блоку композита противоположной стороной кольца. Вода, возникшая из неорганической части композита, и фосфорная кислота не образуют связующих межмолекулярных звеньев между органической и неорганической частями композита. Здесь два гидроксила силоксана образуют водородные связи с гидроксильной группой сополимера. Третья гидроксильная группа силоксанового фрагмента взаимодействует с атомом кислорода карбонильной группы сополимера.

В Модели 3 вторая молекула воды, образовавшаяся при взаимодействии двух гидроксильных групп, вступает в кулоновское взаимодействие с гидроксильной группой силоксанового фрагмента и карбонильным кислородом сополимера. Вода, ранее вошедшая в неорганическую часть композита, и фосфорная кислота не образуют внутримолекулярных связующих звеньев между фрагментами композита. Конформация Модели 3 напоминает конформацию Модели 2. В Модели 4 молекула фосфорной кислоты, связанная с пиридиновым циклом, образовала дополнительно три водородные связи с гидроксилами неорганического фрагмента. Молекула воды, выделившаяся при образовании ковалентной связи между органической и неорганической составляющими композита,

образовала одну межмолекулярную связь с кислородом группировки Si—O—C. Ориентация между органическим и неорганическим блоками в композите четвертой модели подобна ориентации в Модели 2 и в Модели 3, когда первая молекула воды стабилизирована неорганическим фрагментом и не принимает участия в образовании межмолекулярных связей.

В табл. 2 проведено сравнение по энергии метастабильных состояний органо-неорганического композита 4-ВП-ГЭМА-SiO_(2-k)(OH)_{2k} в различных моделях сопряжения.

Из расчетов (табл. 2) видно, что разность энергий всех четырех структур невелика. Наиболее устойчивы структуры Моделей 2 и 4. С позиций статистической термодинамики можно предположить, что в реальной структуре сополимера могут присутствовать все виды конформаций звеньев соответствующих моделей, что подтверждается малой интенсивностью колебаний группировки Si—O—C в ИК спектре. Но Модель 3 имеет самую высокую энергию по сравнению с Моделью 4. Поэтому по величине относительной энергии можно выделить следующий ряд по частоте встречающихся конформаций звеньев в сополимере: 3 < 1 < 2 < 4.

Все модели можно сгруппировать по конформационному признаку. На Схеме 2 показан принцип расчета полной энергий (E) и изменение функции Гиббса (ΔG) реакции образования структур композита по уравнению $E_{\text{обр}}(\text{композит}) = E(\text{композит}) - E(\text{орг.}) - E(\text{неорг.})$.

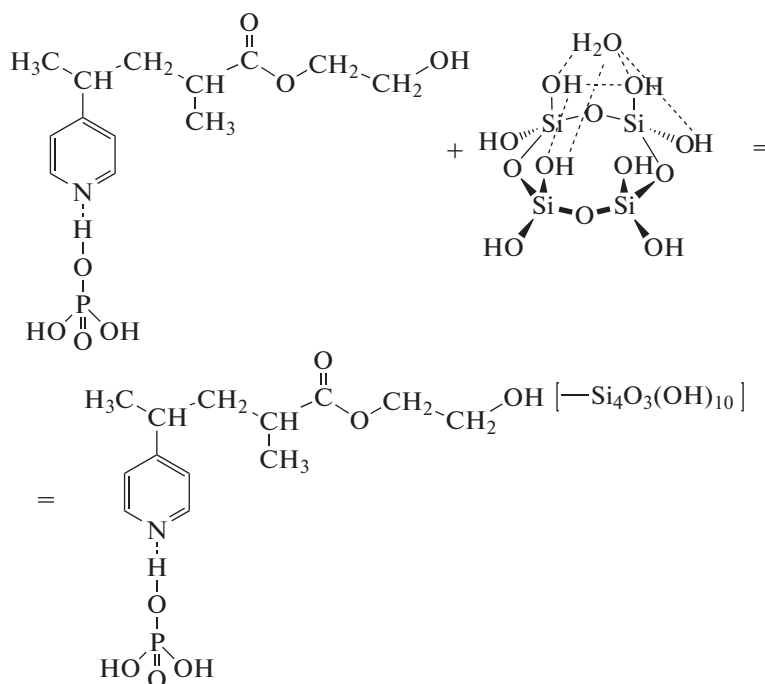


Схема 2.

