

Сафронова Екатерина Юрьевна

**ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА
ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ СУЛЬФОКАТИОНИТНОЙ
МЕМБРАНЫ МФ-4СК И НАНОЧАСТИЦ SiO_2 , ZrO_2 И $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2011

**Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН**

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Варгафтик Михаил Натанович
доктор физико-математических наук,
профессор **Филиппов Анатолий
Николаевич**

Ведущая организация: ГОУ ВПО Кубанский государственный
университет

**Защита диссертации состоится «15» марта 2011 г. в 11 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, 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 «11» февраля 2011 г.

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

Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Топливные элементы (ТЭ) являются одними из наиболее перспективных альтернативных источников энергии. В настоящее время для конструирования низкотемпературных ТЭ применяют перфторированные сульфокатионообменные мембраны типа Нафион и их российский аналог - мембрану МФ-4СК, которые обладают хорошими транспортными свойствами. Однако существует ряд проблем, ограничивающих их практическое применение: узкий интервал рабочих температур и необходимость поддержания высокой влажности для обеспечения удовлетворительных значений проводимости, что существенно усложняет конструкцию ТЭ. Одним из способов оптимизации свойств подобных мембран является создание гибридных материалов, содержащих различные добавки. В качестве перспективных допирующих агентов можно рассматривать соединения, обладающие высокой сорбционной способностью, или соединения, имеющие подвижные ионы. Однако представляется важным не только получение материалов с улучшенными характеристиками и их исследование, но также и изучение причин изменения их свойств. Несмотря на то, что такие знания могут позволить проводить направленный синтез материалов с заданными свойствами, в литературе практически отсутствуют сведения о возможных причинах изменения транспортных характеристик мембран при создании гибридных материалов такого рода. Интересным подходом также представляется получение образцов с градиентным распределением допанта по толщине мембраны, которые могут характеризоваться асимметрией транспортных свойств. Таким свойством обладает, например, кожная ткань живых организмов, и оно может быть интересно, в частности, для создания систем водоочистки, разделения ионов.

Цель настоящей работы заключалась в создании новых гибридных материалов с улучшенными характеристиками на основе перфторированной ионообменной мембраны МФ-4СК и различных неорганических допантов, а также в изучении процессов ионного переноса в них с использованием различных фи-

зико-химических методов. Для выполнения поставленных целей представлялось необходимым решение следующих задач:

- разработать методы синтеза гибридных мембран МФ-4СК с различным содержанием допанта путем его внедрения в матрицу готовой мембраны (метод *in situ*) и путем формирования мембраны из раствора полимера в присутствии частиц допанта или прекурсора для их дальнейшего получения (метод отливки). В качестве допантов были выбраны гидратированные оксиды кремния и циркония, а также фосфорно-вольфрамовая гетерополикислота (ФВК) и ее цезиевая соль;
- исследовать состояние и ионную подвижность протонов и катионов щелочных металлов в условиях различной температуры и влажности;
- изучить диффузионные характеристики полученных материалов, находящихся в контакте с растворами солей щелочных металлов и кислот различной концентрации;
- разработать методы синтеза гибридных мембран с градиентным распределением допанта по толщине и оценить асимметрию ионного переноса в них.

Научная новизна. В данной работе разработаны методы модификации мембран МФ-4СК, позволяющие получать материалы с высокими значениями проводимости, в том числе при низкой влажности ($\sigma=0,0017 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 9% влажности). Проведено систематическое исследование влияния допирующих агентов на свойства гибридных материалов на основе мембраны МФ-4СК. Впервые разработаны способы модификации, позволяющие получать материалы с градиентным распределением допанта, которые обладают асимметрией ионного транспорта. Для объяснения причин роста проводимости гибридных мембран предложена теория полуэластичности стенок их пор. Показано, что в области низкой влажности дополнительный вклад в увеличение проводимости таких систем вносит перенос протонов по поверхности внедренных наночастиц.

Практическая значимость. Получены материалы с высокими значениями протонной проводимости, в том числе и при пониженной влажности, которые могут рассматриваться в качестве перспективных мембран для создания низко-

температурных топливных элементов. Выявлены причины изменения проводимости мембран при их модификации. Сделано предположение о том, что введение допантов приводит к изменению структуры пор и каналов мембраны и облегчению переноса ионов в ней. Обнаруженные закономерности и подходы к модификации могут позволить получать материалы с заданными свойствами.

Синтезированы материалы с градиентным распределением оксида циркония по толщине, обладающие улучшенными диффузионными характеристиками и асимметрией ионного переноса. Данный эффект может быть использован для интенсификации процессов очистки воды и концентрирования растворов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методы синтеза гибридных мембран МФ-4СК с различным содержанием оксидов кремния, циркония и ФВК методом *in situ* (внедрение допантов в матрицу готовой мембраны) и методом отливки (формирование мембраны из раствора полимера в присутствии частиц допанта или прекурсора для их дальнейшего получения).
2. Результаты исследования ионной проводимости гибридных материалов на основе мембраны МФ-4СК в условиях различной температуры и относительной влажности.
3. Результаты исследования ионной подвижности протонов и катионов щелочных металлов и процессов самодиффузии воды в исходной и модифицированных мембранах методами спектроскопии ЯМР и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.
4. Данные по диффузионной проницаемости и асимметрии ионного переноса композиционных мембран.

Личный вклад автора. Диссертантом получены основные экспериментальные результаты и проведена их обработка, осуществлен синтез исследуемых образцов, изучены их транспортные свойства, сформулированы положения, выносимые на защиту, и выводы.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на Российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органиче-

ских и неорганических мембранах» (Краснодар, 2007); IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2008» (Воронеж, 2008); международной конференции «Permea 2009» (Чехия, Прага, 2009); XIX Менделеевской конференции молодых ученых (Санкт-Петербург, 2009); 11-ой международной конференции «Network young membranes 2009» (Франция, Меже, 2009); 2-ом международном форуме по нанотехнологиям Rusnanotech (Москва, 2009); V Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2009); 9-м Международном симпозиуме «Systems with fast ionic transport» (Латвия, Рига, 2010); международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Краснодар, 2010); 7-ом Международном симпозиуме «NMR in Heterogeneous systems» (Санкт-Петербург, 2010).

Работа выполнялась в рамках плана НИР Учреждения Российской академии наук «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-08-00602-а), программы Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 работ, из них 9 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ, 1 патент, 10 докладов на Российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 126 страницах печатного текста, содержит 8 таблиц и 42 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 138 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении кратко описана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы.

