

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт общей и
неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук
(ИОНХ РАН)**

На правах рукописи



Сафронова Екатерина Юрьевна

**МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИХ МЕМБРАН С НОВЫМ КОМПЛЕКСОМ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ**

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
академик Ярославцев А.Б.

Москва – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Обзор литературных данных	12
1.1. Ионообменные мембраны на основе ПФСП	12
1.1.1. Мембраны на основе ПФСП различного состава	12
1.1.2. Особенности морфологии ПФСП мембран.....	15
1.1.3. Сорбция воды и других растворителей	18
1.1.4. Ионный транспорт	24
1.1.5. Перенос газов и спиртов	32
1.1.6. Механические и термомеханические свойства.....	35
1.2. Модификация мембран на основе ПФСП	39
1.2.1. Модификация ПФСП мембран без внедрения допанта	40
1.2.2. Гибридные мембраны на основе ПФСП.....	45
1.3. Основные области применения ПФСП мембран.....	50
1.4. Выводы по обзору литературы и постановка задач исследования	53
ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования	55
2.1. Используемые материалы	55
2.2. Получение допантов для гибридных мембран	56
2.3. Получение дисперсий, отливка пленок и физико-химическая обработка мембран...58	
2.4. Получение гибридных мембран	63
2.4.1. Модификация мембран методом <i>in situ</i>	63
2.4.2. Получение гибридных мембран методом отливки.....	64
2.5. Методы исследования.....	67
2.6. Тестирование мембран в МЭБ	73
2.7. Исследование мембран в составе ПД-сенсоров	76
ГЛАВА 3. Влияние состава и предыстории ПФСП мембран на их свойства	78
3.1. ПФСП мембраны различного состава.....	81
3.2. Изменение свойств ПФСП мембран за счет предварительной механической, термической и гидротермальной обработки	100
3.3. Влияние природы диспергирующей жидкости при получении ПФСП мембран методом отливки	106
3.4. УЗ обработка растворов и дисперсий Nafion и ее влияние на свойства мембран ...	110
3.4.1. Влияние УЗ воздействия на водно-спиртовые растворы Nafion.....	112
3.4.2. Влияние УЗ воздействия на дисперсии Nafion в полярных протонных и апротонных растворителях	121

3.5. Заключение к главе 3	125
ГЛАВА 4. Гибридные материалы на основе ПФСП мембран и допантов различной природы	128
4.1. Гибридные ПФСП мембраны с внедренными гидратированными оксидами MO_2 ($M=Si, Ti, Zr, Ce$)	133
4.1.1. Гибридные ПФСП мембраны с гидратированными оксидами, полученными <i>in situ</i> методом.....	133
4.1.2. Гибридные ПФСП мембраны с гидратированными оксидами, полученные методом отливки.....	141
4.2. Гибридные мембраны, содержащие гидратированный оксид кремния с функционализированной поверхностью (гидрофильная протоноакцепторная и гидрофобная)	169
4.2.1. Гидратированный оксид кремния с функционализированной поверхностью ...	170
4.2.2. Гибридные мембраны, полученные методом отливки их раствора полимера в присутствии прекурсора для получения частиц оксида кремния с функционализированной поверхностью	175
4.3. Гибридные мембраны, содержащие ГПК и их кислые соли.....	181
4.3.1. Исследование кислых солей ГПК	181
4.3.2. Гибридные материалы на основе ПФСП, содержащие гидратированный оксид кремния, ГПК и их кислые соли, полученные методом <i>in situ</i>	187
4.3.3. Гибридные мембраны Nafion, содержащие кислые соли ГПК $M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, $M_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ ($M=Rb, Cs$), полученные методом отливки	192
4.3.4. Мембраны с асимметрией ионного переноса, полученные методом послойной отливки.....	198
4.4. Гибридные мембраны, модифицированные углеродными нанотрубками с функционализированной поверхностью.....	202
4.4.1. УНТ с функционализированной поверхностью	202
4.4.2. Гибридные ПФСП мембраны, модифицированные УНТ.....	204
4.5. Заключение к главе 4	211
ГЛАВА 5. О возможностях практического применения материалов на основе ПФСП с оптимизированными свойствами.....	218
5.1. Испытание ПФСП мембран в режиме работы ТЭ	218
5.1.1. Исследование химической стабильности гибридных мембран в условиях работы ТЭ	218
5.1.2. Влияние УЗ обработки раствора Nafion на характеристики МЭБ.....	222

5.1.3. МЭБ на основе гибридных мембран Nafion 212+SiO ₂ и Nafion 212+TiO ₂ , полученных методом <i>in situ</i>	224
5.1.4. Исследования мембран Nafion 212 и Nafion+SiO ₂ +Cs _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀ в режиме работы ТЭ	226
5.1.5. МЭБ на основе мембран Nafion с градиентным распределением Cs _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀ по толщине	231
5.2. Использование ПФСП мембран с различными свойствами в ПД-сенсорах для определения органических и неорганических ионов	233
ВЫВОДЫ	250
Список сокращений.....	252
Список использованных источников.....	253
Приложения	278

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Полимерные ионообменные мембраны используются в различных современных технологиях, включая разделение, обогащение и очистку газов и жидкостей, химический и электрохимический синтез и водородную энергетику [1]. Наряду с транспортными свойствами, прочность, эластичность и химическая стабильность таких материалов являются важными характеристиками для практического применения. Сочетанием этих свойств отличаются мембраны на основе перфторсульфополимеров (ПФСП), наиболее известной из которых является Nafion® [2]. Несмотря на то, что этот материал разработан уже более полувека назад, интерес исследователей к нему до сих пор сохраняется как с точки зрения изучения особенностей его морфологии и свойств, так и с точки зрения их оптимизации для конкретных практических приложений. Одной из основных областей применения ПФСП мембран является использование в качестве электролита при создании топливных элементов (ТЭ). Наиболее важными преимуществами ПФСП мембран относительно других аналогичных материалов являются стабильность и высокая ионная проводимость. Вместе с тем, зависимость проводимости от влажности окружающей среды значительно ограничивает как применение ПФСП мембран в ТЭ, так и развитие этой области в целом. Материалы на основе ПФСП также используются для создания различных типов сенсоров для определения кислорода, водорода и ионов в водных средах, а также контроля влажности. За счет высокой проводимости ПФСП мембран сенсоры на их основе могут работать при комнатной температуре, а за счет химической устойчивости полимера они характеризуются длительной стабильностью и воспроизводимостью данных.

Модификация позволяет на основе небольшого числа коммерчески доступных ПФСП мембран получить материалы с различными проводящими, сорбционными и механическими свойствами. Подобные исследования начались в 1990-х годах, и их основной задачей было получение материалов с заданными свойствами. Требования, предъявляемые к новым мембранам, были основаны на недостатках коммерчески доступных образцов Nafion®, выявленных при их применении в ТЭ. Среди основных задач при оптимизации свойств ПФСП мембран можно отметить увеличение протонной проводимости при высокой температуре и низкой влажности, а также повышение рабочей температуры выше 100°C. В последнее десятилетие все большее внимание исследователей уделяется не поиску материалов, отвечающих определенным требованиям, а прогнозированию их свойств. Исследования посвящены выявлению и пониманию причин

влияния модификации на свойства мембран и установлению взаимосвязи между составом, микроструктурой и свойствами материалов.

Для ПФСП мембран характерна уникальная микроструктура, формирование которой зависит от условий получения пленок. Микроструктура мембран определяет их транспортные свойства и может обратимо или необратимо меняться в зависимости от условий окружающей среды (состав, влажность, температура). Такие материалы обладают эффектом памяти, и изменение их свойств возможно путем проведения физико-химической обработки. Этот эффект может быть использован как один из подходов к модификации, приводящий к изменению проводимости и селективности переноса. Сорбционные (влагосодержание), механические и транспортные (протонная проводимость, селективность переноса катионов, газопроницаемость, перенос воды) свойства ПФСП мембран также можно менять путем создания гибридных (композиционных) материалов типа органика-неорганика. В литературе представлены работы, описывающие изменение свойств ПФСП мембран в зависимости от их предыстории (условий получения и предподготовки) и модификации различными допантами [3]. Основная часть таких работ посвящена изменению функциональных параметров, важных с точки зрения возможности конкретного практического приложения. Сопоставление результатов, полученных разными авторами, часто представляется затруднительным из-за отличия условий получения и предподготовки и экспериментальной оценки свойств ПФСП мембран. Систематическое исследование влияния на свойства ПФСП мембран модификации различными способами, в том числе введением допантов, отличающихся морфологией и свойствами, позволит выявить причины изменений и проводить направленную модификацию таких материалов. Установленные закономерности могут быть полезны и применительно к ряду других гомогенных полимерных ионообменных мембран, поскольку особенности их строения имеют много общего с ПФСП мембранами.

Все это подтверждает актуальность диссертационного исследования.

Цель работы: разработка подходов к направленному получению ионообменных мембран на основе ПФСП с заданным комплексом улучшенных свойств посредством установления закономерностей влияния модификации (физико-химической обработки и создания гибридных материалов) на сорбционные и транспортные свойства материалов.

Задачи исследования:

1. Изучение влияния способа модификации, природы и концентрации вводимого допанта при получении гибридных мембран на основе ПФСП на влагосодержание и транспортные свойства. В качестве допантов выбраны гидратированные оксиды, отличающиеся кислотно-основными свойствами, кислые соли гетерополикислот (ГПК)

состава $M_xH_{y-x}A_{12}O_{40}$, $M - K, Rb, Cs$; $A - P, Si$; углеродные нанотрубки (УНТ), в том числе с поверхностью, содержащей протоноацепторные или сульфогруппы; а также оксиды с функционализированной поверхностью, содержащей гидрофобные и протоноацепторные группы.