Таблица 2. Сравнение параметров энергии метастабильных состояний органо-неорганического композита 4-ВП-ГЭМА–SiO_(2-k)(ОН)_{2k} в различных моделях сопряжения по отношению к Модели 4

Номер модели	Полная энергия структуры, эВ/(кДж/моль)	Функция Гиббса G_{298}^0 структуры, эВ/(кДж/моль)	Число водородных связей (n)
1	0.286/(27.56)	0.182/(17.57)	8
2	0.138/(13.25)	0.106/(10.19)	8
3	0.366/(35.27)	0.259/(24.96)	7
4	0	0	9

На рис. 2 представлены изменения термодинамических функций (внутренней энергии при $T = 0$ К ΔE и функции Гиббса при $T = 298.15$ К ΔG), вычисленные с использованием закона Гесса и Схемы 2. Все значения приведены относительно значений для Модели 4.

Из рис. 2 видно, что разность энергий структур невелика. Два минимума соответствуют наиболее устойчивым структурным Моделям 2 и 4. При этом Модель 4 характеризуется максимальным числом водородных связей (9), силоксановый фрагмент удерживается ковалентной связью Si–O–C и тремя водородными связями, образованными с участием молекулы фосфорной кислоты.

В Моделях 1 и 2 одинаковое количество водородных связей (8), при этом первая выше по энергии, чем вторая. Это можно объяснить усилением межэлектронного отталкивания ввиду плотной конформации, а также тем, что неорганическая часть удерживается только за счет одной водородной связи, образованной между молекулой воды и ОН-группой сополимера, а также одной водородной связью от фосфорной кислоты. Модель 2 ниже по энергии. Неорганическая часть удержи-

вается 2-мя водородными связями от Si–ОН к HO–C и одной от Si–ОН к O=C.

Вычисление изменения функций Гиббса образования модельных структур позволяет уточнить ряд по вероятности по Больцману встречи определенных структур звеньев сополимера: $3 < 1 < 2 < 4$. Он повторяет ряд, полученный на основе анализа полной одноточечной энергии структур при $T = 0$ К, но показывает более дифференцированное распределение, показывая относительно небольшую вероятность встречи супрамолекулярной структуры 1 и ковалентной структуры 3.

Дополнительно произведена оценка прочности межмолекулярного взаимодействия молекулы фосфорной кислоты с атомом азота пиридиновой группировки путем вычитания из полной энергии структуры органического компонента, связанного с фосфорной кислотой, суммы свободных молекул кислоты и органического компонента. Получено значение 70 кДж/моль, что свидетельствует о наличии сильной водородной связи фосфорной кислоты и пиридиновой группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что при формировании композита 4-ВП-ГЭМА–SiO₂ молекула фосфорной кислоты связана с атомом азота достаточно крепкой водородной связью (70 кДж/моль). В наиболее устойчивой Модели 4 молекула H₃PO₄ имеет один свободный от взаимодействий атом водорода. Он может легко отщепиться ввиду сдвига электронной плотности и участвовать в переносе протона по механизму Гроттуса. Увеличение протонной проводимости гибридных мембран в сравнении с мембранами, сформированными только из органического сополимера, можно связать с участием в транспорте ионов водорода не только молекул фосфорной кислоты, но и молекул воды, выделяющейся при формировании дендритной структуры силоксанового фрагмента структуры композита.

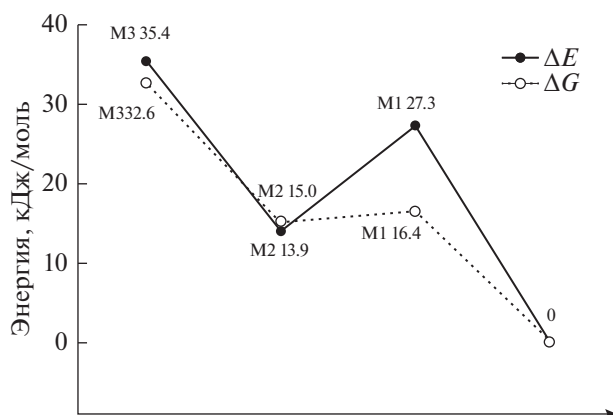


Рис. 2. Изменения термодинамических функций образования модельных структур, отнесенные к уровню Модели 4.