1. Обзор литературы. В обзоре литературы рассмотрены основные типы твердых электролитов с проводимостью по ионам водорода, описаны структура

и свойства перфторированных сульфокатионообменных мембран типа Нафион и гибридных материалов на их основе. Приведены основные методы исследования транспортных свойств мембран. В заключительной части главы сделаны выводы из обзора литературы и описан выбор объектов исследования.

2. Экспериментальная часть. В экспериментальной части приводится описание методов синтеза и исследования материалов, используемых в работе.

Гибридные мембраны получали двумя методами. Согласно первому сформированную матрицу мембраны использовали в качестве «нанореактора» для синтеза частиц допантов (*in situ*). Вторым методом заключался в отливке мембраны из раствора полимера в присутствии наночастиц допанта или прекурсора для их дальнейшего получения (метод отливки). Модификация методом отливки позволяет ввести до 15 мас.% допанта. Приведено описание методики получения материалов с градиентным распределением допанта по толщине.

Анализ микроструктуры проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке LEOL JEM-1011 при ускоряющем напряжении 100 кВ¹. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с использованием дифрактометра D/MAX-2000 фирмы «Rigaku» (излучение CuK альфа)². Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с помощью термовесов TG 209 F1 (Netzch) в интервале температур 20-150°C в алюминиевых тиглях. Скорость нагрева - 5 град./мин, навески - 15-30 мг, чувствительность метода 0,0001 мг.³ Измерение ионной проводимости проводили в зависимости от относительной влажности (при 25°C) и температуры (в контакте с водой) с помощью моста переменного тока 2В-1 в диапазоне частот 10 Гц - 6 МГц. В качестве электродов использовали графитовую бумагу. Величину проводимости находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Из данных по проводимости были рассчитаны коэффициенты диффузии протонов.

¹ Съёмку микрофотографий осуществлял д.т.н. Юрков Г.Ю. (ИМЕТ РАН).

² Съёмку спектров осуществляли к.х.н. Стенина И.А. и к.х.н. Пинус И.Ю. (ИОНХ РАН).

³ Измерения выполняли к.х.н. Стенина И.А., Лысова А.А., Караванова Ю.А. (ИОНХ РАН).

Спектры ЯМР регистрировали при 25°C на ЯМР спектрометре высокого разрешения AVANCE III-500 (Bruker)¹. Коэффициенты самодиффузии воды в мембранах определяли методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП)¹ на протонах (частота ЯМР 100 МГц) на ЯМР-диффузомере, разработанном и изготовленном на кафедре физики молекулярных систем Казанского федерального университета (измерения проводили в зависимости от влажности (при 25°C) и температуры (в контакте с водой)).

Для определения диффузионной проницаемости в сосуды, разделенные мембраной, помещали растворы HCl, HNO₃ или NaCl различной концентрации с одной стороны и деионизованную воду с другой. Для определения взаимной диффузии катионов H⁺/Na⁺ исследовали перенос ионов через мембрану, разделяющую растворы NaCl и HCl (NaCl + HCl) с эквивалентной концентрацией аниона. В ходе эксперимента измеряли изменение удельной электрической проводимости или величины pH в сосуде, где находилась деионизованная вода (при определении диффузионной проницаемости) или NaCl (при определении взаимной диффузии), с помощью кондуктометра Эксперт-002 или pH-метра Эксперт-001 фирмы «Эконикс-эксперт». Длительность эксперимента определялась скоростью выхода процесса диффузии на стационарное состояние.

3. Обсуждение результатов

3.1. Исследование гибридных мембран МФ-4СК, содержащих оксид циркония

Во всех экспериментах по модификации были получены однородные, визуально гомогенные по площади образца, мембранные материалы. Частицы ZrO₂, синтезированные в матрице мембраны, являются рентгеноаморфными и об их присутствии можно судить лишь по легкому помутнению образцов и наличию остатка после ее прокаливания при температурах >600°C. Концентрация ZrO₂, определенная по данным ТГА, в мембранах, полученных методом *in situ*, не превышала 3-5 мас.% в зависимости от методики синтеза.

Зависимости проводимости некоторых мембран МФ-4СК, модифицированных ZrO₂ методами *in situ* и отливки представлены на рис. 1,2. Из приведен-

¹ Съёмку спектров осуществлял д.х.н. Волков В.И. (ИПХФ РАН).

ных данных видно, что большинство полученных мембран характеризуется величиной проводимости, заметно превышающей таковую для образца сравнения. Энергия активации проводимости при этом несколько понижается от $13,7 \pm 0,2$ кДж/моль для исходной мембраны до 10-12 кДж/моль для модифицированных. Несколько более высокие значения проводимости отмечены для мембран, в которых оксид циркония получен из его пропоксида (рис. 1).

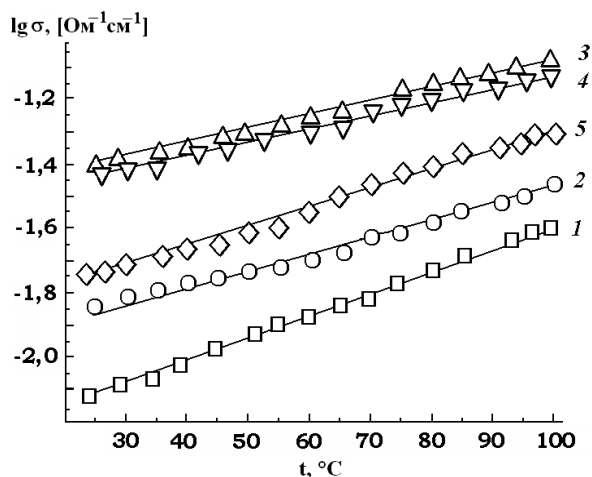


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости мембраны МФ-4СК (1) и мембран МФ-4СК, модифицированных методом *in situ* и содержащих ZrO_2 , полученный с использованием растворов $Zr(OPr)_4$ (2, 3) и $ZrCl_4$ (4, 5), гидролиз проводили водой (2) и растворами NH_3 (3, 5) и $NaOH$ (4).