2. Сравнительный анализ изменения транспортных свойств и сорбционных ПФСП мембран за счет их физико-химической обработки и внедрения допантов. Интерпретация результатов с использованием модели ограниченной эластичности стенок пор.

3. Установление тенденций изменения влагосодержания, протонной проводимости и селективности переноса катионов ПФСП мембран после механической деформации и термического воздействия при различной влажности. Выявление влияния микроструктуры и степени гидратации ПФСП мембран на их механические свойства и изменение ионной проводимости после механической деформации путем растяжения.

4. Установление влияния природы диспергирующей жидкости и ультразвуковой (УЗ) обработки растворов ПФСП на механические, сорбционные и транспортные свойства мембран при их получении методом отливки.

5. Исследование разработанных материалов в режиме работы ТЭ и в составе потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоры). Оценка возможностей повышения мощности ТЭ, а также улучшения характеристик ПД-сенсоров и расширения круга решаемых с их помощью аналитических задач посредством модификации ПФСП мембран.

Научная новизна

В работе впервые получены следующие результаты:

Показана возможность направленного изменения сорбционных и транспортных свойств ионообменных материалов с целью их оптимизации благодаря проведенному систематическому исследованию влияния модификации ПФСП мембран различными способами и выявленным закономерностям взаимосвязи между их составом, свойствами и микроструктурой. Предложено объяснение наблюдаемых эффектов с точки зрения изменения микроструктуры мембран при модификации.

Выявлено влияние механической деформации и термической обработки при различной влажности и в контакте с водой при высокой температуре на изменение сорбционных, транспортных и механических свойств ПФСП мембран. Показана возможность повышения селективности переноса катионов и протонной проводимости за счет такой модификации. Деформация ПФСП мембран в процессе растяжения приводит к появлению анизотропии проводимости из-за перестройки системы пор и каналов.

Установлено влияние УЗ обработки растворов ПФСП на свойства мембран, полученных методом отливки. Установлено влияние природы растворителя и присутствия допанта на состав и превращения полимера в ходе УЗ обработки, которые определяют механические и транспортные свойства формируемых материалов. Впервые показана возможность улучшения свойств ПФСП мембран путем УЗ обработки их растворов.

На основании установления взаимосвязи между способом внедрения допантов, их количеством, природой, морфологией и свойствами гибридных ПФСП материалов обнаружено, что увеличение размера пор и каналов при внедрении небольшого количества неорганической фазы способствует ускорению переноса катионов, а скорость неселективного транспорта определяется распределением ионов в порах, которое можно контролировать путем изменения свойств поверхности допантов. Выявлено влияние изменения гидрофобности и протоноакцепторной способности допантов в гибридных ПФСП мембранах на их транспортные свойства. В ряде случаев достигнуто увеличение ионной проводимости при снижении влагосодержания и рост селективности.

Достигнуто увеличение мощности мембранно-электродных блоков (МЭБ) на основе гибридных ПФСП мембран, содержащих кислые соли ГПК, в том числе без дополнительного увлажнения за счет увеличения протонной проводимости и снижения сопротивления реакции электровосстановления кислорода в режиме работы ТЭ.

Показана возможность направленного увеличения чувствительности ПД-сенсоров к определяемым ионам и ее снижения к мешающим ионам в многокомпонентных растворах аминокислот и лекарственных препаратов путем выбора подхода к модификации ПФСП мембран. Установлено, что высокая чувствительность к конкретному аналиту достигается при создании оптимального объема внутрипорового пространства для его сорбции и эффективного взаимодействия с ионообменными и гидрофобными центрами мембраны.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

Развиты научные основы создания материалов на основе полимерных ионообменных мембран с заданными свойствами (влагосодержанием, ионной проводимостью, селективностью и скоростью переноса) за счет модификации на примере ПФСП путем варьирования условий получения и обработки материалов, а также внедрения допантов. Установлены взаимосвязи между изменением внутрипорового пространства ПФСП мембран при модификации и их свойствами. С помощью модификации достигнуто увеличение ионной проводимости, в том числе при низкой влажности, наряду со снижением скорости неселективного переноса.

Систематически изучено влияние УЗ воздействия на растворы ПФСП без допанта и в его присутствии на изменение их состава, а также свойств формируемых из них методом

отливки мембран, что важно с точки зрения изучения процессов деградации компонентов МЭБ, а также увеличения проводимости мембран и мощности МЭБ на их основе.

Разработаны подходы к изменению ионной проводимости и селективности переноса катионов через ПФСП мембраны путем их механической деформации и термической обработки при различной влажности и в контакте с водой при различной температуре.

Разработаны способы получения гибридных ПФСП мембран методами *in situ* и отливки, позволяющие варьировать тип, количество и размер допанта, а также получать материалы с градиентным распределением частиц по площади.

Получены материалы с градиентным распределением кислых солей ГПК по толщине с повышенной протонной проводимостью, которые обладают асимметрией ионного переноса до 30%. Присутствие допанта со стороны катода обеспечивает дополнительное увеличение мощности МЭБ на основе гибридных мембран с градиентным распределением допанта по толщине.

Получены гибридные материалы на основе ПФСП мембран для ТЭ с повышенной химической стабильностью и протонной проводимостью, которые обеспечивают увеличение мощности МЭБ при низкой влажности.

Использование полученных материалов на основе ПФСП мембран в перекрестно-чувствительных ПД-сенсорах, функционирующих в составе потенциометрических мультисенсорных систем, обеспечивает долговременную стабильность отклика и высокие чувствительность и точность определения ионов аминокислот и лекарственных веществ в полиионных растворах.

Основные положения, выносимые на защиту

Формулировка подходов к получению материалов на основе ПФСП с заданными свойствами, основанных на предположении о влиянии модификации на микроструктуру мембран и распределение ионов в их внутривязовом пространстве.

Полученные автором сведения о влиянии количества и природы допантов в гибридных материалах на основе ПФСП на их влагосодержание и транспортные свойства и новые методы получения мембран с высокой проводимостью и селективностью.

Влияние условий получения и физико-химической обработки ПФСП мембран на их влагосодержание и транспортные свойства. Взаимосвязь между изменением транспортных свойств мембран и системы гидрофильных пор и каналов.

Данные об увеличении мощности ТЭ в том числе без дополнительного увлажнения при использовании ПФСП мембран после подготовки и внедрения допантов.

Возможность увеличения чувствительности к определяемым ионам аминокислот и лекарственных веществ и снижения чувствительности к мешающим ионам при

использовании материалов на основе ПФСП с оптимизированными свойствами в ПД-сенсорах.

Достоверность полученных результатов подтверждается комплексом современных инструментальных методов (ИК, ЯМР спектроскопия, потенциометрия, импедансная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, кондуктометрия, газовая хроматография, механическая деформация). Результаты работы опубликованы в рецензируемых изданиях и прошли широкую апробацию на научных конференциях.

Личный вклад автора состоит в постановке задач, разработке экспериментальных методик, получении материалов и проведении основных экспериментальных работ по изучению их свойств, обработке их результатов, анализе и обобщении материала. Результаты некоторых физических методов исследования получены в аналитических центрах различных организаций, их интерпретация выполнена лично автором. В работе представлены результаты, полученные лично соискателем или в соавторстве. Статьи и патенты написаны в соавторстве.

Апробация работы. Основные результаты исследований представлены на Международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes (г. Краснодар 2012, 2013, 2014, 2015, 2016; г. Сочи 2017, 2021), 18th international conference on solid state ionics (Польша 2011; Япония 2013), International congress on membranes and membrane processes (Голландия 2011; Китай 2014), International conference Euromembrane (Германия 2015), International conference Electromembrane processes and materials (Чехия 2012), International conference Permea (Чехия 2016), Международном Совецании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка 2014, 2016, 2022), Международной он-лайн конференции «Solid State Proton Conductors» (2021), Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Мембраны» (г. Владимир 2013; г. Нижний Новгород 2016; Тульская область 2022), XIV конференции Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Воронеж 2014, 2017), V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль 2014), Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ 2015, 2022).

Работа выполнялась в рамках плана НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (13-08-12163, 14-08-31378, 14-29-04054, 15-38-70005), Российского научного фонда (15-13-10036, 19-73-00060, 21-73-10149, 21-73-20229), Министерства образования и науки РФ в

рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (г/к П872, г/к № 02.740.11.0847), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Соглашение № 14.604.21.0122, Соглашение № 14.577.21.0005), стипендии Президента РФ (СП-1395.2012.1, СП-4192.2015.1).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 68 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий, утвержденный Ученым советом ИОНХ РАН, 4 патента.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 286 страницах, содержит 50 таблиц и 81 рисунок. Список цитируемой литературы содержит 303 наименования. Приложения включают 12 рисунков и 1 таблицу.

ГЛАВА 1. Обзор литературных данных

1.1. Ионообменные мембраны на основе ПФСП

1.1.1. Мембраны на основе ПФСП различного состава

Одними из наиболее широко известных и используемых ионообменных полимерных мембран являются перфторсульфополимерные (ПФСП) мембраны, что обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами. Методика получения ПФСП мембран была разработана в конце 1960-х годов компанией DuPont и полученный материал зарегистрирован под торговой маркой Nafion® [4]. Он предназначался для изготовления изолирующих перегородок, предотвращающих обратную диффузию продуктов в процессе хлор-щелочного электролиза. Эффективность его использования связана с высокой селективностью переноса катионов наряду с хорошей прочностью и химической стабильностью.

