

Шалимов Александр Сергеевич

**ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ
СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН МФ-4СК
И ФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ ИЛИ ИНЕРТНЫХ
НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2011

**Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН**

Научный руководитель: член-корреспондент РАН, профессор
Ярославцев Андрей Борисович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Левин Александр Аронович

доктор химических наук, профессор
Ямпольский Юрий Павлович

Ведущая организация: ГОУ ВПО Воронежский государственный
университет

**Защита состоится «15» марта 2011 года в 11 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119911, ГСП-1,
г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат см. на сайте
www.igic-ras.ru**

Автореферат разослан «15» февраля 2011 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент**

Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка новых экологически чистых источников энергии является важной задачей современной науки и техники. Одним из инновационных направлений в области развития альтернативных источников энергии является разработка топливных элементов на основе полимерных мембран, обладающих протонной проводимостью. Наиболее широко используемыми протонпроводящими мембранами в последние годы стали перфторированные сульфокислотные мембраны типа НАФИОН (российский аналог - МФ-4СК), широко применяемые для электрохимического синтеза и производства топливных элементов. Несмотря на целый ряд преимуществ мембран НАФИОН, они имеют и определенные недостатки, к которым можно отнести существенно ограниченный интервал температур, в котором они могут работать, а также необходимость поддержания высокой влажности для обеспечения хороших транспортных свойств.

Одним из активно разрабатываемых подходов для улучшения свойств высокомолекулярных мембранных материалов является их допирование наноразмерными неорганическими присадками с целью улучшения их проводящих свойств, влагосодержания, изменения структуры пор и каналов [1]. Гибридные мембраны такого типа обладают целым рядом преимуществ, среди которых можно выделить улучшение механических свойств и ионной проводимости. Наиболее подходящим допантом для модификации мембранных материалов можно считать кислый фосфат циркония, отличающийся высокой протонной проводимостью и хорошими ионообменными свойствами [2]. Аморфный фосфат циркония также может представлять интерес для допирования, так как процессы ионного переноса в композитах на основе МФ-4СК напрямую зависят от взаимодействия частиц допанта с матрицей мембраны, которое, в свою очередь, связано со степенью основности, или кислотности ионообменных групп, присутствующих в допанте.

В то же время в ряде случаев для допирования мембран могут быть использованы и инертные допанты, которые способны образовывать протяженные наносистемы, улучшить механические свойства мембран, и таким образом

повлиять на самоорганизацию структуры полимера. С этой целью в качестве присадок к мембранам были выбраны углеродные нанотрубки и наноразмерный карбид кремния. Получившиеся материалы обладают различным распределением частиц допанта по размерам, и различной селективностью ионообменных групп.

Целью работы являлась разработка подходов к синтезу гибридных материалов на основе катионообменных мембран МФ-4СК методами полива и *in situ* с включением неорганических материалов, различающихся по своему составу (кристаллических и аморфных фосфатов циркония, углеродных нанотрубок, и наноразмерного карбида кремния) и исследование процессов ионного переноса в них.

Научная новизна.

В результате проведенных исследований:

1. Разработаны подходы к синтезу образцов мембран МФ-4СК, модифицированных наноразмерными допантами различного происхождения с различным их содержанием в матрице полимера. Показана возможность введения допантов в поры мембраны методом *in situ*, и путем введения раствора прекурсора или навески допанта в раствор сульфокатионита с последующим формированием мембран.
2. Методом импедансной спектроскопии изучена протонная проводимость в полученных композитах при различной влажности, а также характеристики в режиме работы мембранно-электродного блока. Установлено, что допирование мембран кислым фосфатом циркония положительно влияет на их проводимость при низких влажностях.
3. Изучены транспортные свойства мембран по отношению к растворам солей щелочных металлов (диффузионная проницаемость, коэффициенты взаимной диффузии). Установлено, что модификация мембран фосфатами циркония может улучшить их селективность по отношению к переносу катионов.
4. Методом ЯМР изучены коэффициенты самодиффузии воды в полученных композитах при различных влажностях и в различных солевых формах, и при разной влажности, а также – охарактеризовано состояние катионов в образцах.

Доказано, что модифицированные мембраны отличаются лучшим влагоудержанием по сравнению с исходными материалами.

Практическая значимость. Выявлена возможность увеличения протонной проводимости перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК путем их модификации фосфатами циркония. Показано, что формирование гибридных мембран в ряде случаев приводит к существенному повышению селективности переноса, выражающейся в понижении чисел переноса по анионам, что позволяет рассматривать подобные мембраны в качестве перспективных для использования в системах обессоливания. Показано, что введение фосфата циркония в состав гибридных мембран приводит к повышению мощности мембранно-электродных блоков топливных элементов, сконструированные на их основе.

На защиту выносятся:

1. Разработанные подходы к получению гибридных мембран на основе МФ-4СК с внедренными наночастицами различных по составу фосфатов циркония путем прямого синтеза последних в матрице мембран *in situ*, и формирования мембран из раствора методом полива с заранее синтезированными частицами фосфатов, или заранее добавленным прекурсором.
2. Результаты исследования катионной подвижности и новые сведения о межфазных взаимодействиях между частицами кислого фосфата циркония и полимерными цепями, а также их зависимость от влагосодержания мембраны.
3. Методики получения образцов мембран, допированных углеродными нанотрубками и наноразмерным карбидом кремния, и результаты изучения диффузионной проницаемости в них.
4. Данные о диффузионной проницаемости мембран в солевых растворах, в том числе явление анизотропии для значений коэффициентов диффузии при использовании мембран с неравномерным распределением допанта по толщине образца.

Личный вклад автора. Диссертантом получены основные экспериментальные результаты, и проведена их обработка, осуществлен синтез исследуемых образцов, изучена их ионная проводимость, диффузионная проницаемость, проведено тестирование образцов мембран в условиях работы

топливного элемента, сформулированы положения, выносимые на защиту, и выводы.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на 31-й Российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар, 2005), V-й школке-семинаре «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения» (Звенигород, 2005), III-й и IV-й Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж, 2006, 2008), IV-й Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2007), 34-й Российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Туапсе, 2008), 9-м международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2008), 6-й и 7-й международных конференциях «ЯМР в гетерогенных системах» (Санкт-Петербург, 2009, 2010), 35-й международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Краснодар, 2009), 7-й Всероссийской школке-конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», (Воронеж, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ, и 12 тезисов докладов на российских и международных конференциях; имеется один патент.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (в 5 главах), выводов и списка литературы из 163 наименований. Материал диссертации изложен на 125 страницах, содержит 52 рисунка и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении кратко обоснована актуальность темы, выбор объектов и цели исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

1. Обзор литературы

В литературном обзоре рассмотрены основные положения общей теории ионного обмена, и упомянуты основные закономерности и механизмы, характерные для теории ионной проводимости и, в частности, протонного транспорта в мембранах. Представлены литературные данные по строению мембран МФ-4СК, и различным способам их модификаций. Представлены данные, иллюстрирующие известные композитные эффекты в гибридных материалах, одновременно содержащих органические и неорганические соединения. Описано строение и свойства известных фосфатов циркония, а также ряда других допантов. Отмечены работы, посвященные модификации сульфокатионитных мембран фосфатами четырехвалентных элементов. Приведены основные модели, описывающие процессы переноса ионов в мембранных материалах. Описаны основные методы исследования ионной подвижности в мембранах.