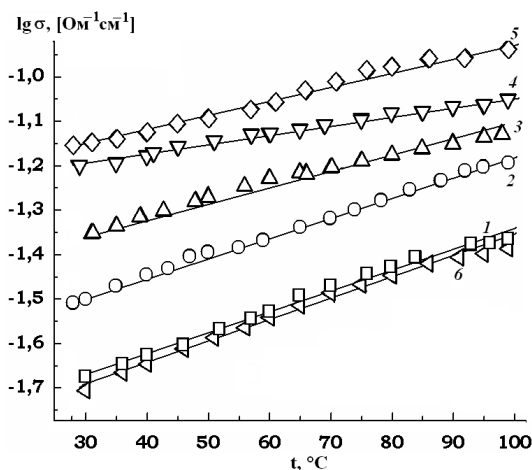


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости мембран, полученных методом отливки: МФ-4СК (1); из раствора, содержащего 2,5 мас.% (2) и 5 мас.% (3) наночастиц ZrO_2 ; и из раствора, содержащего расчетное количество $ZrCl_4$ для синтеза 2,5 мас.% (4), 5 мас.% (5) и 10 мас.% (6) ZrO_2 .

Проводимость материалов, полученных методом отливки, выше по сравнению с таковой для мембран, полученных методом *in situ* (рис. 1,2), в том числе и для немодифицированной мембраны. Проводимость образцов, отлитых в присутствии готовых частиц допанта, оказалась ниже, чем отлитых в присутствии прекурсора для их синтеза (рис. 2). Это различие обусловлено в первую очередь разницей в размере внедренных частиц. Наиболее эффективным способом модификации является отливка мембраны из раствора, содержащего прекурсор, с его последующим гидролизом. Максимальной проводимостью характеризуются мембраны, содержащие 5 мас.% ZrO_2 . Введение большего количества оксида приводит к резкому уменьшению проводимости.

Коэффициенты диффузионной проницаемости и взаимной диффузии H^+/Na^+ для мембран, модифицированных оксидом ZrO_2 , приведены в таблице 1.

Модификация приводит к уменьшению диффузионной проницаемости растворов NaCl за счет блокирования части объема пор мембраны внедренными частицами ZrO₂ и к незначительному ее увеличению для растворов HCl. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в результате модификации мембрана становится более селективной по отношению к катионам.

Таблица 1.

Значения диффузионной проницаемости и коэффициентов взаимной диффузии H⁺/Na⁺ (см²/с) в мембранах МФ-4СК и МФ-4СК+ZrO₂ (*in situ*).

Контактирующий раствор	МФ-4СК	МФ-4СК+ZrO ₂
0,1М NaCl (H ₂ O)	1,19·10 ⁻⁷	6,29·10 ⁻⁸
1М NaCl (H ₂ O)	3,24·10 ⁻⁷	1,78·10 ⁻⁷
0,1М HCl (H ₂ O)	1,21·10 ⁻⁷	1,37·10 ⁻⁷
1М HCl (H ₂ O)	3,59·10 ⁻⁷	4,66·10 ⁻⁷
0,1М HCl (0,1М HCl)	2,50·10 ⁻⁵	6,32·10 ⁻⁶
0,9М NaCl-0,1М HCl (1М HCl)	1,00·10 ⁻⁵	3,37·10 ⁻⁶

3.2. Исследование гибридных мембран МФ-4СК, содержащих оксид кремния

Частицы оксида кремния, полученные в матрице мембраны МФ-4СК, как и частицы ZrO₂, являются рентгеноаморфными. По данным ТГА концентрация допанта в мембранах, полученных методом *in situ*, не превышала 5 мас.%. ПЭМ подтверждает формирование изолированных частиц размером 2-5 нм в случае модификации методом *in situ* и 4-8 нм – методом отливки (рис. 3).

Введение оксида кремния приводит к увеличению влагосодержания мембран, как при высокой, так и при низкой относительной влажности (табл. 2). В случае получения мембран методом отливки лишь введение небольшого количества SiO₂ (1,5 мас.%) приводит к увеличению ее влагосодержания.

Таблица 2.

Значения влагосодержания мембран при различной относительной влажности.

RH, %	n H ₂ O/(-SO ₃ H)					
	МФ-4СК экструзион- ная	МФ-4СК+ SiO ₂ (<i>in situ</i>)	МФ-4СК (литая)	МФ-4СК+ 1,5 мас.% SiO ₂	МФ-4СК+ 3 мас.% SiO ₂	МФ-4СК+ 5 мас.% SiO ₂
95	11,3	15,8	14,2	17,7	14,2	6,5
75	6,0	8,3	5,9	4,7	4,9	6,1
58	5,0	6,7	4,2	4,8	3,8	3,3
32	4,0	4,8	3,9	4,3	3,6	3,0
9	2,9	3,7	3,0	4,1	3,4	2,8

Проводимость мембран МФ-4СК, содержащих SiO₂, внедренный методом *in situ*, выше, чем исходного образца МФ-4СК (рис. 4). Энергия активации про-

водимости полученных мембран так же, как и в случае мембран, содержащих ZrO_2 , понижается до 10-11 кДж/моль. Содержание допанта и проводимость мембраны, могут несколько отличаться в зависимости от условий модификации (время обработки, количество циклов).

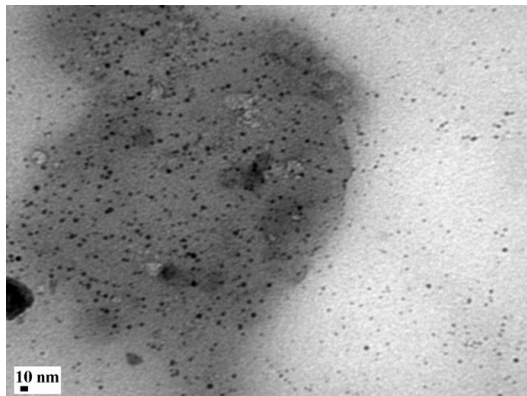


Рис. 3. Микрофотография мембраны МФ-4СК+SiO₂, полученной методом *in situ*.

Для установления влияния кислотности поверхности частиц SiO₂ на свойства мембраны были получены образцы, содержащие оксид кремния, синтезированный гидролизом в кислой и щелочной средах. Как и ожидалось, свойства этих мембран, заметно отличаются (рис. 5). Проводимость мембраны МФ-4СК+SiO₂ (H⁺) оказывается выше, чем МФ-4СК+SiO₂ (OH⁻). В случае мембраны

МФ-4СК+SiO₂ (H⁺) в процессе осаждения оксида происходит своеобразная модификация его поверхности, придающая ему повышенную «кислотность». Таким образом, увеличение проводимости можно рассматривать как результат увеличения концентрации носителей электричества. Различия в проводимости мембраны МФ-4СК (рис. 4, 5) связаны с условиями подготовки образцов.