Наиболее хорошо исследованным и часто используемым материалом среди ПФСП мембран является Nafion®, которая на сегодняшний день считается эталоном при сопоставлении свойств различных электролитов для ТЭ. Мембраны Nafion® представляют собой сополимер, включающий основу из полукристаллического политетрафторэтилена и боковые цепи с сульфогруппами на конце (Рисунок 1а). Описанию их строения и свойств посвящено большое количество статей и обзоров [2; 5–13]. Такие мембраны имеют высокую протонную проводимость, а также хорошую химическую и термическую стабильность. Пожалуй, наибольшее количество статей и обзоров в последние десятилетия, в которых описаны мембраны Nafion, посвящено их использованию в ТЭ [14; 15]. Полимер Nafion® коммерчески доступен как в виде пленок различной толщины (получаемых экструзией из расплава полимера – Nafion® 115, Nafion® 117, и отливкой – Nafion® 212, а также пленок с улучшенными механическими свойствами за счет добавления волокон политетрафторэтилена – Nafion® N324), так и виде раствора, порошка и гранул, что открывает широкие возможности для исследования свойств и создания новых материалов на его основе.

Помимо мембраны Nafion® интерес исследователей направлен на поиск альтернативных ПФСП мембран: за счет изменения химического состава полимеров путем варьирования эквивалентной массы (ЭМ, г/моль - средняя масса полимера, приходящаяся на одну функциональную группу) и длины боковой цепи. Известны ПФСП полимеры с ЭМ

примесей и перевода в протонную форму. Температура и продолжительность обработки, а также составы растворов влияют на влагосодержание, ионную проводимость и диффузионную проницаемость, а также на механические свойства и микроструктуру ПФСП мембран [8; 19–26]. Это приводит к большому разбросу в величинах, характеризующих свойства мембран, в частности, протонной проводимости [27]. Отсутствие сведений о предыстории образцов затрудняет интерпретацию полученных результатов. Для оптимизации свойств ПФСП мембран используется подход, основанный на модификации существующего полимера. Модификация может проводиться как путем физического воздействия (механическая деформация, профилирование, термическая и гидротермальная обработка), так и химического (обработка различными растворами, растворителями, внедрение допантов, введение ионных жидкостей). Достижениям в области создания гибридных мембран посвящено большое количество обзоров, но в основном это большие работы по различным типам материалов для ТЭ, в которых ПФСП мембраны выделены в качестве одного раздела [14; 15; 28–32]. В этих обзорах рассматриваются различные способы модификации, приводятся основные полученные результаты. В то же время работ, в которых суммированы и обсуждены причины изменения свойств в результате модификации ПФСП мембран не так много.

1.1.2. Особенности морфологии ПФСП мембран

Описанию морфологии и строения ПФСП мембран посвящено большое количество работ, в том числе обзорных [2; 6]. Представления о микроструктуре ПФСП мембран преимущественно основаны на результатах исследований методами рентгеновского рассеяния (малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРН), широкоугольного рентгеновского рассеяния, малоуглового нейтронного рассеяния), начавшихся в 1980-х гг. Вопрос описания микроструктуры до сих пор остается очень актуальным, поскольку существует взаимосвязь между морфологией мембран и ионным и молекулярным транспортом в них.

ПФСП мембраны являются полукристаллическими материалами. Степень кристалличности достигает 20% [33; 34]. Кристаллическая матрица, образованная перфторированными цепями, обеспечивает высокую стабильность и позволяет сохранить форму при высоких степенях набухания. Степень кристалличности ПФСП мембран ниже, чем политетрафторэтилена (ПТФЭ) и уменьшается при понижении ЭМ. При ЭМ < 800 полимер чаще всего является аморфным. Боковые цепи с сульфогруппами на конце выступают как дефекты, препятствуя кристаллизации ПТФЭ матрицы. По этой же причине степень кристалличности мембран с короткими боковыми цепями при одинаковой ЭМ выше, чем с длинными [33; 34].

Особенности строения ПФСП полимеров связаны с процессами самоорганизации. Различие в природе основной цепи и боковых групп, входящих в состав полимера, приводит к образованию кластеров гидрофильных сульфогрупп. В результате их гидратации в мембране формируется система пор, соединенных каналами [35].

На основе результатов исследований материалов, отличающихся ионной формой, ЭМ и влагосодержанием, методом МУРР была предложена кластерно-канальная модель Гирке, описывающая строение мембран Nafion® [36]. Позднее было описано изменение микроструктуры мембран при различном влагосодержании (Рисунок 2) [37]. Функциональные сульфогруппы локализуются на внутренней поверхности пор. В сухом состоянии в матрице мембраны присутствуют лишь изолированные поры. Согласно данным МУРР для мембраны Nafion® 117 с ЭМ 1100 в сухом состоянии их диаметр составляет около 1.8 нм и в каждой поре находится ~26 сульфогрупп [38].

ПФСП полимеры являются вязко-эластичными, поэтому в процессе набухания мембран изменение размера пор определяется балансом между внутренним осмотическим давлением, возникающем в результате противодействия сил отталкивания в ходе гидратации и Ван дер Ваальсовых сил притяжения, и сил упругости полимерной матрицы

[37]. Увеличение размера пор при гидратации происходит за счет их расширения и последующего перераспределения. С ростом степени гидратации уменьшается число пор, увеличивается их размер (их диаметр достигает 5 нм для мембраны с ЭМ 1100 в протонной форме в гидратированном состоянии) и количество сульфогрупп в них (до 70 $-\text{SO}_3^-$ групп в одной поре) [35].

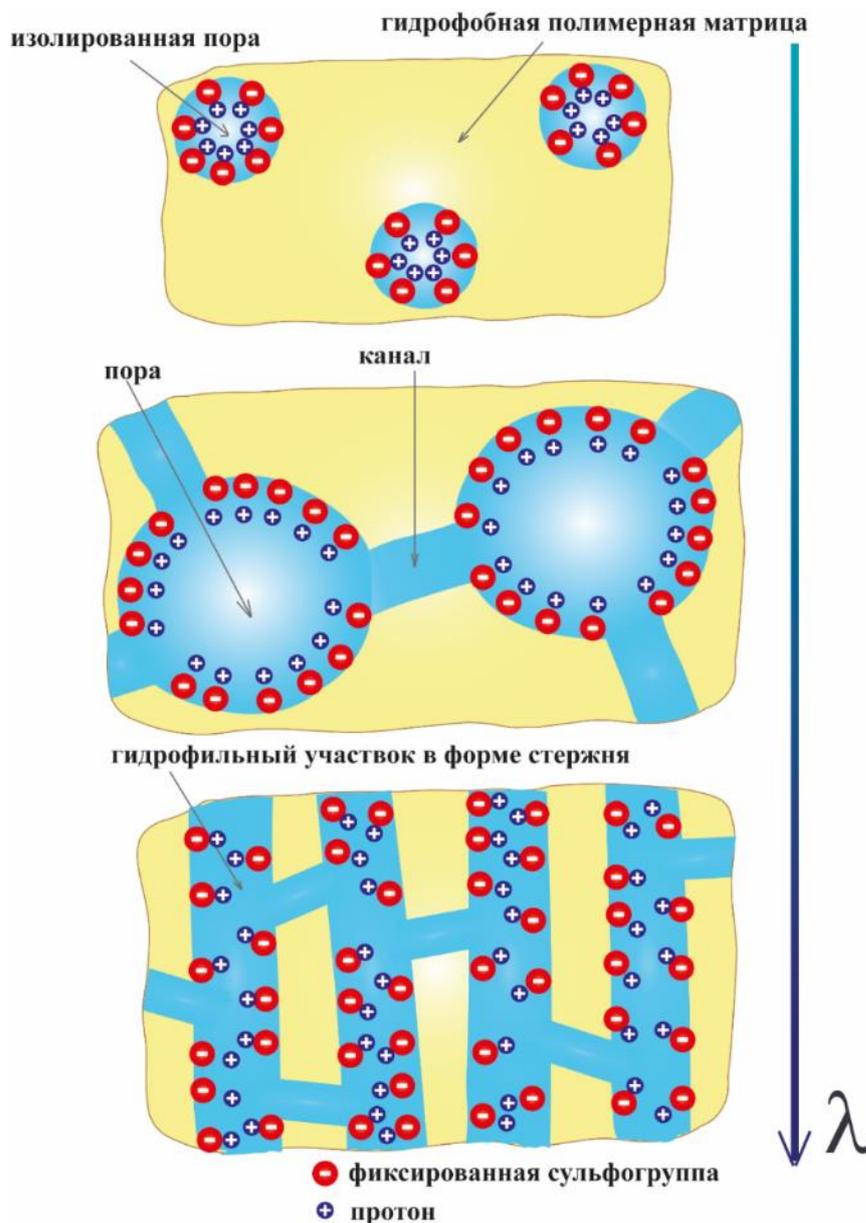


Рисунок 2 - Микроструктура ПФСП мембран при различном влагосодержании (λ – число молекул воды, приходящихся на одну сульфогруппу).

Нарисовано на основе данных [36; 37; 39]

Сведения о высокой ионной проводимости мембран позволили сделать предположение о формировании каналов между порами (Рисунок 2). Их приблизительная длина и диаметр в мембранах в гидратированном состоянии оцениваются в 1 нм [36].

Предложены альтернативные модели строения системы пор и каналов в набухшем состоянии, основным отличием которых от кластерно-канальной модели Гирке является форма кластеров (гребнеобразная [37; 40–42], параллельные цилиндры [43] или стержни [44]). По сути, все эти модели схожи друг с другом.

С увеличением ЭМ размер пор и количество функциональных групп в них существенно уменьшаются. Например, при увеличении ЭМ мембран Nafion® почти в два раза от 944 до 1790, размер пор в предельно гидратированном состоянии меняется от 5 до 2.7 нм [38]. Помимо уменьшения количества функциональных групп в мембране, с ростом ЭМ увеличивается и степень кристалличности материала, что приводит к тому, что сорбция воды в ходе гидратации затруднена.