2. Экспериментальная часть

В данной работе использовались перфторированные ионообменные мембраны МФ-4СК (НПО ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург) с обменной емкостью 0,91 мг-экв/г и толщиной 50-60 мкм и 220-280 мкм, полученные методом экструзии на заводе-производителе, либо раствор сульфокатионитового полимера МФ-4СК в изопропанол (концентрация – 10% по массе).

Перед модификацией, и после нее мембраны подвергались кондиционированию - последовательному кипячению в растворах HNO_3 , H_2O_2 и в дистиллированной воде.

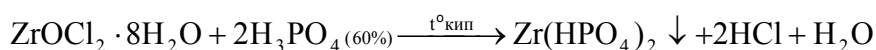
Синтез кислого фосфата циркония в матрице мембран проводился путем последовательной обработки предварительно подготовленных мембран насыщенным раствором оксохлорида циркония фирмы Merck, либо пропоксидом циркония фирмы Aldrich (70% раствор в 1-пропанол), либо бутоксидом циркония фирмы ABCR (76-80% раствор в н-бутанол), и 60% - ной фосфорной кислотой (осч) при температуре 80 °С в течение 8 часов.

Синтез аморфного среднего фосфата циркония в матрице мембран проводился путем последовательной обработки предварительно подготовленных

мембран насыщенным растворами $ZrOCl_2$, и впоследствии - либо раствором $(NH_4)_3PO_4$, либо 20% - ной фосфорной кислотой при температуре $80^\circ C$ в течение 8 часов.

Для получения полимерных мембран методом полива использовались 5% раствор полимера МФ-4СК в изопропиловом спирте (протонная форма) и 8% раствор в ДМФА (литиевая форма). Объемы растворов рассчитывались так, чтобы толщина мембраны, получаемой методом полива была около 0,1 мм. Растворы полимера (в случае немодифицированной мембраны), или дисперсии допанта (2.5, 5 или 10 % масс.) в растворе наливали в чашки Петри, высушивали, и после этого получившиеся пленки нагревали в сушильном шкафу или на керамической плитке для полного удаления растворителя.

Синтез кристаллического кислого фосфата циркония проводили по следующей реакции:



Для завершения реакции проводили кипячение смеси с обратным холодильником на песчаной бане.

Углеродные нанотрубки были получены на химическом факультете МГУ сотрудниками лаборатории полиэлектролитов и биополимеров под руководством д.х.н. В.Г. Сергеева.

Наноразмерный карбид кремния был получен сотрудником лаборатории энергоемких веществ и материалов ИОНХ РАН Антиповым А.В. под руководством В.Г. Севастьянова.

Анализ микроструктуры образцов, содержащих кислый фосфат циркония, проводили с использованием сканирующего растрового электронного микроскопа Supra 50 VP (LEO, Германия) на химическом факультете МГУ к.х.н. Вересовым А.Г. Характеристика микроструктур образцов при помощи просвечивающей электронной микроскопии осуществлялась д.т.н. Юрковым Г.Ю. (ИМЕТ РАН) на микроскопе LEOL JEM – 1011 при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Распределение элементов в модифицированных мембранах исследовалось методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа JSM-840A (Jeol, Япония),

оснащенного приставкой для рентгеноспектрального микроанализа PGT IMIX (Великобритания). Измерения осуществлял сотрудник химического факультета МГУ Вересов А.Г.

Измерения ионной проводимости проводили с помощью мостов переменного тока “Elins Z-350M” и 2В-1 (ИПУ-62) в диапазоне частот 1000 – 1 500 000 Гц в диапазоне температур 20-100 °С при различной влажности, на симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод. Величина ионной проводимости при каждой температуре находилась экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Погрешность измерения импеданса составляет 5%.

Рентгенофазовый анализ полученных материалов осуществляли с использованием дифрактометра «Rigaku X-Ray Diffractometer DMax 2200», оснащенного приставкой для снятия спектров с тонких пленок (излучение Cu-K α).

Спектры ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля регистрировались сотрудником ИПХФ РАН А.А. Павловым и д.ф.-м.н. В.И. Волковым на спектрометре AM-360 фирмы Bruker на частотах 360.00, 139.91, 95.22, 47.22 МГц для ядер ^1H , ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs соответственно. В качестве эталонов использовали 1 М растворы хлоридов лития, натрия и цезия в дейтерированной воде. Съемка спектров ЯМР высокого разрешения на ядрах ^{31}P и ^{19}F осуществлялась к.х.н. Ребровым А.И. (ИНХС РАН) на спектрометре «Bruker MSL-300» с Фурье-преобразованием и вращением под магическим углом (скорость вращения 3 кГц) при частотах 130 МГц и 112 МГц соответственно. Величины химического сдвига определяли относительно ТМС и 85% раствора H_3PO_4 .

Измерения механических свойств полимерных пленок проводились в условиях одноосного растяжения на универсальной испытательной машине “ZWICK/ ROELL” Z2,5/TN1S на химическом факультете МГУ.

Вольтамперные и мощностные характеристики исходных и композитных мембран были получены методом циклической вольтамперометрии на тестовой станции Electrochem MTS-A-150. В качестве электродов использовали гидрофобизированную углеродную бумагу Toray. Характеристики снимались при стехиометрическом соотношении H_2/O_2 равном 1/33, и при температурах 25 и 70 °С.

Кондуктометрические и потенциометрические изменения проводились с помощью рН-милливольтметра «Эксперт-001» и кондуктометра «Эксперт-002» фирмы «Эконикс-эксперт» со стандартными электродами, с цифровым выводом на персональный компьютер.

3. Результаты и обсуждение.

3.1 Результаты изучения композитов на основе мембран МФ-4СК, карбида кремния и углеродных нанотрубок.

Фосфаты циркония представляют собой вещества, активно взаимодействующие с матрицей мембраны. В то же время на ее свойства могут оказывать влияние и вещества, поверхность которых не может принимать участия в процессах переноса. Они лишь ограничивают свободное пространство в порах мембраны и, таким образом, влияют на структуру пор и каналов. Для выяснения их влияния на свойства мембран в качестве допантов были выбраны углеродные нанотрубки и карбид кремния.

Введение частиц SiC в количестве более, чем 3% от массы мембраны приводит к ухудшению механических свойств образующейся пленки (она становится хрупкой), а при добавлении углеродных нанотрубок в количестве более 5% - они начинают агломерироваться в структуры фрактального строения, что также приводит к формированию протяженных дефектов, и как следствие – к разрушению мембраны.