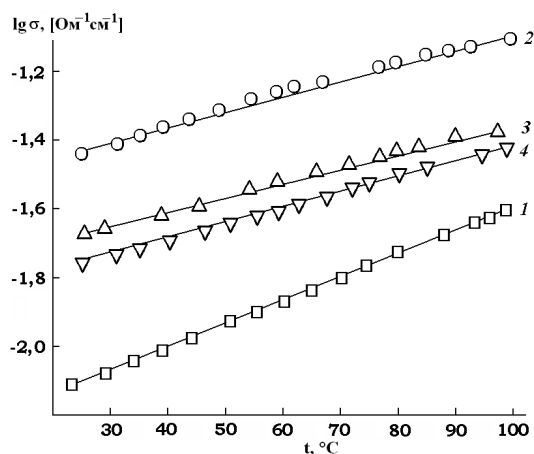


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости исходной МФ-4СК (1) и мембран МФ-4СК, модифицированных SiO₂ методом *in situ* (2-4). Содержание SiO₂ в образцах: 2 - 5 мас.%, 3 - 3 мас.%, 4 - 2 мас.%.

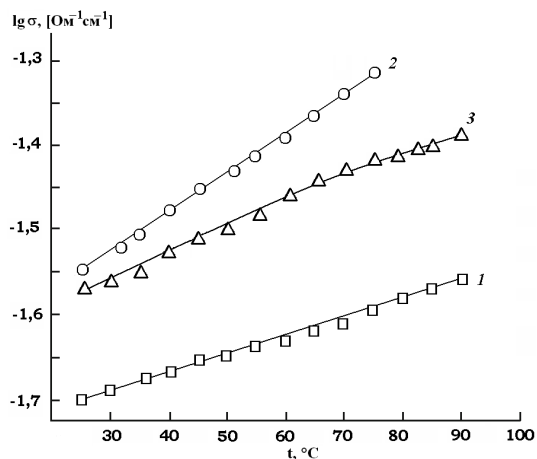


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости для мембран, полученных методом *in situ*: МФ-4СК (1), МФ-4СК+SiO₂(H⁺) (2), МФ-4СК+SiO₂ (OH⁻) (3).

Температурные зависимости проводимости мембран МФ-4СК, полученных методом отливки и содержащих различное количество SiO₂, приведены на

рис. 6. Зависимость проводимости от содержания оксида проходит через максимум при 3 мас.% содержания SiO_2 . Введение 5 мас.% SiO_2 и более приводит к уменьшению проводимости даже по сравнению с исходной мембраной. Зависимость энергии активации проводимости от состава также немонотонна и проходит через минимум при 3 мас.% содержания SiO_2 . Введение 3 масс.% SiO_2 приводит к уменьшению энергии активации до $13,9 \pm 0,8$ кДж/моль по сравнению с $19,0 \pm 0,6$ кДж/моль для исходной мембраны.

С понижением относительной влажности происходит уменьшение проводимости всех образцов мембран (рис. 7, 8). Особенно резкое ее падение наблюдается для исходной мембраны при влажности менее 40%. Допирование SiO_2 позволяет значительно увеличить проводимость при низкой влажности. Следует особо подчеркнуть тот факт, что если при высокой влажности проводимость исходной мембраны незначительно ниже, чем мембран, модифицированных SiO_2 , то с понижением влажности это различие возрастает и при $\text{RH}=9\%$ проводимость композиционной мембраны на 1,5 порядка выше, чем исходной.

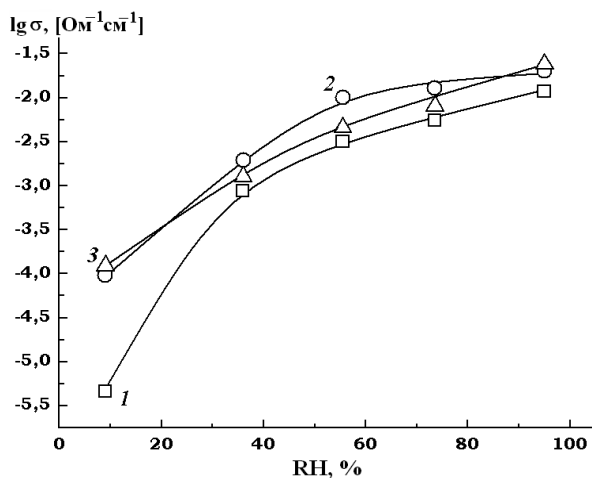


Рис. 7. Зависимости проводимости от относительной влажности для мембран МФ-4СК (1), МФ-4СК+ SiO_2 (H^+) (2) и МФ-4СК+ SiO_2 (OH^-) (3).

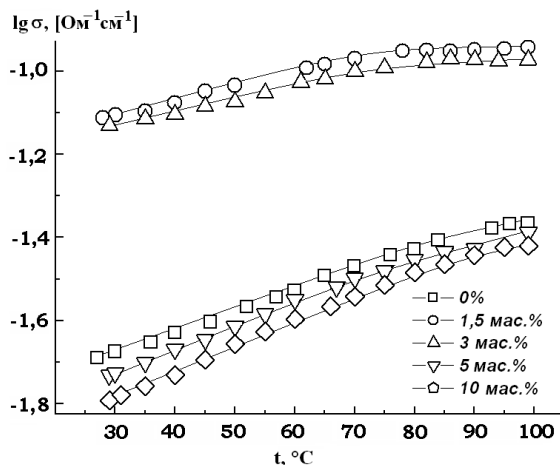


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости для мембран МФ-4СК, полученных методом отливки, содержащих различное количество SiO_2 .

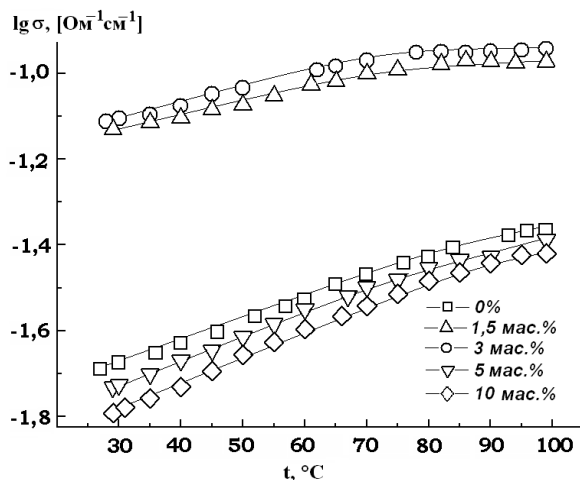


Рис. 8. Зависимости проводимости от относительной влажности для мембран, содержащих различное количество SiO_2 .