Мембраны на основе ПФСП с короткой боковой цепью имеют аналогичное строение и микроструктуру, что и мембраны Nafion®. Однако пик на кривых МУРР для них обычно шире, чем для Nafion®, а его положение слабо зависит от влагосодержания, что свидетельствует о менее развитой и менее упорядоченной системе пор и каналов в таких материалах [45]. Для мембран с высоким количеством функциональных групп (ЭМ < 800) в гидратированном состоянии из-за высокой степени набухания микроструктура меняется и гидрофильная область представляет собой сеть соединенных друг с другом стержней диаметром ~1.5 нм (Рисунок 2) [39].

Визуализация морфологии ПФСП мембран напрямую с помощью методов электронной микроскопии затруднена по нескольким причинам. При их исследовании разрешение изображения определяется не приборными параметрами, а чувствительностью материала к излучению. Под воздействием высокоэнергетического электронного пучка происходит частичное или полное разрушение ПФСП мембран, поэтому изображения таких материалов получаются с низким соотношением сигнал/шум [46]. Другой важной проблемой является то, что для достижения высокого разрешения исследования проводятся в вакууме, а в этих условиях гидрофильные поры исчезают. Изучение морфологии ПФСП мембран с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) также затруднено по причине низкого контраста между гидрофобной матрицей и ионными кластерами [47]. В работе [48] впервые представлены результаты исследования гидратированной мембраны Nafion® методом криогенной томографии с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На полученном изображении визуализируются кластеры размером около 5 нм, соединенные друг с другом, что хорошо согласуется с кластерно-канальной моделью строения мембран, предложенной Гирке [36].

1.1.3. Сорбция воды и других растворителей

Мембраны Nafion® обычно используются и исследуются в гидратированном состоянии. Их влагосодержание является очень важной величиной, влияющей на морфологию и транспортные свойства. Влагосодержание ПФСП мембран определяется сложными внутренними взаимодействиями между молекулами воды, функциональными группами и гидрофобной матрицей, поэтому зависимости этой величины от температуры и относительной влажности нелинейные. Общие закономерности изменения влагосодержания и состояния воды будут рассмотрены на примере мембран Nafion® в протонной форме.

Состояние молекул воды в ПФСП мембране в протонной форме меняется в зависимости от влагосодержания (Рисунок 3). Даже в сухом состоянии при RH=0% и нагревании до высоких температур в мембране сохраняется небольшое количество сильно связанной воды ($\lambda=1-2$ для протонной формы мембраны с ЭМ 1100) [25; 49]. Эта вода теряется при температуре $>300^\circ\text{C}$ с частичным десульфированием полимера [49; 50]. Следует отметить, что влагосодержание мембран обычно определяют термогравиметрически нагреванием до температуры $150-200^\circ\text{C}$ и значения, указанные во многих экспериментальных работах, не включают в себя это количество остаточной воды.

В ходе гидратации первая сорбированная молекула воды ионизирует и связывает сульфогруппу, образуя ион гидроксония ($-\text{SO}_3\text{H}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow-\text{SO}_3^-(\text{H}_3\text{O})^+$) (Рисунок 3). Для этого экзотермического процесса характерна наибольшая молярная энтальпия среди всего процесса сорбции воды мембраной [51]. Это происходит при влажности RH<10%.

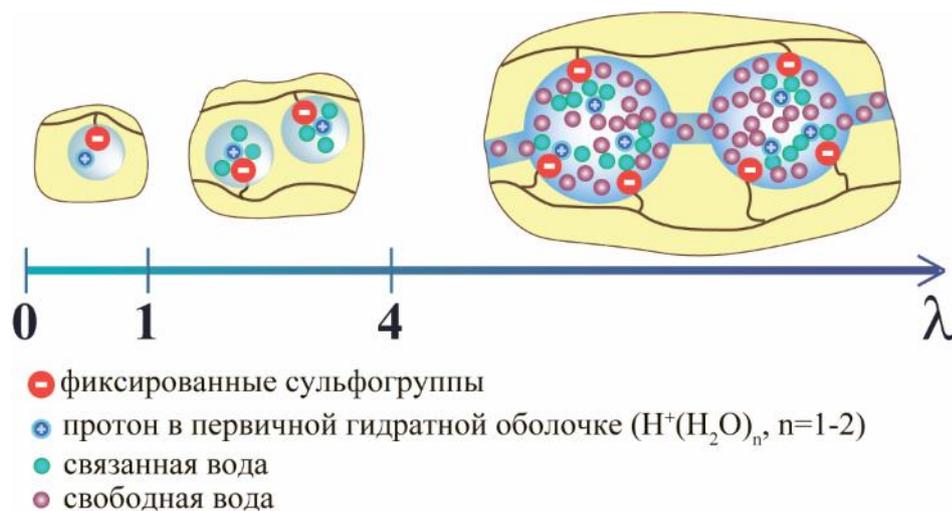


Рисунок 3 - Схема состояния молекул воды в ПФСП мембране при различном влагосодержании, λ – количество молекул воды, приходящихся на одну сульфогруппу

Последующая гидратация мембраны до $\lambda \leq 4$ приводит к образованию гидратной оболочки вокруг протонов, поскольку энтальпия их гидратации существенно выше, чем связанного $-\text{SO}_3^-$ -аниона (Рисунок 3). Это происходит при RH от 20 до 40-60% и сопровождается снижением энтальпии гидратации мембраны [51]. Сорбируемая вода является связанной и образует домены $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, локализованные преимущественно вблизи сульфогрупп. Рост количества воды в мембране увеличивает разделение фаз и способствует формированию гидрофильных доменов. Дальнейший рост влагосодержания приводит к тому, что значение энтальпии гидратации практически не изменяется с увеличением λ и становится близким к теплоте конденсации воды [51]. Последующая сорбция приводит к появлению в мембране свободной воды, свойства которой близки к свойствам воды в жидком виде [52] (Рисунок 3).

Таким образом, в ходе гидратации мембран Nafion® на первом этапе появляется вода, участвующая в первичной гидратации ($\lambda=1-2$), затем сильно связанная вода, образующая домены вблизи функциональных групп ($\lambda \leq 4$), и свободная вода ($\lambda > 4$) (Рисунок 3). Дальнейшее увеличение RH приводит к постепенному росту влагосодержания мембран Nafion®, которое для образцов в протонной форме достигает значений $\lambda \sim 12-20$ (в зависимости от ЭМ, толщины образца и способа его предподготовки) при RH=100% в контакте с парами воды при комнатной температуре [2]. Процесс дегидратации мембран на воздухе при нагревании также происходит постепенно: при $t \sim 40^\circ\text{C}$ происходит удаление основного количества свободной воды, затем при $t \sim 140^\circ\text{C}$ удаляется связанная вода, образующая гидратную оболочку; и при $t > 300^\circ\text{C}$ удаляется связанная с протоном сульфогруппы вода, что сопровождается частичным десульфированием [49].

В работе [53] в качестве дополнительной термодинамической степени свободы в процессе гидратации рассмотрено внутреннее давление, возникающее внутри мембраны при сорбции воды. На основании результатов исследования влагосодержания и вязкоупругих свойств Nafion® 117 при различных температуре и RH предположено, что при гидратации происходит перестройка поверхностного слоя, свойства которого отличаются от объема мембраны (Рисунок 4). При низкой влажности гидрофобные домены укладываются в виде протяженных ламелей параллельно поверхности мембраны и вхождение воды внутрь возможно только через узкие участки с высокой плотностью сульфогрупп (Рисунок 4а). Увеличение степени гидратации приводит к росту эластичности иономера, внутреннего давления и увеличению гидрофобности поверхности (перестройке приповерхностной области таким образом, чтобы минимизировать контакт гидрофильных участков с внешней средой) (Рисунок 4б). Лишь в контакте с жидкой водой гидрофобный приповерхностный слой перестраивается так, чтобы оптимизировать энергию

взаимодействия между материалом мембраны и внешним водным раствором (Рисунок 4в). Результаты атомно силовой микроскопии хорошо согласуются с этим представлением о микроструктуре поверхности мембран Nafion® [54]. Экспериментально было показано, что морфология поверхности мембран Nafion® в контакте с паром имеет гидрофобную природу, а с жидкостью – гидрофильную [55].

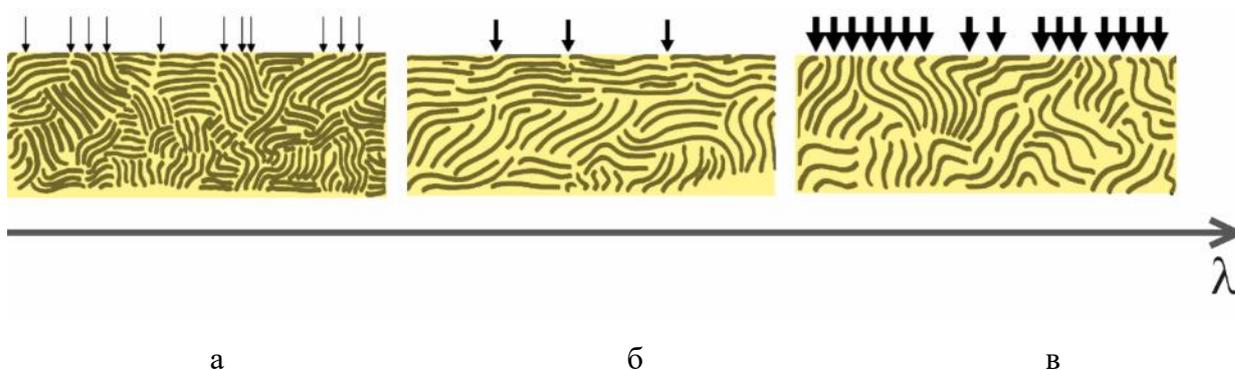


Рисунок 4 - Схематичное изображение поверхностного слоя мембраны Nafion® при различном влагосодержании (перерисовано на основе [53])

Отдельного внимания заслуживает обсуждение влагосодержания мембран Nafion® в контакте с водой в жидком и газообразном состоянии при $RH=100\%$. Для таких материалов наблюдается парадокс Шредингера: влагосодержание сильно отличается в зависимости от того погружен образец в жидкую воду или находится в контакте с паром, несмотря на одинаковую активность воды $a_w=1$. Так, влагосодержание мембран Nafion® 117 в протонной форме в контакте с жидкой водой на 25% больше, чем в контакте с парами воды при $RH=100\%$ при комнатной температуре [53].