Микрофотографии полученных образцов приведены на рис. 1 и 2:

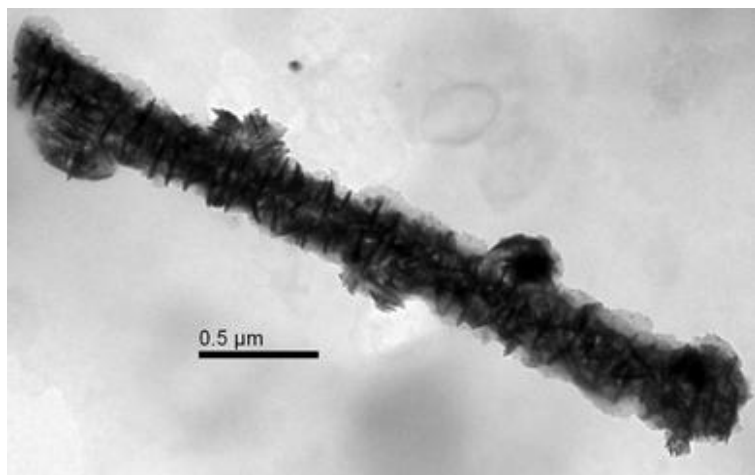


Рис. 1. Электронная микрофотография участка мембраны МФ-4СК, модифицированного SiC (1% по массе), выполненная на трансмиссионном электронном микроскопе

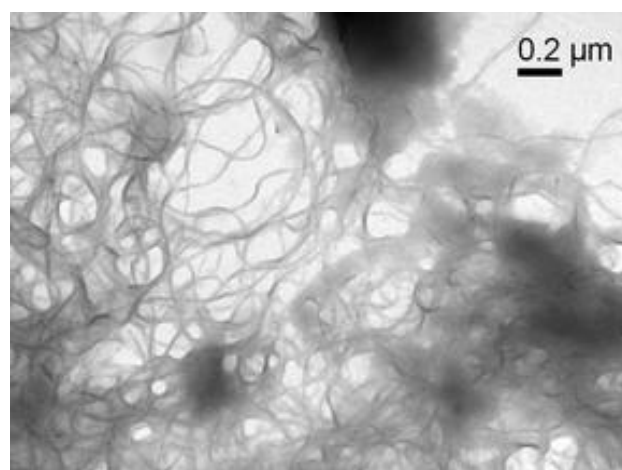


Рис. 2. Электронная микрофотография участка мембраны МФ-4СК, модифицированного УНТ (1% по массе), выполненная на трансмиссионном электронном микроскопе

На микрофотографиях видны изолированные друг от друга наноразмерные частицы SiC, и УНТ распределенные в матрице мембраны. Мембраны характеризуются однородной окраской, цвет который определяется природой допанта.

Результаты измерения протонной проводимости показали, что подобного рода допирование мембран, как правило, приводит к небольшому падению проводимости в мембранах – примерно на 0,2 порядка. Вероятно, это объясняется тем, что частицы допантов занимают пространство в порах мембраны, затрудняя тем самым перенос протонов по системе каналов в мембране.

Численные значения величин диффузионной проницаемости и коэффициентов взаимной диффузии протонов и ионов натрия, рассчитанные на основании диффузионных экспериментов для мембран, допированных SiC и углеродными нанотрубками, приведены в таблицах 1 и 2:

Таблица 1:

Значения коэффициентов взаимной диффузии и диффузионной проницаемости ($\text{см}^2/\text{с}$) для исходной мембраны МФ-4СК, и модифицированной карбидом кремния.

Диффундирующие растворы	МФ-4СК	Композит МФ-4СК + SiC	
		1%	3%
1M NaCl // H ₂ O	$(3,49 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(2,93 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(2,12 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
0.1M NaCl // H ₂ O	$(3,22 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,32 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,27 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
1M HCl // H ₂ O	$(2,68 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,94 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,71 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
0.1M HCl // H ₂ O	$(1,74 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,35 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,12 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
0.1M HCl + 0.9M NaCl // 1M NaCl	$(1,70 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(1,40 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(1,34 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$
1M HCl // 1M NaCl	$(1,10 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(9,81 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(8,74 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
0.1M HCl // 0.1M NaCl	$(9,91 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(8,56 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(7,89 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$

Таблица 2:

Значения коэффициентов взаимной диффузии и диффузионной проницаемости ($\text{см}^2/\text{с}$) для исходной мембраны МФ-4СК, и модифицированной углеродными нанотрубками.

Диффундирующие растворы	МФ-4СК	МФ-4СК + 1% УНТ	МФ-4СК + 3% УНТ
1M NaCl // H ₂ O	$(3,49 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,51 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(5,77 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
0.1M NaCl // H ₂ O	$(3,22 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,38 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(3,82 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
1M HCl // H ₂ O	$(2,68 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(2,07 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(2,76 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
0.1M HCl // H ₂ O	$(1,74 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,36 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,59 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
0.1M HCl + 0.9M NaCl // 1M NaCl	$(1,70 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(1,56 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(2,60 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$

В случае экспериментов по диффузионной проницаемости наблюдается перенос электролита через мембрану в дистиллированную воду. Поскольку перенос ионов одного заряда невозможен, диффузионная проницаемость осуществляется за счет параллельного переноса ионов щелочного металла и анионов. Последние характеризуются существенно меньшей подвижностью и концентрацией в матрице ионита. Поэтому именно их перенос является лимитирующим и определяет величину коэффициента диффузионной проницаемости. В случае, когда с различных сторон мембраны находятся растворы хлорида щелочного металла и соляной кислоты с раствором MCl, концентрация которого меньше на 0.1M (1M MCl / 0.1M HCl + 0.9M MCl), скорость процесса обычно определяется встречной диффузией протонов и катионов M⁺. На основании данных по диффузии NaCl и взаимной диффузии HCl / NaCl через мембрану рассчитаны числа переноса по катионам и анионам. После

модификации мембраны наблюдается стабильное уменьшение чисел переноса по анионам (доли общего заряда, переносимой анионами) – приблизительно в два раза (таблица 3). Это позволяет говорить об улучшении селективности мембран после их допирования SiC при снижении значений коэффициентов диффузии растворов электролитов. Объяснением такого эффекта может быть тот факт, что присутствующие в порах мембраны частицы карбида кремния ограничивают в них свободное пространство, и таким образом препятствуют переносу анионов по раствору, расположенному в порах и каналах, в то время как транспорт положительно заряженных ионов через катионообменную мембрану может в значительной степени протекать и в непосредственной близости от отрицательно заряженных стенок пор и каналов, образованных SO_3^- группами, или с их участием. В случае введения в мембраны 1% углеродных нанотрубок – по той же причине диффузионная проницаемость уменьшается, но введение уже 3% допанта заметно нарушает структуру мембраны при ее формировании, и проницаемость возрастает.

Таблица 3:

Значения чисел переноса для для исходной мембраны МФ-4СК, и модифицированной наноразмерным карбидом кремния.

Числа переноса для NaCl		МФ-4СК	МФ-4СК+1% SiC	МФ-4СК+3% SiC
0.1 М NaCl	t_+	0,841	0,914	0,913
	t_-	0,159	0,086	0,087

Допирование мембран углеродными нанотрубками в количестве 1% от массы мембраны позволяет увеличить ее модуль упругости (Модуль Юнга) в два раза ($E_{\text{мод}} = 49$ Н/м для исходной мембраны, против 105 Н/м для модифицированной 1% по массе УНТ), что может подтверждать образование внутри нее дополнительной протяженной наносистемы из частиц допанта. Кроме того, модификация мембран SiC, как и в случае углеродных нанотрубок - положительно повлияла на их прочностные характеристики.