Показано, что модификация SiO_2 приводит к незначительному увеличению диффузионной проницаемости мембран и к уменьшению селективности.

Для объяснения причин изменения свойств гибридных мембран была предложена теория полуэластичности стенок пор мембраны. Ионный транспорт в мембранах типа Нафион осуществляется по системе пор размером 3-5 нм, в которых локализуются SO_3H -группы и молекулы воды, и каналов (1 нм). При этом скорость определяющей стадией является перенос через узкие каналы. Поскольку реагенты, используемые для модификации, гидрофильные, следует ожидать формирования частиц допантов непосредственно в порах мембраны. Принимая во внимание полуэластичность стенок, было предположено, что внедрение частиц приводит к увеличению размера пор, и как следствие – соединяющих их каналов. Уширение последних должно привести к повышению проводимости и снижению энергии ее активации, а добавка частиц с гидрофильной поверхностью - к увеличению влагосодержания мембран, что согласуется с экспериментальными данными (рис. 4,6, табл. 2). В то же время дальнейшее увеличение количества внедренного допанта приводит к понижению проводимости, росту энергии ее активации и уменьшению влагосодержания (рис. 6, табл. 2). Это требует предположения, что эластичность стенок пор является ограниченной, и при высокой концентрации частицы допанта перекрывают поры мембраны, уменьшая подвижность раствора, находящегося внутри пор в узких промежутках между стенкой мембраны и частицами допанта.

3.3. Исследование гибридных мембран МФ-4СК, содержащих оксид кремния и гетерополисоединения

Увеличение концентрации носителей заряда может позволить дополнительно улучшить свойства мембран. Добиться этого можно, например, введением в них фосфорновольфрамовой гетерополикислоты ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ - ФВК). Однако ввиду высокой растворимости ФВК существует риск ее вымывания в процессе эксплуатации мембраны. В качестве способов стабилизации ФВК можно рассматривать ее совместное введение в мембрану с оксидом кремния, либо формирование наночастиц малорастворимых солей ФВК с ионами цезия, по-

верхность которых после обработки в кислотах содержит большое количество легкодиссоциирующих протонов, обеспечивающих высокую проводимость этих материалов ($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$)¹.

На рентгенограммах образцов, содержащих ФВК и ее цезиевую соль, присутствуют пики, отвечающие $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ и $Cs_{1.7}H_{1.3}PW_{12}O_{40}$, соответственно. По данным ПЭМ при совместном введении частиц ФВК или ее соли и SiO_2 размер полученных частиц составляет 5-10 нм.

Максимального увеличения проводимости позволяет добиться совместное введение соли ФВК и SiO_2 в мембрану, хотя в этом случае композиционный эффект оказывается несколько ниже, чем в случае введения только SiO_2 (рис. 9). В случае допирования только цезиевой солью ФВК проводимость становится даже ниже, чем для исходной МФ-4СК. Это можно объяснить неполным осаждением ионов цезия и частичным «торможением» переноса протона в каналах проводимости менее подвижными ионами Cs^+ . В литературе подобный эффект понижения проводимости при совместном присутствии в мембране двух различных катионов называется полищелочным эффектом.

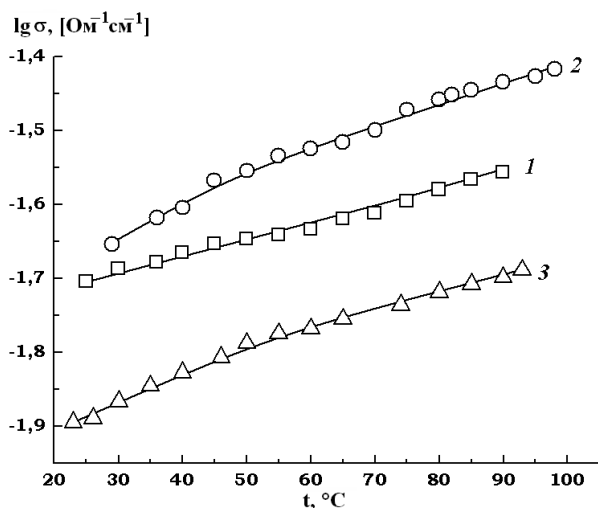


Рис. 9. Температурные зависимости проводимости мембран МФ-4СК (1), МФ-4СК+ $SiO_2(OH^-)$ + $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (2), МФ-4СК+ $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (3).

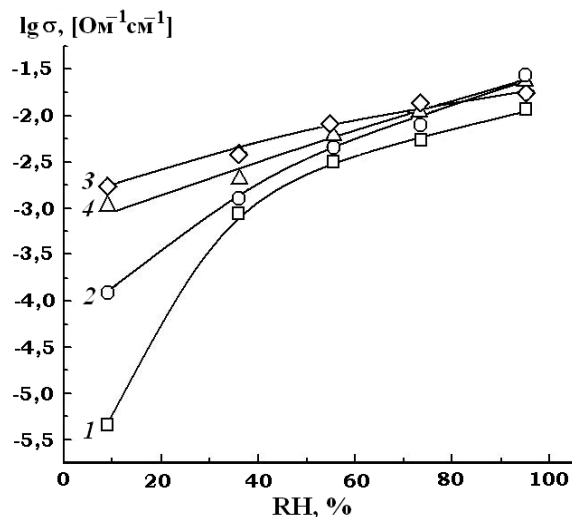


Рис. 10. Зависимости проводимости от влажности для мембран МФ-4СК (1), МФ-4СК+ $SiO_2(OH^-)$ (2), МФ-4СК+ $SiO_2(OH^-)$ + $H_3PW_{12}O_{40}$ (3), МФ-4СК+ $SiO_2(OH^-)$ + $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (4).

Еще более значимым становится эффект повышения проводимости мембран, содержащих оксид кремния и ФВК или ее соль, при пониженной влажно-

¹ Ярославцев А.Б., Ярославцева Е.М., Чуваев В.Ф. Структура, свойства и электропроводность 12-вольфрамфосфатов калия, рубидия и цезия. // Ж. неорганической химии. 1994. Т.39. №6. С. 948-950.