Изначально считали, что причиной парадокса Шредингера является возникновение избыточного давления Лапласа в мембране, находящейся в контакте с газообразной средой [56; 57]. Однако в этих работах не рассматривается возможность ионного обмена между мембраной и внешней средой. В работе [58] объяснение эффекта Шредингера основано на отличиях распределения ионов в приповерхностных слоях мембраны в контакте с жидкой водой и паром. В первом случае часть подвижных противоионов мембраны может выходить в жидкую фазу вблизи поверхности, что приводит к возникновению потенциала Доннана на границе мембрана-жидкость. При этом поры приобретают отрицательный заряд [59], носителем которого в первую очередь являются стенки пор. Их электростатическое отталкивание друг от друга приводит к увеличению размера и позволяет сорбировать дополнительное количество воды в мембрану. Подобный эффект хорошо известен и для слоистых ионитов [59].

Тип противоиона ПФСП мембран существенно влияет на значение влагосодержания и форму кривой его зависимости от влажности, поскольку определяет внутренние электростатические взаимодействия. При этом как и в случае мембран в протонной форме, рассмотренном выше, в ходе гидратации при $\lambda < h_0$ (h_0 – количество молекул воды в первой гидратной оболочке противоиона) в мембране присутствует только связанная вода, а при $\lambda > h_0$ появляется свободная вода [52]. Влагосодержание мембран Nafion® уменьшается с увеличением ионного радиуса и уменьшением энергии гидратации в ряду одновалентных катионов $H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ от $\lambda=12$ для H^+ формы до $\lambda=3.3$ для Cs^+ -формы (для мембраны Nafion® 212 при RH=98%) [60]. Причем, изотерма сорбции для мембраны в Cs^+ формы слабо зависит от RH ($\lambda=1.1$ и 3.3 при RH=20 и 98%, соответственно), что свидетельствует о небольшом количестве свободной воды в ней во всем диапазоне RH. В случае поливалентных катионов наблюдается аналогичная зависимость влагосодержания от относительной влажности для мембран Nafion®.

Количество воды в мембране в пересчете на сульфогруппу практически не зависит от ЭМ ПФСП мембран [33; 45; 61]. Вместе с тем, влагосодержание, выраженное в массовой доле воды, понижается с увеличением ЭМ полимера. Это связано с уменьшением количества сульфогрупп и более высокой степенью кристалличности перфторированной матрицы мембран, препятствующей гидратации и расширению пор при сорбции воды. Причем при небольшой влажности (до RH<60%) влагосодержание практически не зависит от ЭМ, в то время как при RH, близкой к 100%, массовая доля воды (в %) выше в мембранах с меньшей ЭМ [61].

При одинаковой ЭМ ПФСП мембраны с короткой боковой цепью сорбируют меньше воды, чем Nafion® ($\lambda=19.5$ и 14.2 при RH=100% для мембран Nafion® и Dow с ЭМ=1100 и 1084, соответственно [45]). Это связано с тем, что более упорядоченная и жесткая гидрофобная матрица препятствует расширению гидрофильных участков мембран с короткой боковой цепью. Мембраны с короткой длиной боковой цепи с малым ЭМ способны сорбировать очень большое количество воды (более 100% от массы) ввиду высокой концентрации сульфогрупп. Потеря кристалличности полимера приводит к резкому увеличению влагосодержания (для мембран Dow с ЭМ~600 влагосодержание в 4-5 раз больше, чем с ЭМ=800 [33; 39]) и ухудшению их механических свойств. Использовать такие материалы в ТЭ или других приложениях не представляется возможным.

Поскольку сульфогруппы в ПФСП мембранах в высоком влагосодержанием находятся в диссоциированном состоянии, вода в порах не замерзает при отрицательной температуре [62]. При этом кристаллизация воды возможна при очень низких температурах (вблизи -50°C) в сильно гидратированных образцах с размером пор более 5 нм и

влажностным содержанием $\lambda > 20$ [63]. В процессе охлаждения начинает замерзать вода в центре поры, образуя ядро из льда, которое окружено оболочкой, состоящей из молекул воды и протонов, концентрация которых высока.

Гидратация ПФСП мембран сопровождается существенным изменением их размера. Кроме того, в ходе их набухания отмечается анизотропия изменения размеров: изменение толщины больше, чем ширины и длины. Также наблюдается разница в набухании в длину и ширину для мембран, полученных экструзией. В контакте с жидкой водой при комнатной температуре изменение размеров в направлении экструдера и перпендикулярно ему составляет 15 и 22% соответственно для мембраны Nafion® 112 [64; 65]. Это является нежелательным явлением, поскольку в циклах гидратация-дегидратация МЭБ будут возникать неоднородные локальные перенапряжения на границе мембрана-каталитический слой.

Гидратация ПФСП мембран сопровождается диффузией воды внутри них, которая описывается законом Фика [66]. Экспериментально полученные значения коэффициентов диффузии воды для мембран Nafion® в сухом и гидратированном состоянии отличаются в пределах одного порядка и слегка увеличиваются с ростом влагосодержания. Различные авторы наблюдали интересную особенность. При малом влагосодержании $\lambda < 3-5$ наблюдается отклонение от закона Фика, и на зависимости коэффициентов диффузии воды от влагосодержания присутствует максимум [66–68]. Это связано с различной скоростью диффузии воды в зависимости от ее состояния в мембране: она происходит быстро при сильных ионных взаимодействиях (малом влагосодержании) и замедляется при увеличении гидратной оболочки противоиона.

Перенос воды через мембрану Nafion® также зависит от того, в контакте с какой средой она находится и уменьшается с ростом гидрофобности поверхности мембраны при переходе от жидкой к газообразной среде [69]. Отличия связаны с особенностями морфологии поверхности мембран: при контакте мембраны с жидкостью гидрофобность поверхности меньше, чем в контакте с газообразной влажной средой за счет возникновения потенциала Доннана на границе мембрана-жидкость (Рисунок 4). Зависимость сопротивления мембран Nafion® сорбции воды в контакте с газообразной средой от их толщины линейная и экстраполяцией из нее можно получить вклад сопротивления поверхности [69; 70]. Сопротивление поверхности сорбции воды гораздо больше, чем сопротивление объема мембраны, поэтому оно определяет скорость процесса. Перенос воды внутри поры мембраны происходит неодинаково в зависимости от того, где она располагается: вблизи сульфогрупп около стенки или ближе к центру (объемная вода). С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния было установлено, что

коэффициенты диффузии воды вблизи стенок пор, выше, чем в центре, где располагается свободная вода [71].

Для многих важных с практической точки зрения случаев важно то, как меняются свойства ПФСП мембран в контакте со спиртами. Он происходит при обработке мембран перед модификацией, а также при использовании мембран в ТЭ, в которых в качестве топлива используют спирт [30; 72]. Из газообразной среды количество сорбированного мембраной растворителя уменьшается в ряду $H_2O > CH_3OH > C_2H_5OH$ (от 14.5 до 10.3 молекул растворителя/сульфогруппу при активности паров растворителя 95% для мембран Nafion® с ЭМ 1100) [73; 74]. Это связано с тем, что для перехода более крупных по сравнению с водой молекул спиртов в гидрофильные поры необходимо большее количество энергии. В то же время, изменение размеров при набухании мембран в спиртах больше, чем в воде [73].

Спирты, являясь органическими амфифильными соединениями, взаимодействуют не только с гидрофильными группами, но и с основной гидрофобной матрицей [75]. Присутствие спиртов в гидрофобной матрице приводит к уменьшению степени ее кристалличности, увеличению подвижности звеньев макромолекул и возможности сорбции дополнительного количества растворителя. Процесс сольватации мембран спиртами аналогичен гидратации: вблизи сульфогрупп формируются сольватные оболочки вокруг противоположных ионов. Из-за меньшей полярности спиртов функциональные сульфогруппы диссоциируют в них хуже, чем в воде [76]. В работах [77; 78] исследовано набухание мембран Nafion® в смесях в жидком виде с различным соотношением воды и метанола. При концентрациях метанола в растворе до 40 мол.% наблюдается увеличение количества воды в мембране по сравнению с образцом, уравновешенным в контакте с чистой водой и, таким образом, увеличение общего объема гидрофильной фазы. Дальнейшее увеличение количества метанола в смеси приводит к вытеснению воды, начиная из центра пор мембраны, хотя общий объем гидрофильной фазы продолжает расти. Природа спирта также оказывает влияние на степень сольватации. При одинаковой внешней концентрации поглощение снижается с уменьшением вязкости растворителей в ряду: пропанол-1 > пропанол-2 > этанол > метанол > вода [79; 80].

1.1.4. Ионный транспорт

Отличительной особенностью ПФСП мембран является высокая скорость ионного переноса, в особенности протонного, а также высокая селективность переноса катионов. ПФСП мембраны используются в различных устройствах и процессах, где они контактируют с растворами электролитов (электролиз, окислительно-восстановительные поточные батареи (ОВПБ), сенсоры), поэтому исследование не только катионного переноса, но и анионного переноса и селективности переноса катионов (как относительно анионов, так и относительно других катионов) через ПФСП мембраны представляет интерес.