3.2 Результаты изучения мембран, модифицированных кислым фосфатом циркония.

Типичная электронная микрофотография поверхности полученной композиционной мембраны представлена на рисунке 3. Мембрана МФ-4СК,

содержащая КФЦ, также как и исходная МФ-4СК, представляет собой однородный материал. В то же время электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ показывает, что наряду с областями, содержащими преимущественно присущие мембране МФ-4СК атомы углерода, фтора, кислорода и серы, как на поверхности мембраны, так и на ее поперечном срезе присутствуют области, содержащие значительно большие количества фосфора и циркония. Это свидетельствует об образовании новой фазы кислого фосфата циркония не только в виде довольно крупных кристалликов на поверхности, но и внутри мембраны.

Более точно установить состав новой фазы позволяют данные рентгенофазового анализа (рис. 4). На нем представлены фрагменты дифрактограмм немодифицированной мембраны МФ-4СК (1), модифицированной аморфным фосфатом циркония (2) (прекурсор $ZrOCl_2$, обработка 20% фосфорной кислотой), и модифицированных кристаллическими кислыми фосфатами циркония: из прекурсоров $Zr(OPr)_4$ (3) и $ZrOCl_2$ (4). Все пики, присутствующие на рентгенограмме номер 4 - соответствуют рефлексам кислого фосфата циркония ($Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$). Размеры микрокристаллов (областей когерентного рассеивания), рассчитанные на основании уширения пиков, составляют 10-15 Å, при этом кристаллы КФЦ на поверхности зачастую оказываются заметно большего размера.

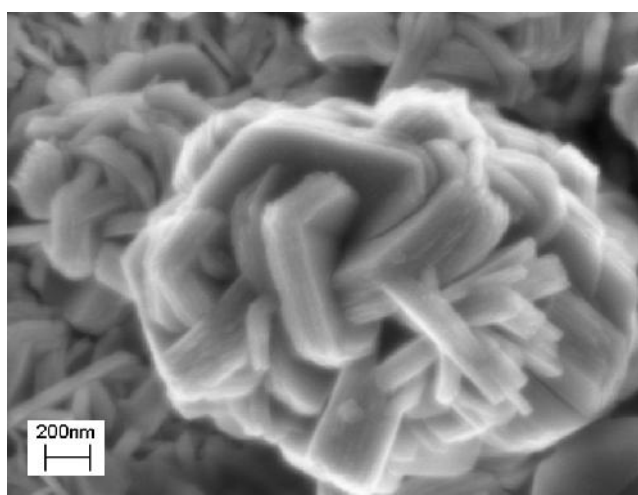


Рис. 3. Микрофотография поверхности мембран МФ-4СК с кристаллическим кислым фосфатом циркония, полученных с использованием пропоксид циркония в качестве прекурсора.

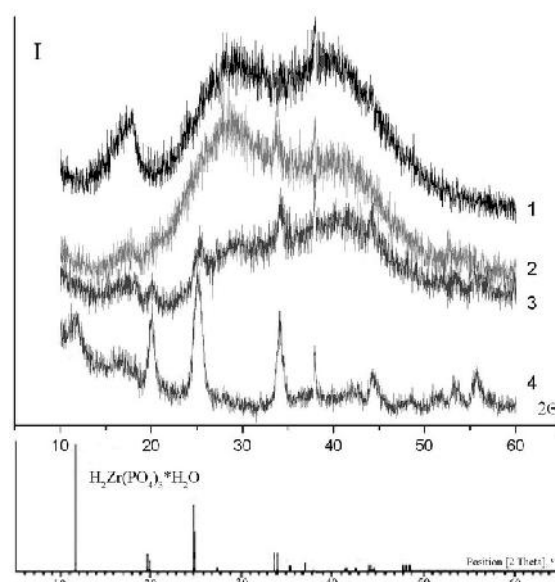


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм немодифицированной мембраны МФ-4СК, и композитов на ее основе. Снизу приведены штрих-линии рентгенограммы стандарта 00-034-0127 (кристаллический кислый фосфат циркония), взятые из структурной базы.

В спектре ЯМР высокого разрешения на ядрах фосфора образцов с кислым фосфатом циркония, полученных методом *in situ* - присутствует один синглет, величина химического сдвига которого соответствует кислому фосфату циркония, что свидетельствует о том, что по крайней мере весь фосфор в образце находится в виде кислого фосфата. На спектре ЯМР¹⁹F мембран МФ-4СК (рис. 5, а) можно выделить целый ряд линий, соответствующих неэквивалентным атомам фтора. После введения в мембрану кислого фосфата циркония положение и интенсивность большинства линий сохраняется неизменным, в то время как положение двух линий со значением химического сдвига -71 и -173 м.д. несколько смещается (рис. 5, б). Объяснением этого может быть взаимодействие SO_3^- - групп, или концевых атомов фтора с поверхностью кислого фосфата циркония. Это обеспечивает надежное закрепление допанта в порах мембраны и позволяет предположить возможность быстрого обмена переносящими заряд ионами между активными центрами сульфокатионита и поверхностью внедренных частиц.

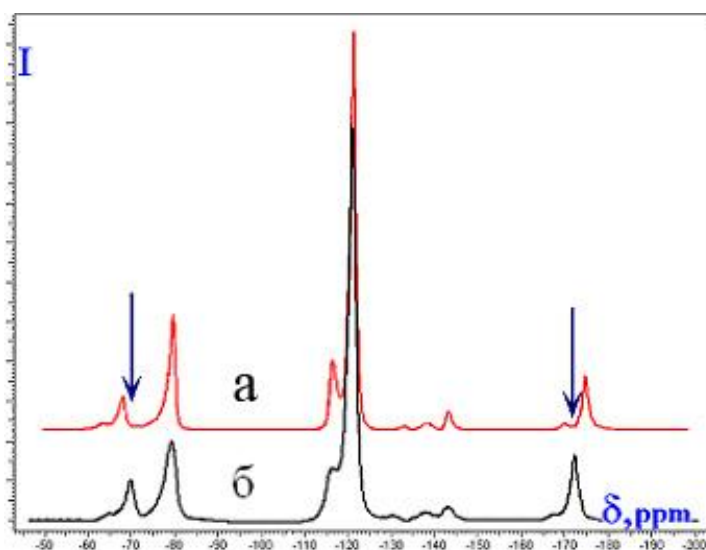


Рис. 5. Спектры ЯМР на ядрах ¹⁹F мембраны МФ-4СК исходной (а), и модифицированной кислым фосфатом циркония (прекурсор для получения – $\text{Zr}(\text{OPr})_4$) (б)