сти. Проводимость этих трехкомпонентных гибридных систем при $RH < 80\%$ выше, чем двухкомпонентных МФ-4СК+SiO₂ (рис. 10). Таким образом, совместное введение ФВК и SiO₂ позволяет добиться увеличения проводимости при низкой влажности на 2,5 порядка. Перевод кислоты в нерастворимую форму приводит к незначительному понижению проводимости, однако позволяет полностью нивелировать риск вымывания допанта из матрицы мембраны.

3.4. Изучение ионного переноса и особенностей гидратации катионов в модифицированных мембранах МФ-4СК

Сопоставление данных импедансной и ЯМР-спектроскопии позволяет получить ценную информацию о различиях в процессах ионного транспорта в исходной и модифицированных мембранах. Для этого были изучены свойства мембран в различных ионных формах. Модификация МФ-4СК приводит к увеличению ее влагосодержания как в протонной, так и в ионных формах. Уменьшение влагосодержания, ионной проводимости и увеличение разницы в ее значениях при высокой и низкой влажности для мембран в разных ионных формах наблюдается в ряду $H^+ - Li^+ - Na^+ - Cs^+$. Это коррелирует с ростом ионного радиуса и с эффективной способностью к гидратации ионов щелочных металлов.

Величины химических сдвигов при разных относительных влажностях представлены на рис. 11. Для протонной формы мембран с понижением влажности положение линии ¹H ЯМР смещается в область слабого поля ввиду повышения удельной доли гидратированных протонов, характеризующихся более высокой величиной химического сдвига. В ионных формах мембран в аналогичных условиях, напротив, наблюдается смещение линий ¹H ЯМР в область сильного поля. Из-за существенно большего радиуса и низкого заряда, поляризующее действие катионов щелочных металлов заметно ниже, чем протонов воды. С увеличением доли катионов, приходящихся на одну молекулу воды, происходит смещение электронной плотности от протонов H₂O и, соответственно, понижение величины их химического сдвига. По той же причине величина химического сдвига увеличивается с ростом радиуса катиона. Для гибридных мембран значе-

ния химических сдвигов при низких влажностях меньше, чем для исходной за счет более высокого влагосодержания.

Ширины линий спектров ЯМР на ядрах ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$ и ${}^{133}\text{Cs}$ возрастают с уменьшением влагосодержания мембран, что свидетельствует об уменьшении подвижности ионов в данных условиях. При этом с уменьшением влагосодержания происходит смещение линий ЯМР в область сильного поля относительно водных растворов хлоридов соответствующих солей.

Резкое изменение величин химических сдвигов происходит, когда значение влагосодержания оказывается меньше числа гидратации катиона. При этом резко уменьшается и подвижность катионов, что сопровождается уширением линий ЯМР. Данные ЯМР свидетельствуют о том, что молекулы воды, сорбированные дополнительными адсорбционными центрами, создающимися в результате модификации мембран, также участвуют в гидратации катионов (табл. 3).

Сопоставление данных ЯМР и импедансной спектроскопии может позволить объяснить причину увеличения проводимости композиционных мембран (рис. 12). При высокой влажности величины коэффициентов диффузии протонов (D_{H}), полученные из данных ЯМР, которые определяются миграцией протонсодержащих группировок в порах мембраны, практически равны для исходной и модифицированных мембран и приближаются к величине D_{H} для чистой воды. Разница в величинах D_{H} , рассчитанных из данных импедансной спектроскопии, которые определяются скоростью диффузии протонов в узких каналах мембраны, для исходного и модифицированных материалов гораздо выше, чем разница в величинах D_{H} , полученных из данных ЯМР (рис. 12). Это свидетельствует о том, что в результате модификации в мембране преимущественно увеличивается подвижность протонов в каналах.

На основании сопоставления данных импедансной и ЯМР спектроскопии можно заключить, что в гибридных мембранах подвижность протонов в узких каналах выше, чем в исходной мембране, что согласуется с предложенной теорией о полуэластичности стенок пор мембраны.

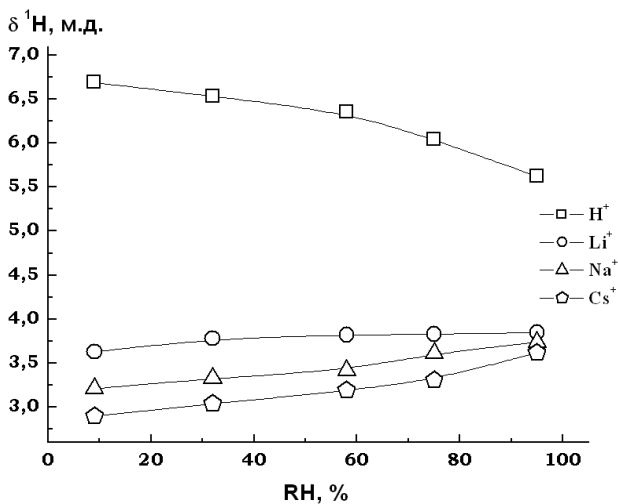


Рис. 11. Зависимости величин химического сдвига ядра ^1H для мембраны МФ-4СК+ $\text{SiO}_2(\text{OH}^-)$ + $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ в различных ионных формах.

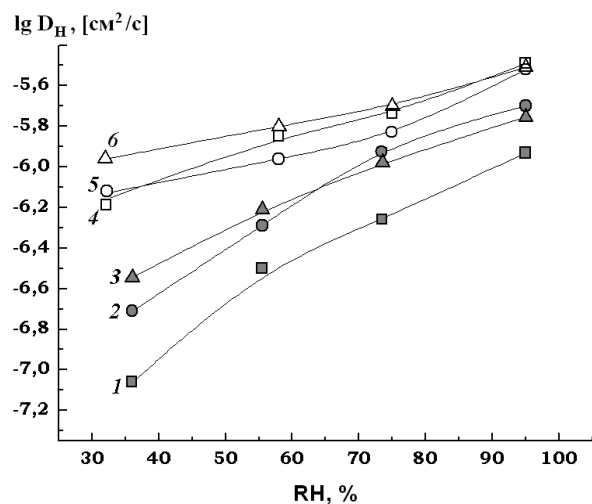


Рис. 12. Зависимости коэффициентов диффузии H^+ , полученных из данных проводимости (1-3) и ЯМР с ИГМП (4-6) для мембран МФ-4СК (1,4), МФ-4СК+ $\text{SiO}_2(\text{OH}^-)$ (2,5) и МФ-4СК+ $\text{SiO}_2(\text{OH}^-)$ + $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (3,6).