1.1.4.1. Катионный транспорт

Ионный транспорт в ПФСП мембранах осуществляется путем переноса через гидрофильные области с участием молекул воды [6; 81; 82]. Значения проводимости варьируются в широком диапазоне в зависимости от типа противоиона, степени гидратации мембран, их микроструктуры и размера гидрофильных участков. Например, протонная проводимость мембран Nafion® 117 при комнатной температуре уменьшается от 0.1 до $<1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при понижении влажности от RH=100% до RH=10% (Рисунок 5).

При низком влагосодержании катионы в ПФСП мембранах переносятся по прыжковому механизму за счет перескоков от одного координационного полиэдра к другому. При одинаковом заряде проводимость возрастает, а энергия ее активации понижается с уменьшением ионного радиуса катиона в ряду $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ [52; 60; 83]. Увеличение проводимости связано со снижением стерических препятствий для переноса в узких каналах за счет размера катиона. Кроме того, чем меньше радиус противоиона, тем выше влагосодержание мембран, а значит и больше размер каналов, соединяющих поры. При влагосодержании меньшем, чем количество молекул воды в первой гидратной оболочке ($\lambda < h_0$), катионы, стремясь заполнить свое окружение, образуют контактные ионные пары с фиксированными сульфогруппами. Это сильно снижает их подвижность и приводит к очень низким значениям проводимости. Увеличение влагосодержания до значений $\lambda > h_0$ приводит к появлению разделенной ионной пары, свободной воды в мембране и увеличению размера каналов, соединяющих поры. Все это способствует протеканию быстрого ионного обмена и увеличению проводимости. Сопоставление значений проводимости для одно- и поливалентных катионов показывает, что увеличение заряда противоиона приводит к уменьшению плотности заряда в мембране и более

прочному связыванию сульфогрупп противоионами [26; 52]. При сопоставимом размере ионов, проводимость уменьшается с ростом заряда противоиона.

Значения проводимости мембран Nafion® в протонной форме существенно выше, чем в форме щелочных металлов. При небольшом влагосодержании протон координирован как минимум двумя молекулами воды и его перенос осуществляется по прыжковому механизму, в том числе с участием фиксированных функциональных сульфогрупп [82; 84]. При этом атомы кислорода сульфогрупп удалены друг от друга, и проводимость лимитируется перескоком протонов. Кроме того, поры в мембране изолированы. Все это приводит к очень низким значениям протонной проводимости (около $1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C и $\lambda \sim 2$ [85], Рисунок 5, участок I).

При увеличении влагосодержания ПФСП мембран возрастает степень диссоциации сульфогрупп, начинает формироваться непрерывная сетка водородных связей и появляются каналы, соединяющие поры (Рисунок 3). В этих условиях становится возможным перенос протонов не только по прыжковому механизму, но и по механизму Гротгусса, который заключается в следующем. В окружении протона находится два электроотрицательных атома кислорода, что предполагает возможность его локализации вблизи любого из них. Перенос осуществляется в две стадии, чередующиеся друг с другом: перескок вдоль водородной связи между двумя соседними атомами кислорода и вращение протонсодержащих группировок, которое приводит к выходу протона за пределы водородной связи [81; 84]. Вращение протонсодержащих группировок может приводить к появлению двух типов дефектов в сетке водородных связей: коротких расстояний кислород-кислород (*L*-дефект Бьеррума) и участков, содержащих два атома водорода рядом (*D*-дефект Бьеррума). Образование *L*-дефектов термодинамически выгодно при определенном расстоянии между атомами кислорода, образование *D*-дефектов крайне невыгодно ввиду высокой энергии процесса. В гидратах H_3O^+ и H_5O_2^+ атомы кислорода образуют три водородные связи и имеют окружение в виде треугольной пирамиды. Над ними располагается дополнительный атом кислорода, формирующий *L*-дефект Бьеррума. Этот атом участвует в формировании новых водородных связей при вращении –ОН-фрагмента гидрата вокруг короткой водородной связи. В промежуточном состоянии такой комплекс содержит две “вилочные” водородные связи, обеспечивающие высокую вращательную подвижность протонсодержащих группировок и низкую энергию ее активации. За счет развитой сетки водородных связей в ПФСП мембранах в гидратированном состоянии важную роль в процессе переноса протонов играет кооперативный эффект. Он позволяет переносить их на большие расстояния посредством последовательных перескоков вдоль водородных связей между эквивалентными

протонсодержащими группировками и их поворотов. За счет высокой интенсивности колебательной подвижности системы перескок протона становится легче из-за уменьшения расстояния между атомами кислорода в водородной связи. В свою очередь, увеличение расстояния между атомами кислорода ослабляет водородные связи и увеличивает вращательную подвижность протонсодержащих групп. Скорость переноса протонов по механизму Гротгуса существенно выше, чем по прыжковому механизму. Появление возможности переноса протонов по механизму Гротгуса, а также формирование каналов в мембране приводит к тому, что рост проводимости при дальнейшем увеличении влагосодержания менее интенсивный (Рисунок 5, участки II и III). То, что при влагосодержании $\lambda > 5.6$ в мембранах Nafion® преобладает перенос по механизму Гротгуса, подтверждено с помощью метода молекулярной динамики [87].

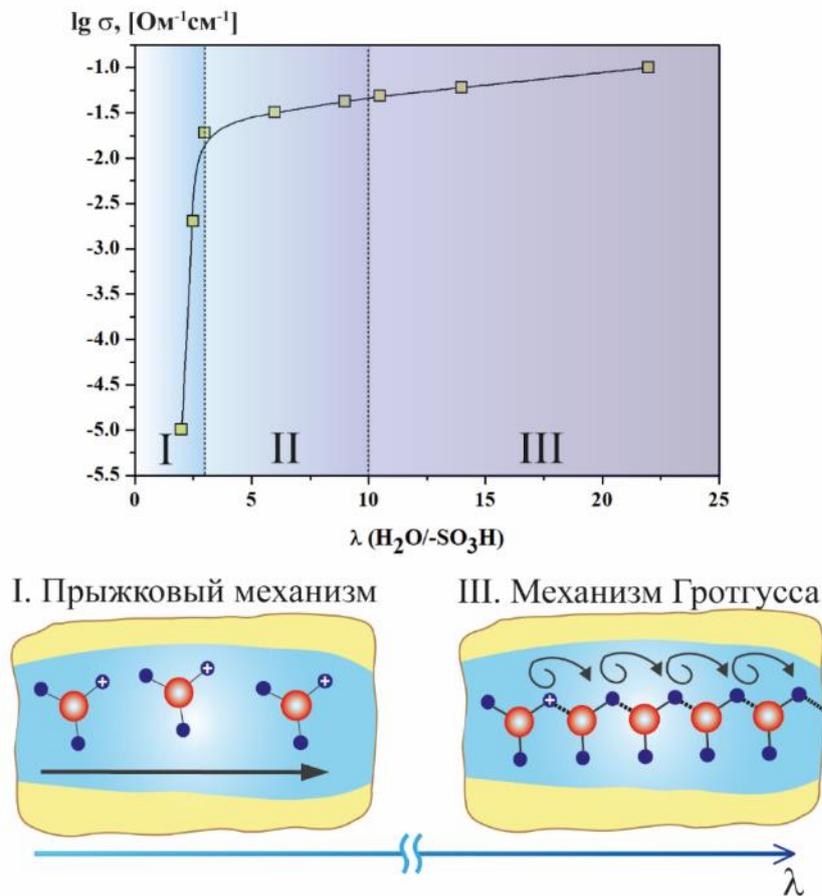


Рисунок 5 - Зависимость протонной проводимости при 30°C от влагосодержания для мембраны Nafion® 117, построенная на основе данных, представленных в [85; 86], и схематичное изображение механизмов протонного переноса ПФСП мембранах при различной влажности

Скорость определяющей стадией переноса ионов в ПФСП мембранах является перенос через самые узкие участки – через каналы, соединяющие поры. Подтверждением этого является разница в значениях коэффициентов самодиффузии протонов, полученных методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП), и коэффициентов диффузии протонов, рассчитанных по уравнению Нерста-Энштейна из значений протонной проводимости. Значения коэффициентов самодиффузии протонов отражают внутреннюю подвижность протонсодержащих группировок, включающих молекулы воды, внутри гидрофильных участков мембраны, то есть фактически подвижность внутри пор. Значения коэффициентов диффузии протонов, рассчитанные из данных по проводимости, отражают их подвижность в узких каналах. Значения коэффициентов диффузии протонов, полученные методом ЯМР с ИГМП, на несколько порядков выше, чем рассчитанных из проводимости [85], что свидетельствует о меньшей скорости переноса протонов через каналы мембраны. Таким образом, важными параметрами, влияющими на ионную проводимость, можно считать извилистость мембран и соединенность их пор.

С ростом влагосодержания мембран Nafion® энергия активации протонного переноса понижается [88]. При малом влагосодержании энергия активации крайне высокая, поскольку протоны расположены на большом расстоянии друг от друга. Кроме того, поры мембраны являются изолированными и частично перенос протона происходит с участием перфторированной матрицы. Увеличение влагосодержания приводит к появлению каналов, соединяющих поры, а также формированию непрерывной сетки водородных связей между гидратами протона и водой, и возможности переноса протона по механизму Гротгусса. В результате этого значения энергии активации проводимости значительно снижаются.

Рост влагосодержания ПФСП мембран приводит к уменьшению вклада сопротивления поверхности мембраны в общее сопротивление материала. Изменение проводимости поверхности мембран Nafion® коррелирует с распределением ионных кластеров на ней (Рисунок 4) [54]. Вместе с тем отмечается, что механизмы переноса протона на поверхности и объеме Nafion® отличаются и при высоком влагосодержании мембран [89]. Поверхностные эффекты влияют также и на анизотропию проводимости. Для мембран Nafion®, полученных методом экструзии, значения протонной проводимости, измеренной в различных направлениях, отличаются до 60%: максимальные значения достигаются в направлении вдоль направления экструдера, а минимальные – перпендикулярно направлению экструдера [90; 91]. Для мембран, полученных методом отливки (Nafion® 212), отличий в проводимости в зависимости от направления измерений не выявлено [91].