Найденные численным методом особенности строения гибридных мембран, содержащих диоксид кремния, объясняют рост их удельной электропроводности по сравнению с мембранами на основе сополимеров 4-ВП-ГЭМА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Honma J., Nakayama H., Nishikawa O., Sugimoto T., Nomura S.* Organic/inorganic nano-composites for high temperature proton conducting polymer electrolytes // *Solid State Ionics*. 2003. V. 162–163. P. 237.
2. *Ярославцев А.Б.* Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 11. С. 1255–1277.
3. *Ivanov V.S., Yegorov A.S., Allakhverdov G.R., Men'shikov V.V.* Synthesis and investigation of polyimide-based proton-exchange membranes containing polysiloxane and crow nether moiety // *Oriental J. Chemistry*. 2018. V. 34. № 1. P. 255–264.
4. *Guizhen Guo, Sun Youyi, Fu Qiang, MaYibing, Zhou Yaya, Xiong Zhiyuan, Liu Yaqing.* Sol-gel synthesis of ternary conducting polymer hydrogel for application in all-solid-state flexible supercapacitor // *International J. hydrogen energy*. 2019. V. 44. P. 6103–6115.
5. *Zhang Xiaoyu, Shiyuan Yu, Qian Zhu, Lianhua Zhao.* Enhanced anhydrous proton conductivity of SPEEK/IL composite membrane embedded with am nonfunctionalized mesoporous silica // *International J. hydrogen energy*. 2019. V. 44. P. 6148–6159.
6. *Wang Yuan yuan, Xu Jingmei, Zang Huan, Wang Zhe.* Synthesis and properties of sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) containing amino groups/functional titania inorganic particles hybrid membranes for fuel cells // *International J. hydrogen energy*. 2019. V. 44. P. 6136–6147.
7. *Brijesh K., Bindu K., Shanbhag Dhanush, Nagaraja H.S.* Chemically prepared Polypyrrole/ZnWO₄ nanocomposite electrodes for electrocatalytic waters plitting // *International J. hydrogen energy*. 2019. V. 44. № 2. P. 757–767.
8. *Маркова М.В., Могнонов Д.М., Морозова Л.В., Михалева А.И., Трофимов Б.А.* Композиционные протонпроводящие мембраны на основе поливинилглицидилового эфира этиленгликоля // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2014. Т. 56. № 2. С. 216–225.
9. *Roy S., Saha S., Kumar A.G., Ghorai A., Banerjee S.* Synthesis and characterization of new sulfonated copolytriazoles and their proton exchange membrane properties // *J. applied polymer science*. 2020. V. 137. P. 48514.
10. *Сафронова Е.Ю., Паршина А.В., Янкина К.Ю., Рыжкова Е.А., Лысова А.А., Бобрешиова О.В., Ярославцев А.Б.* Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК и гидратированных оксидов кремния и циркония с функционализированной поверхностью, содержащей сульфогруппы: транспортные свойства и характеристика ПД-сенсоров в растворах аминокислот при различных рН // *Мембраны и мембранные технологии*. 2017. Т. 7. № 11. С. 110116.
11. *Караванова Ю.А., Пономарев И.И., Стенина И.А., Волкова Ю.А.* Исследование ионной проводимости ионообменных мембран на основе сульфированного полинафтилимиды, допированных оксидом церия // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. № 2. С. 102–106.
12. *Prikhno I.A., Safronova E.Y., Ilyin A.B.* Hybrid membranes synthesized from a Nafion powder and carbon nanotubes by hot pressing // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57. № 13. P. 1228–1232.
13. *Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А.* Синтез и исследование протонной проводимости гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК, модифицированных полисурьмяной кислотой // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. № 4. С. 249–253.
14. *Brijesh K., Bindu K., Dhanush Shanbhag, Nagaraja H.S.* Chemically prepared Polypyrrole/ZnWO₄ nanocomposite electrodes for electrocatalytic water splitting // *International J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. Issue 2. P. 757–767.
15. *Pan H., Zhang Ya., Pu H., Chang Z.* Organic-inorganic hybrid proton exchange membrane based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes and sulfonated polyimides containing benzimidazole // *J. Sources of energy*. 2014. V. 263. P. 195–202.
16. *Lebedeva O.V., Pozhidaev Y.N., Sipkina E.I., Chesnokova A.N., Ivanov N.A.* Copolymers and proton conducting films based on N-vinylpyrazole // *Advanced Materials Research*. 2013. V. 749. P. 71–76.
17. *Лебедева О.В., Сипкина Е.И., Пожидяев Ю.Н.* Гибридные мембраны на основе диоксида кремния и сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата с 4-винилпиридином // *Мембраны и мембранные технологии*. 2016. Т. 6. № 2. С. 138–143.
18. *Emelyanov A.I., Lebedeva O.V., Malakhova E.A., Raskulova T.V., Pozhidaev Y.N., Verkhozina Y.A., Larina L.I., Korzhova S.A., Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S.* Acid-base membranes for solid polymer fuel cells // *Membranes and membrane technologies*. 2021. V. 3. № 3. P. 147–154.
19. *Chesnokova A., Lebedeva O.V., Pozhidaev Y.N., Malakhova E.A., Raskulova T.V., Kulshrestha V., Kuzmin A.V., Pozdnyakov A.S.* New non-fluorinated hybrid proton exchange membranes based on commercial precursors // *International J. hydrogen energy*. 2020. V. 45. № 37. P. 18716–18730.
20. *Осипов А.К., Прихно И.А., Ярославцев А.Б.* Ионный перенос в гибридных мембранах на основе перфторсульфополимеров // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. № 6. С. 406–410.
21. *Neese F.* The ORCA program system // *Wiley interdisciplinary Reviews—Computational Molecular Science*. 2012. V. 2. P. 73–78.
22. *Becke A.D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A*. 1988. V. 38. P. 3098.
23. *Perdew J.P.* Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. P. 8822.
24. *Weigend F., Ahlrichs R.* Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for