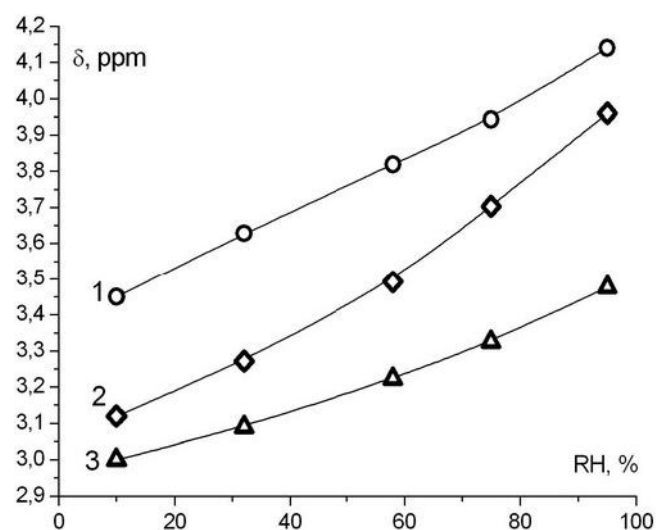


Рис. 6. Величины химических сдвигов сигналов ЯМР на ядрах ¹H в Li^+ (1), Na^+ (2) и Cs^+ (3) – формах немодифицированной мембраны МФ-4СК

Для протонной формы мембран с понижением относительной влажности положение линии ¹H ЯМР смещается в область слабого поля. Это определяется повышением удельной доли гидратированных протонов, характеризующихся высокой величиной химического сдвига, и понижением доли слабосвязанной воды. С увеличением относительной влажности – в солевых (Li^+ , Na^+ , Cs^+) формах

как модифицированных, так и исходных мембранах наблюдается рост химического сдвига для сигналов в спектрах ЯМР ^1H (рис. 6). Это объясняется тем, что с уменьшением влагосодержания в мембране состояние протонов воды меняется, и происходит разрыв непрерывной сетки водородных связей, по которой осуществляется протонный транспорт. Зависимости химического сдвига протонов от влагосодержания в модифицированных мембранах более пологие, и значение химических сдвигов при низких влажностях выше, чем для исходной мембраны. При высоких значениях влагосодержания величины химических сдвигов для разных ионных форм и типов допантов отличаются незначительно и приближаются к химическому сдвигу протонов «свободной» воды. В целом же, химический сдвиг определяется тремя факторами: влагосодержанием, наличием допанта и природой катиона.

Катионная проводимость в мембранах возрастает с увеличением влажности (рис. 7), и в композитах с КФЦ при низких влажностях (около 9%) она оказывается примерно на полтора порядка больше, чем для исходных, что относится как к протонной, так и к солевым формам. Это свидетельствует об улучшении влагоудержания при малых влажностях в композитах по сравнению с немодифицированными мембранами.

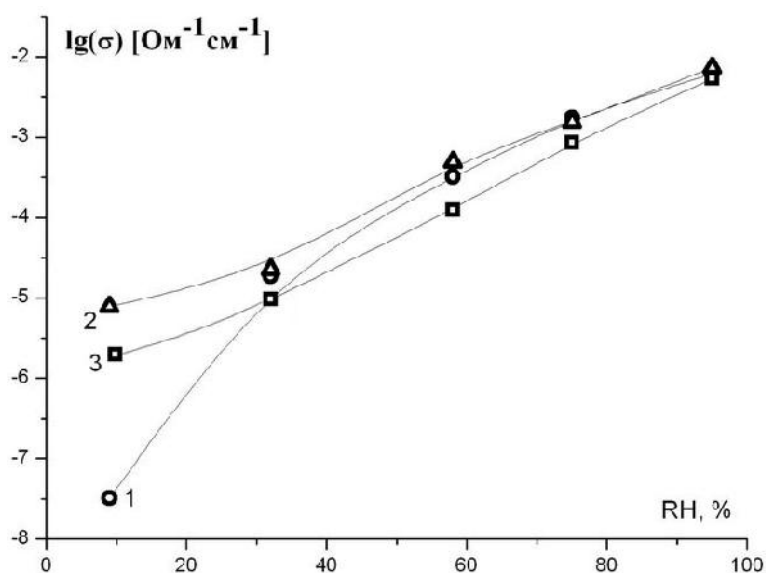


Рис. 7. Протонная проводимость в мембране МФ-4СК (1) и композитах с кислотным фосфатом циркония на ее основе с использованием в качестве прекурсоров ZrOCl_2 (2) и $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ (3) - в Na^+ - форме.

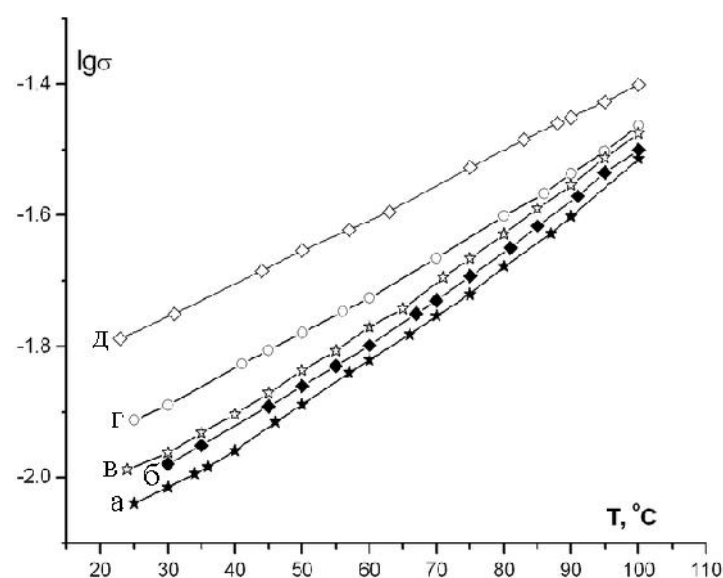


Рис. 8. Температурные зависимости проводимости мембран МФ-4СК, модифицированных кислотным фосфатом циркония с использованием ZrOCl_2 (б), бурооксида (в, д) и пропоксида (г) циркония. Температура обработки 80°C (б,г) и 100°C (д). На рисунке (а) обозначена зависимость проводимости от температуры для образца сравнения.

Зависимости протонной проводимости некоторых композиционных мембран МФ-4СК, модифицированных кислым фосфатом циркония, от температуры в условиях 100% влажности приведены на рисунке 8. В ходе синтеза были получены образцы, стабильно характеризующиеся большей проводимостью, чем исходный образец мембраны МФ-4СК. На рис. 9 приведены температурные зависимости проводимости и коэффициентов самодиффузии воды в исследуемых образцах, находящихся в контакте с водой. Их корреляция дает основания полагать, что в этих условиях транспорт протонов в исследуемых материалах осуществляется при непосредственном участии молекул воды. Причем трансляционная подвижность последних стимулирует перенос протонов. К аналогичным выводам позволяют прийти данные по коэффициентам самодиффузии воды в мембранах в зависимости от влажности (рис. 10). Согласно модели Гирке [4] в матрице мембраны типа Нафион при ее формировании происходит самоорганизация, приводящая к формированию нанопор, заполненных молекулами воды и SO_3H -группами, и соединенных каналами. При этом можно предположить, что поры и каналы расширяются в присутствии наночастиц допанта. Следовательно, рост ионной проводимости мембран, модифицированных гидрофильными наночастицами может быть объяснен главным образом влиянием допанта на структуру пор и каналов. При его введении каналы за счет эластичности полимерных цепей становятся шире и короче, чем в исходных мембранах, что облегчает перенос протона между порами, поэтому протонная проводимость при допировании мембран растет. В свою очередь, коэффициенты диффузии протона, рассчитанные на основании данных ЯМР ^1H релаксации, определяются в основном миграцией протонов и молекул воды в широких порах. Их значение для исходной мембраны оказывается выше, чем для допированной, в которой поры заняты частицами допанта (рис. 9).