С точки зрения использования ПФСП мембран в ТЭ и ОВПБ наблюдается тенденция, направленная на уменьшение толщины электролита с целью снижения сопротивления системы. В работах [92–96] исследовано влияние толщины образцов Nafion® на их сопротивление на примере мембран с одинаковой ЭМ, полученных методами отливки и экструзии (коммерчески доступных и изготовленных в лабораторных условиях). Если сопротивление мембран в пересчете на единицу площади ($\text{Ом}\cdot\text{см}^2$) увеличивается с ростом толщины образца, то удельное сопротивление ($\text{Ом}\cdot\text{см}$), учитывающее толщину, напротив, уменьшается [92]. Это связано с барьерным эффектом на поверхности мембраны и большим сопротивлением приповерхностных слоев по сравнению с объемом (Рисунок 4) [97]. При преодолении носителем заряда границы поверхность мембраны - электрод возникает дополнительное сопротивление, вклад которого для ПФСП мембран, имеющих низкое внутреннее сопротивление, оказывается весьма значительным и тем выше, чем меньше толщина мембран.

Протонная проводимость мембран Nafion® увеличивается с ростом температуры и имеет Аррениусовскую зависимость. Температурная зависимость проводимости ПФСП мембран с высокой степенью гидратации имеет перегиб при отрицательной температуре (в диапазоне от -50 до -10°C в зависимости от степени гидратации мембраны), и энергия активации проводимости в низкотемпературной области существенно выше (30-50 кДж/моль), чем в области высоких температур [88; 98; 99].

Протонная проводимость мембран увеличивается с уменьшением ЭМ за счет большей концентрации носителей заряда и более высокого влагосодержания [18; 45; 100]. При одинаковой ЭМ проводимость мембран с короткой боковой цепью меньше, чем с длинной (Nafion®) при температуре $<100^\circ\text{C}$ [34; 45]. Причиной этого является более высокое влагосодержание Nafion®. Одинаковые значения проводимости наблюдаются для мембран Nafion® с ЭМ 1100 и мембран с короткой боковой цепью (Dow) с ЭМ 900. При высокой температуре ($>100^\circ\text{C}$) мембраны с короткой боковой цепью имеют существенно большую проводимость, чем мембраны с длинной боковой цепью (Nafion®) [45]. Это связано с более хорошим влагоудержанием и большей гидрофильностью их поверхности [101]. Таким образом, выигрыша в проводимости мембран с короткой боковой цепью по сравнению с длинной можно добиться при использовании материалов с меньшей ЭМ, при малом влагосодержании и при высокой температуре.

При градиенте электрического тока возможен электроосмотический перенос воды вместе с противоионами. Значения коэффициентов электроосмотического переноса показывают количество молекул воды, перенесенных одним противоионом в отсутствие градиента концентрации. Коэффициент электроосмотического переноса монотонно

увеличивается с ростом температуры и влагосодержания мембран за счет увеличения количества свободной воды в них [102–104]. Сильное влияние на величину коэффициента электроосмотического переноса оказывает тип противоиона. При одинаковом влагосодержании мембран Nafion® она уменьшается в ряду $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ \gg \text{H}^+$ [104; 105]. Вне зависимости от влагосодержания коэффициент электроосмотического переноса катионов щелочных металлов $K_{\text{drag}} > 1$, что свидетельствует о том, что даже при малом количестве воды в мембране перенос катионов щелочных металлов происходит вместе с гидратной оболочкой. Чем меньше размер катиона, тем больше молекул воды он переносит в своей гидратной оболочке за счет меньших стерических препятствий. Перенос протонов сопровождается существенно меньшим переносом воды по сравнению с катионами щелочных металлов. Это связано с меньшим связыванием молекул воды протонами и развитой сеткой водородных связей, по которой перенос протона может осуществляться по механизму Гротгуса. При малом влагосодержании коэффициент электроосмотического переноса воды в мембранах Nafion® в протонной форме $K_{\text{drag}} < 1$ [103; 104].

Важно отметить, что значения протонной проводимости мембран Nafion® при одинаковых условиях, описанные в литературе, варьируются в значительной степени как для коммерческих образцов, так и для мембран, полученных в лабораторных условиях методом отливки [25; 106; 107]. В обзоре [27] проведен статистический анализ значений проводимости мембран Nafion® на основании более 300 литературных источников, который подтверждает это заключение. Основной вклад в разброс значений вносит так называемый эффект памяти, известный для мембран типа Nafion®. Их влагосодержание и ионная проводимость меняются после обработки при различных температуре, влажности и химическом составе реагентов. Таким образом, при сопоставлении данных, представленных в различных источниках, важно принимать во внимание условия получения и предподготовки материалов.

Ионная проводимость мембран Nafion® в присутствии электролитов меняется. Зависимости проводимости от концентрации электролита для различных растворов солей и кислот немонокотонные и проходят через максимум при 2-3 М [108–110]. Увеличение проводимости в растворе электролита небольшой концентрацией связано с ростом количества носителей заряда в мембране и участием в процессе переноса анионов, появляющихся в результате диссоциации электролита. При этом влагосодержание мембран монотонно понижается с ростом концентрации электролита (например, для мембраны Nafion® 117 влагосодержание уменьшается от $\lambda=19.3$ до $\lambda=3.8$ при увеличении концентрации раствора серной кислоты от 0.5 до 10 М [109]), что сопровождается уменьшением размера пор и снижением проводимости, начиная с некоторого значения

[108; 111]. При высокой концентрации растворов электролитов также уменьшается активность ионов и их подвижность за счет ассоциативных эффектов.

1.1.4.2. Перенос анионов, селективность

Скорость переноса анионов оценивают по величине диффузионной проницаемости электролита через катионообменную мембрану, разделяющую растворы разной концентрации, или раствор и чистую воду. Несмотря на то, что ПФСП мембраны являются катионообменными, возможен транспорт коионов через них за счет градиента концентрации. Их перенос гораздо медленнее, чем катионов и является скоростью определяющей стадией этого процесса. Перенос анионов также, как и противоионов осуществляется через систему пор и каналов, однако их локализация внутри пор разная. Сульфогруппы в мембране фиксированы вдоль стенки поры (Рисунок 2). Диссоциированные противоионы локализуются также поблизости. С помощью теоретических расчетов было показано, что диэлектрическая постоянная вблизи границы раздела гидрофильной и гидрофобной областей (стенки поры) существенно ниже, чем в объеме поры [112; 113]. С помощью микрогетерогенной модели показано, что в мембране Nafion® 117 в гелевой фазе (область вблизи двойного электрического слоя) коэффициент диффузии противоионов в 5 раз выше, чем коионов [114]. По мере удаления от стенки пор уменьшается концентрация противоионов и увеличивается диэлектрическая постоянная. При небольшом влагосодержании $3 < \lambda < 10$ даже при максимальном удалении от центра диэлектрическая постоянная оказывается ниже, чем в воде [84; 112]. Однако при влагосодержании $\lambda > 10$ в центре пор диэлектрическая постоянная достигает значения для объемной воды и концентрация противоионов в этой области эквивалентна их концентрации во внешней жидкой среде (чистой воде или растворе). При высоком влагосодержании транспорт противоионов в центре поры и в объемной воде одинаков, что экспериментально подтверждается близостью значений коэффициентов самодиффузии воды и энергии активации подвижности протонсодержащих группировок, полученных с помощью метода ЯМР с ИГМП, в объемной воде и в мембранах Nafion® и их аналогах [52; 85; 115]. Таким образом, перенос противоионов преимущественно осуществляется вблизи стенок пор мембраны. Концентрация свободных (подвижных) коионов вблизи стенок пор минимальна и увеличивается ближе к центру поры, поэтому преимущественно их перенос осуществляется в этой области [116].

Диффузионная проницаемость ПФСП мембран увеличивается с ростом концентрации электролита за счет увеличения количества переносимых ионов [117], а также меняется в зависимости не только от типа коиона, но и от типа противоиона [110; 117; 118].

Диффузионная проницаемость кислоты выше, чем солей. В ряду солей диффузионная проницаемость возрастает с ростом ионного радиуса катиона (в случае растворов хлоридов щелочных металлов при переходе от Li^+ к K^+ диффузионная проницаемость увеличивается в 1.5-2 раза для мембраны Nafion® 117) [117]. Столь существенное изменение диффузионной проницаемости в зависимости от катиона связано с отличиями во влагосодержании мембран и силе электростатических взаимодействий между функциональными сульфогруппами и противоионами в различных ионных формах. С увеличением ионного радиуса уменьшается влагосодержание мембран и объем внутрипорового пространства, необходимого для диффузии анионов, поэтому диффузионная проницаемость растворов кислот выше, чем солей. Увеличение диффузионной проницаемости с ростом радиуса противоиона (и с уменьшением влагосодержания и размера пор), вероятно, связано с ослаблением силы взаимодействий между фиксированными катионами и подвижными противоионами, что приводит к ускорению всего процесса. При увеличении размера аниона и переходе к двухзарядным анионам величина диффузионной проницаемости снижается из-за стерических препятствий [117]. Диффузионная проницаемость уменьшается с ростом ЭМ мембран за счёт снижения доли гидрофильной фазы [119]. Числа переноса катионов (t_+) оценивают долю переносимых катионов в общем количестве переносимых катионов и анионов. Для мембран Nafion® значения t_+ в основном >0.9 [110; 117].