Таблица 3.

Величины химических сдвигов* ядер ^7Li , ^{23}Na и ^{133}Cs в исходной и модифицированных мембранах МФ-4СК в различных ионных формах.

Форма мембраны	RH, %	δ , м.д.		
		МФ-4СК	МФ-4СК+ SiO_2	МФ-4СК+ SiO_2 + $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
Li^+	95	-0,36	-0,34	-0,37
	75	-0,37	-0,52	-0,45
	58	-0,51	-0,56	-0,53
	32	-0,72	-0,63	-0,58
	9	-0,79	-0,70	-0,61
Na^+	95	-1,94	-2,42	-2,42
	75	-4,18	-2,85	-2,87
	58	-4,82	-5,20	-3,14
	32	-5,32	-6,04	-3,66
	9	-5,95	-6,35	-3,94
Cs^+	95	-17,70	-11,81	-18,10
	75	-18,60	-12,62	-18,67
	58	-17,67	-12,90	-18,70
	32	-19,40	-13,14	-18,85
	9	-20,00	-14,00	-19,00

* Химические сдвиги измеряли относительно линий ЯМР соответствующих ядер 0,02 М водных растворов хлоридов щелочных металлов.

Таким образом, проведенные исследования позволили сделать обоснованное заключение о причинах изменения величин ионной проводимости гибридных мембран. Во-первых, модификация приводит к изменению структуры пор и каналов мембраны и к облегчению процесса ионного переноса в ней. Во-вторых, поскольку в мембране МФ-4СК ионный транспорт осуществляется со-

вместно с молекулами воды, то причиной роста проводимости в условиях пониженной влажности является некоторое увеличение влагосодержания мембран в результате модификации. Кроме того, поскольку перенос катионов осуществляется посредством их перескоков между атомами кислорода, введение в матрицу мембраны дополнительных кислородсодержащих центров, позволяет уменьшить расстояние между ними и значительно увеличить проводимость при низкой влажности. Наконец, введение дополнительного количества носителей электричества приводит к увеличению проводимости.

3.5. Свойства мембран с градиентным распределением допанта

Мембранные материалы с градиентным распределением допанта по толщине могут быть использованы в системах водоочистки и разделения ионов. Поскольку в разделе 3.2 было показано, что модификация мембран оксидом кремния приводит к некоторому увеличению диффузионной проницаемости, были исследованы только композиты с анизотропным распределением ZrO_2 .

Мембраны с градиентным распределением допанта были получены методами отливки и *in situ*. Асимметрия диффузионной проницаемости в них изменяется от 3 до 87 % (табл. 4 и 5). При этом проницаемость мембран более высока, когда диффузия кислоты/соли происходит с немодифицированной стороны. Следует отметить, что в большинстве случаев с ростом концентрации диффундирующего раствора эффект асимметрии уменьшается. Исключение составляют лишь растворы HCl , для которых в ряде случаев отмечен обратный эффект.

Получение материалов с градиентным распределением ZrO_2 приводит к частичному заполнению объема пор с одной стороны мембраны. В результате каналы приобретают конусообразную форму, что согласно ¹ приводит к эффекту асимметрии переноса. Кроме того, условия сорбции ионов функциональными группами МФ-4СК и ZrO_2 заметно различаются. Так поверхностные группы ZrO_2 , в отличие от SO_3H -групп мембраны МФ-4СК, могут сорбировать как катионы, так и анионы. Результатом этого является создание в мембране градиен-

¹ Волков В.В., Мчедlishvili Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11-12. С. 67-101.

та концентрации анионов, скорость переноса которых лимитирует скорость диффузии растворов солей в катионообменных мембранах.

Таблица 4.

Значения диффузионной проницаемости ($\text{см}^2/\text{с}$) для мембран МФ-4СК с неоднородным распределением ZrO_2 , полученных методом *in situ*.

Реагент для осаждения	Диффундирующий р-р	Модифицированный слой со стороны*		$\left(\frac{X_2 - X_1}{X_1}\right) \cdot 100\%$
		NaCl/HCl (X_1)	воды (X_2)	
NaOH	0,1M NaCl	$3,40(1) \cdot 10^{-8}$	$5,43(1) \cdot 10^{-8}$	60
NaOH	1M NaCl	$1,22(1) \cdot 10^{-7}$	$1,26(1) \cdot 10^{-7}$	3
NaOH	0,1M HCl	$2,94(9) \cdot 10^{-7}$	$5,51(7) \cdot 10^{-7}$	87
NaOH	1M HCl	$5,24(5) \cdot 10^{-7}$	$6,55(9) \cdot 10^{-7}$	25
NH_4OH	0,1M NaCl	$6,83(1) \cdot 10^{-8}$	$8,41(1) \cdot 10^{-8}$	23
NH_4OH	1M NaCl	$1,84(1) \cdot 10^{-7}$	$2,02(1) \cdot 10^{-7}$	10
NH_4OH	0,1M HCl	$3,10(9) \cdot 10^{-7}$	$3,29(4) \cdot 10^{-7}$	6
NH_4OH	1M HCl	$7,01(5) \cdot 10^{-7}$	$8,12(6) \cdot 10^{-7}$	16

* В скобках приведена погрешность в измерении последней значащей цифры предэкспоненциального множителя.

Таблица 5.

Значения диффузионной проницаемости ($\text{см}^2/\text{с}$) для мембраны МФ-4СК с неоднородным распределением ZrO_2 , полученной методом последовательной отливки.

Диффундирующий р-р	Модифицированный слой со стороны*		$\left(\frac{X_2 - X_1}{X_1}\right) \cdot 100\%$
	NaCl/HCl (X_1)	воды (X_2)	
0,1M NaCl	$1,38(1) \cdot 10^{-6}$	$1,87(3) \cdot 10^{-6}$	36
1M NaCl	$2,13(2) \cdot 10^{-6}$	$2,41(3) \cdot 10^{-6}$	13
0,1M HCl	$1,96(1) \cdot 10^{-6}$	$2,19(4) \cdot 10^{-6}$	12
1M HCl	$3,85(3) \cdot 10^{-6}$	$4,74(3) \cdot 10^{-6}$	23
0,1M HNO_3	$2,33(2) \cdot 10^{-6}$	$2,67(3) \cdot 10^{-6}$	15
1M HNO_3	$4,85(6) \cdot 10^{-6}$	$5,01(8) \cdot 10^{-6}$	3

* В скобках приведена погрешность в измерении последней значащей цифры предэкспоненциального множителя.