Ширины линий на спектрах ЯМР ^1H для разных ионных форм (Li^+ , Na^+ и Cs^+) возрастают с уменьшением влагосодержания, что свидетельствует об уменьшении подвижности протонов в данных условиях.

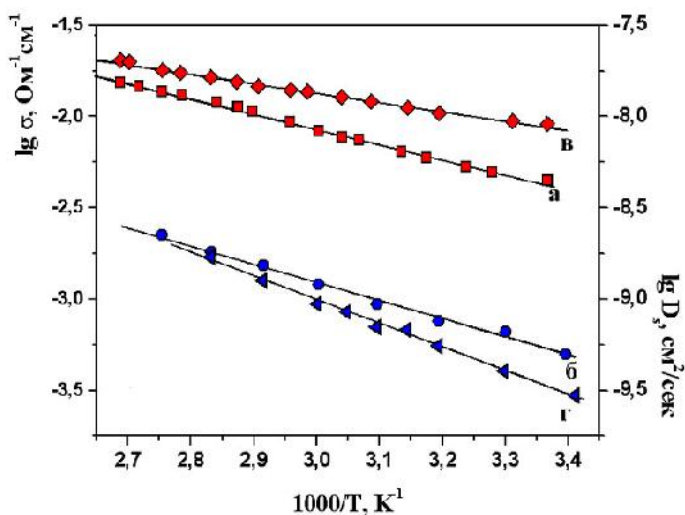


Рис. 9. Температурные зависимости протонной проводимости (а, в) и коэффициента самодиффузии воды (б, г) для мембраны МФ-4СК немодифицированной (а, б) и модифицированной кислотным фосфатом циркония (в, г). Измерения проводили в контакте с водой.

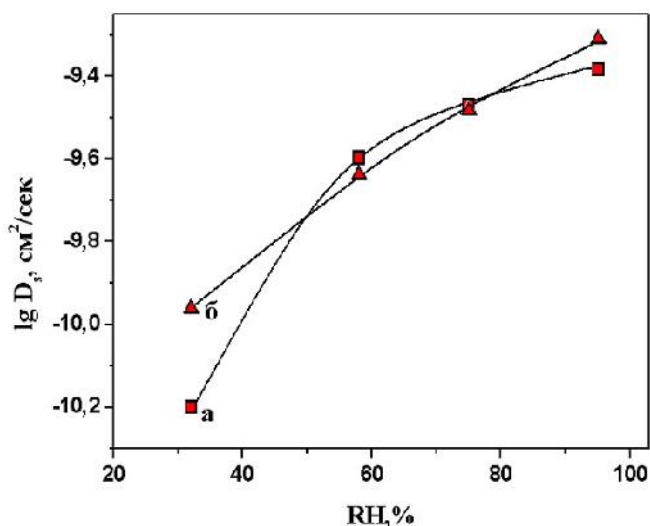


Рис. 10. Зависимости коэффициентов самодиффузии воды от влажности для мембран МФ-4СК немодифицированной (а) и модифицированной кислотным фосфатом циркония (б). Измерения проводили при 25°C.

Исходя из данных, полученных методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля - можно заключить, что в модифицированных мембранах реализуется механизм переноса протонов по системе водородных связей, дополнительно созданной сульфогруппами полимера и допирующими компонентами. Снижение значения энергии активации проводимости (E_a проводимости = 18.8 ± 0.3 кДж/моль для немодифицированных мембран против 12.7 ± 0.3 кДж/моль для модифицированных кислотным фосфатом циркония) связано с понижением энергии формирования дефектов на границе раздела фаз. Таким образом показано, что модификация мембраны позволяет увеличить протонную проводимость при низких относительных влажностях более чем на порядок, что позволяет расширить область их применения.

Некоторые из рассчитанных на основании экспериментальных данных величин диффузионной проницаемости и коэффициентов взаимной диффузии протонов и ионов различных щелочных металлов для исходных мембран МФ-4СК и композитов с кислотным фосфатом циркония представлены в таблице 4:

Таблица 4:

Значения коэффициентов взаимной диффузии и диффузионной проницаемости ($\text{см}^2/\text{с}$) для исходных и модифицированных методом *in situ* мембран МФ-4СК.

Растворы электролита	Диффундирующие ионы	МФ-4СК	МФ-4СК+КФЦ, прекурсор ZrOCl_2	МФ-4СК+КФЦ, прекурсор Zr(OPr)_4
0.1M HCl / H ₂ O	H ⁺ , Cl ⁻	$(1,21 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(8,04 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	$(5,74 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$
1M HCl / H ₂ O	H ⁺ , Cl ⁻	$(3,59 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(1,59 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	$(1,58 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
0.1M LiCl / H ₂ O	Li ⁺ , Cl ⁻	$(5,97 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	$(1,92 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	$(1,34 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$
1M LiCl / H ₂ O	Li ⁺ , Cl ⁻	$(2,31 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(9,19 \pm 0,03) \cdot 10^{-8}$	$(3,12 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
0.1M NaCl / H ₂ O	Na ⁺ , Cl ⁻	$(9,20 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	$(2,01 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	$(1,23 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
1M NaCl / H ₂ O	Na ⁺ , Cl ⁻	$(3,24 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(1,08 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(1,47 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
0.1M KCl / H ₂ O	K ⁺ , Cl ⁻	$(7,37 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	$(2,84 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	$(5,17 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$
1M KCl / H ₂ O	K ⁺ , Cl ⁻	$(3,38 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(1,04 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(2,44 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
0.1M HCl + 0,9 M LiCl / / 1M LiCl	H ⁺ / Li ⁺	$(1,16 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(1,04 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(2,85 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$
0.1M HCl + 0,9 M NaCl / / 1M NaCl	H ⁺ / Na ⁺	$(1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(4,47 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(4,82 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
0.1M HCl + 0,9 M KCl / / 1M KCl	H ⁺ / K ⁺	$(4,91 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,89 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(2,36 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$

*в таблице приведена погрешность расчета из экспериментальных данных.

Модификация мембраны фосфатом циркония с использованием в качестве прекурсора ZrOCl_2 приводит к понижению коэффициента диффузии солевых растворов для всех исследуемых солей. Наиболее вероятно, что это является следствием вытеснения части локализованного внутри пор раствора частицами фосфата циркония. Это коррелирует с понижением влагосодержания для полученных мембран от 13 в исходной МФ-4СК до 11 молекул на формульную единицу для МФ-4СК+КФЦ. В то же время, несмотря на большее содержание допанта в мембранах, полученных с использованием Zr(OPr)_4 , в них отмечается лучшая диффузионная проницаемость, чем даже для исходных, что связано с тем, что при набухании в изопропиловом спирте – мембрана сильно и необратимо меняет свою структуру, и поры в ее структуре значительно расширяются. Во всех случаях – с увеличением концентрации контактирующего с мембраной раствора – наблюдается рост значений коэффициентов диффузии.