- H to Rn: Design and assessment of accuracy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
25. Фомина Л.В., Малахова Е.А., Лебедева О.В., Позжидав Ю.Н., Безносюк С.А., Фомин А.С., Раскулова Т.В. Механизм протонной проводимости ионпроводящих мембран на основе полисилсесквиоксанов // Вестник Ангарского Государственного Технического Университета. 2019. № 13. С. 81–89.
 26. Лебедева О.В., Позжидав Ю.Н., Шаглаева Н.С., Поздняков А.С., Бочкарева С.С. Полимерные электролиты на основе азотистых оснований // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 1. С. 20–25.
 27. Chesnokova A.N., Lebedeva O.V., Pozhidaev Y.N., Ivanov N.A., Rzhchitskii A.E. Synthesis and properties of composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells // Advanced Materials Research. 2014. V. 884–885. С. 251–256.
 28. Добрянская Г.И., Зуб Ю.Л., Барчак М., Дабровский А. Синтез и структурно-адсорбционные характеристики бифункциональных ксерогелей, содержащих метильные и 3-меркаптопропильные группы // Коллоидный журн. 2006. Т. 68. № 5. С. 601–611.
 29. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955. 385 с.

Structural Features of 4-VP-HEMA-SiO₂ Hybrid Membranes and Their Proton Conductivity

O. V. Lebedeva^{1, *}, T. V. Raskulova^{2, **}, S. A. Beznosyuk³, A. V. Ryabykh³,
L. V. Fomina², and E. I. Sipkina¹

¹*Irkutsk National Research Technical University, Lermontov St., 83, Irkutsk, 664074 Russia*

²*Angarsk State Technical University, Tchaikovsky St., 60, Angarsk, 665835 Russia*

³*Altai State University, Lenin Ave., 61, Barnaul, 656049 Russia*

**e-mail: oks18021972@gmail.com*

***e-mail: raskulova@list.ru*

Hybrid organic-inorganic membranes based on tetraethoxysilane and orthophosphoric acid-doped copolymers of 4-vinylpyridine (4-VP) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were formed by the sol-gel synthesis method. The membranes are characterized by high values of exchange capacity and proton conductivity. An increase in the proton conductivity of hybrid organo-inorganic membranes compared to the initial copolymer can be associated with the generation of water of crystallization during the formation of a silicon dioxide fragment, which follows from quantum-chemical modeling of the local structure of the membrane, which includes an organic part from the copolymerization product of 4-VP with HEMA (44 atoms) and an inorganic part of 27 atoms, repeating the structure of the silicon dioxide block.

Keywords: hybrid organic-inorganic membranes, proton conductivity, quantum-chemical calculation