Таким образом, мембрана МФ-4СК с градиентным распределением ZrO_2 характеризуется асимметрией ионного переноса до 87% в разбавленных растворах.

4. Выводы

1. Получены гибридные материалы на основе мембраны МФ-4СК с внедренными наночастицами оксидов кремния и циркония и фосфорновольфрамовой гетерополикислоты размером <10 нм.

2. Показано, что модификация мембраны приводит к росту ее влагосодержания и позволяет значительно увеличить протонную проводимость, в том числе при низкой влажности. Одновременное введение оксида кремния и фосфорно-вольфрамовой гетерополикислоты приводит к росту проводимости на 2,5 порядка по сравнению с исходным материалом при влажности 9%.

3. Изучены зависимости протонной проводимости от состава мембран. Показано, что максимальной проводимостью обладают гибридные материалы, содержащие 3 мас.% SiO_2 и 5 мас.% ZrO_2 . При введении оксидов в количестве 10 мас.% и более проводимость резко уменьшается.

4. На основании данных импедансной и ЯМР спектроскопии выявлены причины изменения свойств мембраны МФ-4СК при модификации. Показано, что внедрение частиц допанта в матрицу мембраны приводит к изменению ее структуры пор и каналов. На основании полученных данных предложена теория о полуэластичности стенок пор мембраны, позволяющая объяснить причины изменения транспортных свойств гибридных мембран.

5. Введение в матрицу мембраны МФ-4СК оксида циркония приводит к увеличению селективности переноса катионов.

6. Разработан способ получения гибридных мембран с анизотропным распределением допанта по толщине. Показано, что такие материалы характеризуются асимметрией ионного переноса до 87% в разбавленных растворах.

Основные результаты были опубликованы в следующих изданиях:

1. Воропаева (Сафронова) Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния // Ж. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 10. С. 1637-1642.
2. Воропаева (Сафронова) Е.Ю., Сангинов Е.А., Волков В.И., Павлов А.С., Шалимов А.С., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный транспорт в гибридных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами // Ж. неорган. химии 2008. Т. 53. № 10. С. 1643-1649.

3. Воропаева (Сафронова) Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в мембранах МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом циркония // Ж. неорганической химии 2008. Т. 53. № 11. С. 1797-1801.
4. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Voropaeva (Safronova) E.Yu., Plyina A.A. Ion transfer in composite membranes based on MF-4SC incorporating nanoparticles of silica, zirconia and polyaniline // Pol. Adv. Tech. 2009. V. 20. P. 566-570.
5. Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Синтез и исследование гибридных мембран МФ-4СК-SiO₂, модифицированных фосфорновольфрамовой гетерополикислотой. // Ж. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 1. С. 16-20.
6. Волков В.И., Волков Е.В., Тимофеев С.В., Сангинов Е.А., Павлов А.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Самодиффузия воды и ионная проводимость в перфторированных сульфокатионных мембранах МФ-4СК // Ж. неорганической химии. 2010. Т. 55 №3. С. 355-357.
7. Волков В.И., Волков Е.В., Тимофеев С.В., Сангинов Е.А., Павлов А.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Диффузионная подвижность катионов металлов в перфторированных сульфокатионных и карбоксильных мембранах по данным ЯМР на ядрах ¹H, ⁷Li, ²³Na, ¹³³Cs // Ж. неорганической химии. 2010. Т. 55 №3. С. 358-363.
8. Novikova S.A., Safronova E.Yu., Lysova A.A., Yaroslavtsev A.B. Influence of incorporated nanoparticles on MF-4SC membrane ion conductivity // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. P. 156-157.
9. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства материалов на основе мембраны МФ-4СК и оксида кремния, полученных методом полива // Ж. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1587-1591.
10. Воропаева (Сафронова) Е.Ю., Ильина А.А., Шалимов А.С., Пинус И.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Гибридная ионообменная мембрана. // Патент РФ. RU 2 352 384 С1. Опубликовано: 20.04.2009. Бюл. № 11. С. 1-7.
11. Воропаева (Сафронова) Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Исследование транспортных свойств гибридных мембран на основе мембраны МФ-4СК // Тезисы докладов Российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». Краснодар. 2007. С. 73.

12. Воропаева (Сафронова) Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства гибридных материалов на основе мембраны МФ-4СК и оксидов циркония и кремния // Тезисы докладов IV-ой Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». Воронеж 2008. С. 703-705.
13. Voropaeva (Safronova) E.Yu., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Composite membranes based on MF-4SC incorporating inorganic nanoparticles // Тезисы докладов Международной конференции «Permea 2009». Чехия, Прага. 2009. Р. 194.
14. Сафронова Е.Ю. Разработка новых гибридных протонпроводящих материалов для топливных элементов // Тезисы докладов XIX Менделеевской конференции молодых ученых. Санкт-Петербург. 2009. С. 119.
15. Safronova E.Yu. New proton conductive composite membranes based on MF-4SC // Тезисы докладов 11-ой Международной конференции «Network young membranes 2009». Франция, Мезе. 2009. Р. 139-140.
16. Safronova E.Yu., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. New proton conductive hybrid materials based on ion exchange membranes and nanoparticles of inorganic compounds // Тезисы докладов 2-ого международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech». Москва. 2009. С. 659-660.
17. Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Новые протонпроводящие гибридные материалы на основе мембраны МФ-4СК // Тезисы докладов 5-ой Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики». Санкт-Петербург. 2009. С. 64-65.
18. Safronova E.Yu., Volkov V.I., Yaroslavtsev A.B. Ion mobility and conductivity of hybrid ion-exchange membranes incorporating inorganic nanoparticles // Тезисы докладов 9-ого Международного симпозиума «Systems with fast ionic transport». Латвия, Рига. 2010. Р. 64.
19. Safronova E.Yu., Volkov V.I., Yaroslavtsev A.B. Ion transfer in hybrid ion-exchange membranes including inorganic nanoparticles // Тезисы докладов Международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes». Краснодар. 2010. Р. 164-165.
20. Safronova E.Yu., Volkov V.I., Yaroslavtsev A.B. Ion transfer mechanisms in hybrid ion-exchange membranes including inorganic nanoparticles // Тезисы докладов 7-ого Международного симпозиума и летней школы «NMR in Heterogeneous systems». Санкт-Петербург. 2010. Р. 47.