Таблица 5:

Числа переноса по анионам для мембран МФ-4СК и композитов с кислым фосфатом циркония, находящихся в контакте с растворами хлоридов щелочных металлов:

Растворы электролита	МФ-4СК	МФ-4СК+КФЦ, прекурсор $ZrOCl_2$
0.1 M LiCl	0,0023	0,0007
1 M LiCl	0,0099	0,0044
0.1 M NaCl	0,0033	0,0007
1 M NaCl	0,033	0,0105
0.1 M KCl	0,028	0,0054
1 M KCl	0,032	0,023

Следствием различного изменения диффузионной проницаемости и коэффициентов взаимной диффузии является существенное понижение чисел переноса по анионам в модифицированной мембране. Таким образом, селективность мембран МФ-4СК существенно возрастает при внедрении в них кислого фосфата циркония.

При рассмотрении диффузионной проницаемости растворов электролитов через поливные мембраны, содержащие присадку – можно отметить, что их значения падают при увеличении массовой доли допанта (0, 1, 2.5, 5, 10%) в мембране. Это может быть связано с ограничением свободного пространства в порах и каналах мембраны.

Для двуслойных мембран, полученных методом полива так, чтобы одна их сторона содержала допант (0, 2.5 или 10 масс. %), а вторая представляла собой исходный полимер, проводили измерения в ячейке, содержащей раствор электролита поочередно - с одной либо с другой стороны.

В ходе экспериментов было выявлено различие между значениями диффузионной проницаемости для растворов электролитов, и это их увеличение стабильно соответствовало направлению диффузии электролита в сторону роста концентрации неорганического допанта в полимере.

3.3 Результаты изучения мембран, модифицированных аморфным фосфатом циркония.

Допирование мембран фосфатами циркония, обладающими малой степенью кристалличности представляло интерес с точки зрения введения в поры мембраны допанта, обладающего обменными группами с разной степенью кислотности, которые могли бы акцептировать протоны с ионообменных групп мембраны,

участвуя в их переносе. Композиты, полученные в ходе допирования мембран аморфным фосфатом циркония обладали меньшей протонной проводимостью, чем исходные мембраны. В то же время наряду со снижением коэффициентов диффузии – отмечается увеличение чисел переноса по катионам для такого рода мембран, причем большее, чем для SiC и УНТ. Эффект можно объяснить тем, что хотя аморфные наночастицы и занимают сравнительно небольшой объем в порах мембраны - они при этом не обладают ни слоистой структурой, ни достаточным количеством ионообменных групп на своей поверхности, кислотность которых, к тому же, является зависимой от pH среды. Таким образом – снижается способность мембран к переносу солевых растворов, но возрастает избирательность по катионам.

3.4. Результаты испытаний мембранных материалов в условиях работы топливного элемента.

Увеличение ионной проводимости в композитах на основе мембран и кислого фосфата циркония указывает на то, что такого рода мембраны могут успешно использоваться в мембранно-электродных блоках водородно-воздушных топливных элементов. Для оценки эффекта допирования были проведены испытания полученных мембран в тестовой ячейке, в условиях работы мембранно-электродного блока.

Более высокие характеристики для значений удельной мощности, зафиксированные для композита на основе кислого фосфата циркония свидетельствуют о том, что влияние присутствия кислого фосфата циркония на протонную проводимость и массоперенос в мембране в целом оказывается положительным (принимая во внимание такие противоположные по своему влиянию эффекты, как ограничение пространства в порах, и уменьшение энергии активации проводимости). Введение же в мембрану допанта, обладающего малой степенью дефектности и невысоким сродством к протонам (SiC), и при этом ограничивающего пространство в порах мембраны – существенного влияния на характеристики МЭБ не оказывает. Подводя итог, на основании полученных результатов при измерении вольтамперных и мощностных характеристик композитов, и немодифицированной мембраны, можно сделать вывод, что

модификация мембраны с помощью КФЦ может снижать её зависимость от увлажнения, при сохранении не меньшего выхода по генерируемому току, чем для немодифицированной мембраны.

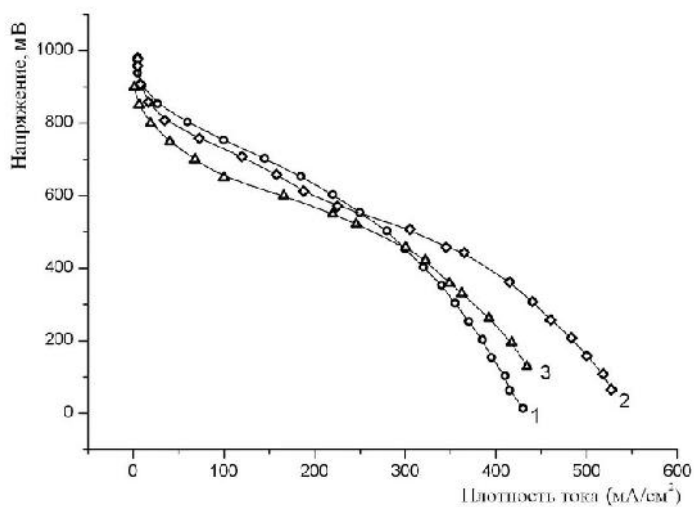


Рис. 11. Вольтамперные характеристики для мембранно-электродных блоков на основе мембран: немодифицированной МФ-4СК (1), мембраны МФ-4СК, полученной методом полива с добавлением 5 масс. % КФЦ (2), и мембраны МФ-4СК, полученной методом полива с добавлением 1 масс. % SiC (3). Температура измерения 75 °С.

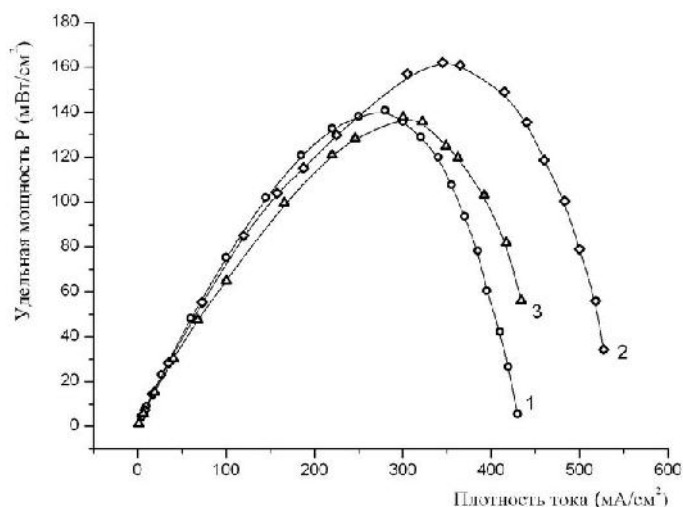


Рис. 12. Мощностные характеристики для мембранно-электродных блоков на основе мембран: немодифицированной МФ-4СК (1), мембраны МФ-4СК, полученной методом полива с добавлением 5 масс. % КФЦ (2), и мембраны МФ-4СК, полученной методом полива с добавлением 1 масс. % SiC (3). Температура измерения 75 °С.

Выводы

1. Разработаны методы синтеза наночастиц кристаллического кислого и аморфного фосфатов циркония в порах полимерных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК. Методом полива получены образцы композитов, содержащие в качестве допантов кислый фосфат циркония и инактивные материалы, и отмечен эффект влияния количества вводимого допанта на структуру мембраны.

2. Методом ЯМР были изучены коэффициенты самодиффузии воды в мембранах, и композитах на их основе, а также зависимости химических сдвигов сигналов ЯМР от влажности в различных ионных формах. Показано, что при высоком влагосодержании перенос протонов осуществляется с участием молекул воды. Отмечено взаимодействие вводимых частиц кислого фосфата циркония с матрицей мембраны и понижение энергии формирования дефектов на границе раздела фаз.

3. Установлено, что модификация мембран кислым фосфатом циркония помогает улучшить протонпроводящие свойства мембран, а также помогает снизить

зависимость протонной проводимости в мембранах от относительной влажности среды.

4. Исследованы диффузионные свойства полученных мембран, и показано, что композиты на основе мембран МФ-4СК и фосфатов циркония обладают лучшей селективностью по отношению к катионам щелочных металлов, чем исходная мембрана. Выявлена анизотропия диффузионных свойств для бислойных мембран МФ-4СК, обладающих градиентным распределением допанта (кислого фосфата циркония) полученных методом полива из растворов полимера. В случае инертных допантов также отмечено влияние вводимой присадки на структуру пор и каналов в мембранах, позволяющее улучшить селективность мембран по отношению к катионам металлов. Отмечена связь между количеством допанта в мембране и изменением ее транспортных характеристик.

5. Полученные мембранные композиты опробованы в режиме работы мембранно-электродного блока, и показано, что модификация мембран кислым фосфатом циркония методом *in situ* позволяет улучшить её вольтамперные характеристики в условиях работы топливного элемента.

Основные результаты были опубликованы в следующих изданиях:

1. Шалимов А.С., Новикова С.А., Стенина И.А. Ярославцев А.Б. Ионный перенос в катионообменных материалах МФ-4СК, модифицированных кислым фосфатом циркония. // Ж.неорган.химии. 2006. Т.51. N5. С. 767-772.
2. Stenina I.A., Shalimov A.S. Yaroslavtsev A.B. Ion transfer in hybrid inorganic/organic membranes. // J. Fudan University. 2007. V.46. N5. P. 670.
3. Воропаева Е.Ю., Сангинов Е.А, Волков В.И., Павлов А.А., Шалимов А.С., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный транспорт в композиционных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами. // Ж.неорган.химии. 2008. Т.53..№10. С. 1643-1649.
4. Шалимов А.С., Перепелкина А.И., Стенина И.А., Ребров А.И., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным кислым фосфатом циркония. // Ж.неорган.химии 2009. Т. 54, №3, С. 403-408.
5. Воропаева Е.Ю, Ильина А.А., Шалимов А.С., Пинус И.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б., // патент «Композиционная ионообменная мембрана», номер 2007139978 (изобретение), в рамках выполнения государственного контракта № 02.513.11.3031 от

12 марта 2007 года «Композиционные мембранные материалы с градиентным распределением включений наночастиц допирующих агентов».

6. Шалимов А.С., Новикова С.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства гибридных материалов на основе ионообменных мембран, содержащих наноразмерный кислый фосфат циркония. // Российская конференция с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». Тезисы докладов. Краснодар. 2005. С. 87-88.
7. Шалимов А.С., Новикова С.А., Стенина И.А. Транспортные свойства гибридных материалов на основе мембран МФ-4СК и наноразмерного кислого фосфата циркония. // V-я школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения». Тезисы докладов. Звенигород. 2005, С. 96
8. Шалимов А.С., Постикова С.Г., Ярославцев А.Б. // III Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». Тезисы докладов. Воронеж 2006, Т.1, С. 932-933
9. Шалимов А.С., Воропаева Е.Ю., Волков В.И., Стенина И.А. Ярославцев А.Б. Исследование транспортных свойств композиционных материалов на основе мембраны МФ-4СК // Тезисы докладов, IV Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики», 26-28 ноября, Санкт-Петербург, 2007 год, С. 109-110
10. Шалимов А.С., Перепелкина А.И., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным кислым фосфатом циркония // Тезисы конференции «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», Туапсе 2008, с 186.
11. Шалимов А.С., Перепелкина А.И., Волков В.И., Ярославцев А.Б. Протонпроводящие и диффузионные свойства полимерных мембран МФ-4СК и композитов на их основе // Тезисы конференции «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка 2008, с. 331
12. Шалимов А.С., Перепелкина А.И., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства полимерных мембран МФ-4СК и композитов на их основе, полученных методом полива // Тезисы конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». Воронеж, 6-9 октября 2008, с. 594
13. Yaroslavtsev A.B., Safronova E.Yu., Shalimov A.S., Stenina I.A., Volkov V.I. Ion mobility and conductivity of hybrid ion exchange membranes incorporating inorganic nanoparticles. // Abstracts of 6th meeting «NMR in Heterogeneous Systems», Saint Petersburg, 2009, p. 28

14. Safronova E.Yu., Stenina I.A., Shalimov A.S., Volkov V.I., Yaroslavtsev A.B. Transport properties of MF-4SC membranes modified by inorganic dopants. // Abstracts of 6'th meeting «NMR in Heterogeneous Systems», Saint Petersburg, 2009, p. 93
15. Shalimov A.S., Perepelkina A.I., Sevastyanov V.G., Yaroslavtsev A.B. Transport properties of MF-4SK membranes modified by nanosized silicon carbide. // Abstracts of international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», Krasnodar 2009, p. 171
16. Шалимов А.С., Перепёлкина А.И., Новиков С.С., Севастьянов В.Г., Ярославцев А.Б. Электрохимические и транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных неорганическими присадками и углеродными нанотрубками // Тезисы докладов 7 Всероссийской школы-конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)», Воронеж, 2009
17. Ekaterina Yu. Safronova, Alexander S. Shalimov, Vitaliy Iv. Volkov, Andrey B. Yaroslavtsev Transport properties of MF-4SC membrane doped with zirconium acid phosphate // Abstracts of 7'th meeting «NMR in in Heterogeneous Systems», Saint Petersburg, 2010, p. 111

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Jones D.J., Roziere J. / Inorganic/organic composite materials. // in Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. Edited by Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. Volume 3: Fuel Cell Technology and Applications. 2003 John Wiley & Sons, Ltd. P.447-455
2. Alberti G. // Inorganic Ion Exchange Membranes. 1976. V.7. P.1.
3. Фосфаты четырехвалентных элементов, // М. «Наука», 1972 под ред. И.В. Тананаева.
4. W. Y. Hsu, T. D. Gierke and C. J. Molnar, Macromolecules, 1983, 16, 1945.