1.1.5. Перенос газов и спиртов

В данном разделе будет описан процесс переноса спиртов и неполярных молекул газов (водорода, кислорода и углекислого газа) через ПФСП мембраны. Исследование переноса таких молекул важно с точки зрения создания ТЭ, поскольку высокая проницаемость мембран приводит к снижению потенциала и ускорению деградации электролита. Полимер Nafion® используется также в качестве связующего и протонного проводника в каталитическом слое МЭБ. С этой точки зрения, его газопроницаемость важна для выбора оптимального количества и толщины слоя иономера в каталитическом слое.

1.1.5.1. Газопроницаемость

Коэффициент проницаемости газа является произведением его растворимости в полимере и коэффициента диффузии [120]. Растворимость газа определяется его способностью к конденсации, морфологией полимера и взаимодействием с ним. Коэффициент диффузии зависит от размера молекул газа и их концентрации, а также свободного объема внутри полимера. Для мембран Nafion® с различной морфологией (отличающихся ЭМ и влагосодержанием) и в зависимости от диффундирующего газа соотношение вышеуказанных величин может меняться. Так, например, молекула кислорода гораздо больше водорода. Кроме того, водород сильнее взаимодействует с перфторированной матрицей мембраны, поэтому его коэффициент диффузии на порядок выше, чем кислорода [121]. Растворимость, наоборот, выше у кислорода [122]. В результате, проницаемость водорода через мембраны Nafion® в 1.5 раза больше, чем кислорода [121].

При исследовании газопроницаемости полимеров обычно рассматривают такой параметр, как средний размер элемента свободного объема [123]. При добавлении к ПТФЭ боковых цепей, содержащих сульфогруппы, средний размер элемента свободного объема в сухом состоянии уменьшается почти в 2 раза [121]. Его уменьшение в Nafion® по сравнению с неполярным полимером ПТФЭ связано с взаимодействиями между полярными сульфогруппами, которые приводят к их агрегации и ограничению подвижности основных цепей макромолекул. Чем больше количество сульфогрупп (т.е. чем меньше ЭМ), тем меньше размер элемента свободного объема.

Коэффициент проницаемости газов через мембраны Nafion® увеличивается с ростом температуры и влагосодержания [121; 124–127]. При нагревании вклад в увеличение элемента свободного объема вносит сегментативная подвижность основной цепи, что приводит к росту газопроницаемости. Изменение коэффициента проницаемости

коррелирует с изменением свободного объема внутри мембраны в сухом состоянии, а также при небольшом влагосодержании. В гидратированном состоянии, когда в мембране появляется свободная вода, коэффициент газопроницаемости увеличивается несмотря на уменьшение свободного объема за счет возможности переноса газов через гидрофильные участки [121; 122]. Кроме того, молекулы воды в мембранах Nafion® выступают в качестве пластификатора, размягчая полимерную матрицу, поэтому увеличение их влагосодержания приводит к росту коэффициента диффузии газов [128]. Как и в случае переноса анионов, перенос молекул газа через поры мембран происходит через электронейтральный раствора в центре пор вдали от сульфогрупп. С увеличением ЭМ ПФСП мембран уменьшается их газопроницаемость за счет роста степени кристалличности и уменьшения размера гидрофильных участков [129–131].

Углекислый газ образуется в метанольных ТЭ в результате реакции на аноде, а также при взаимодействии метанола и кислорода на катоде при нежелательном переносе первого через электролит. В ПФСП мембранах в сухом состоянии растворимость CO_2 высокая, а коэффициент диффузии мал за счет сильного взаимодействия с перфторированной матрицей [132; 133]. Проницаемость CO_2 через мембраны в гидратированном состоянии более чем в 30 раз выше, чем в сухом, а значения растворимости близки к растворимости в объемной воде и определяются парциальным давлением газа [132]. Таким образом, перенос CO_2 в гидратированной мембране Nafion® преимущественно происходит через гидрофильные поры и каналы.

1.1.5.2. Перенос спиртов

Исследование переноса спиртов через мембраны Nafion® является важной задачей с точки зрения создания метанольных ТЭ, в которых метиловый спирт используется в качестве топлива. В режиме работы такого ТЭ кроссовер метанола происходит как в результате диффузии из-за градиента концентрации, так и из-за электроосмотического переноса. Электроосмотический перенос спиртов имеет место при высоких плотностях тока и более выражен при высоких концентрациях метанола на аноде. В результате кроссовера на аноде уменьшается кулоновская эффективность из-за потери топлива. Перенесенный к катоду метанол окисляется кислородом, что приводит к существенному снижению потенциала реакции на катоде. Таким образом, при поиске электролитов для метанольных ТЭ, отношение величины протонной проводимости к проницаемости метанола должно быть минимальным.

Как уже отмечалось выше, ПФСП мембраны имеют большее сродство к спиртам, по сравнению с водой, за счет возможности сольватации боковых цепей полимера и меньшей

энергии сольватации. В результате этого поры и соединяющие их каналы становятся больше по размеру и пути переноса становятся менее извилистыми. На основании результатов исследования набухания и транспорта через мембраны Nafion® можно заключить, что транспорт спиртов также, как и молекул воды осуществляется через гидрофильную область [73; 134]. Однако протонная проводимость мембран Nafion®, насыщенных парами воды, существенно выше, чем мембран, насыщенных парами спиртов [73; 134; 135]. Причем проводимость уменьшается с ростом молекулярной массы спирта и уменьшением диэлектрической постоянной. Например, для мембран Nafion® 117 проводимость в контакте с водой и изопропиловым спиртом отличается почти в 20 раз [134]. Снижение проводимости связано с тем, что ионизация сульфогрупп ниже из-за меньшей полярности спиртов. Кроме того, чем больше размер молекулы спирта, тем меньше вклад переноса протонов по механизму Гротгусса. Коэффициенты диффузии растворителей также существенно уменьшаются с увеличением размера молекулы в ряду вода>метанол>этанол>пропанол [73; 134; 136]. Коэффициент диффузии воды в мембранах Nafion® в 3-4 раза выше, чем метанола и этанола [73]. Проницаемость спиртов через ПФСП мембраны с различными противоионами также как и степень набухания уменьшается с ростом ионного радиуса противоиона [118].

При проницаемости водно-спиртовых смесей через ПФСП мембраны происходит диффузия спирта в сторону меньшей концентрации и осмотический перенос воды в обратном направлении. Проницаемость спиртов увеличивается с ростом их концентрации в смеси [78; 79]. Общий массоперенос водно-метанольных смесей через мембраны Nafion® изменяется в присутствии электролита [137]. Так в отсутствии электролита, диффузионный поток метанола выше, чем осмотический поток переноса воды, и массоперенос направлен в сторону ячейки с меньшей концентрацией метанола. В присутствии электролита при высокой концентрации метанола (>40%) наблюдается обратная тенденция. Массоперенос направлен в сторону более высокой концентрации метанола за счет увеличения вклада осмотического переноса воды и снижения диффузии метанола.

На основании приведенных в литературе сведений о степени набухания и скорости переноса спиртов и водно-спиртовых смесей через ПФСП мембраны можно заключить, что их перенос осуществляется через систему гидрофильных пор и каналов. Присутствие молекул воды, образующих «защитный» слой вблизи диссоциированных сульфогрупп вдоль стенок пор и каналов, приводит к тому, что молекулы спирта «выталкиваются» из этой области и их перенос осуществляется преимущественно через участки ближе к центру поры [138].

1.1.6. Механические и термомеханические свойства

Исследование механических свойств ПФСП мембран представляет интерес с точки зрения их практического использования, получения знаний о деградации мембран и устройств на их основе, а также позволяет получить важную информацию об их микроструктуре. В отличие от влагосодержания и протонной проводимости механические свойства ПФСП мембран в основном определяются ПТФЭ матрицей. Однако, внутренние электростатические взаимодействия сульфогрупп, противоионов и молекул воды существенно влияют на прочность и эластичность мембран. При интерпретации результатов исследования деформации ПФСП мембран следует учитывать тот факт, что в ходе деформации в ионообменных мембранах помимо перемещения макромолекул происходит и разрушение электростатических взаимодействий между сульфогруппами, противоионами и молекулами воды, а строение и свойства самого материала сильно зависят от влагосодержания. Об этом свидетельствует изменение формы кривых. Кривые напряжение-деформация, полученные для мембран Nafion®, находящихся в контакте с жидкой водой, имеют вид, характерный для эластомеров: переход от обратимых к необратимым деформациям нечеткий и величина предела вынужденной эластичности очень низкая [64]. С понижением относительной влажности этот переход становится более четким и наблюдается при более высоком напряжении.

Величины удлинения и напряжения на разрыве для ПФСП мембран могут очень сильно отличаться от образца к образцу, хотя разброс значений модуля Юнга и предела вынужденной эластичности для этих же экспериментов небольшой [139]. Это связано с неоднородным строением мембраны. Система пор и каналов представляет собой аналог микротрещин, которые понижают прочность твердых тел. Поскольку формирование пор и каналов происходит неупорядоченно, порядок их сочленения и способность к деформации в мембранах неоднородны. Это приводит к тому, что некоторые образцы разрушаются уже при относительно небольших нагрузках, в то время как другие оказываются существенно более прочными. Вместе с тем можно выявить некоторые тенденции. Максимальная прочность и эластичность мембран практически не зависят от влагосодержания, в то время как температура и ионная форма влияют на их значения. С ростом температуры уменьшается прочность на разрыве и увеличивается растяжимость мембран [140]. Присутствие катиона щелочного металла в качестве противоиона вместо протона, приводит к увеличению значений прочности на разрыве и уменьшению удлинения на разрыве [141]. С увеличением степени кристалличности (ростом ЭМ) прочность на разрыве ПФСП мембран возрастает как в сухом, так и в гидратированном состоянии [17]. Можно отметить,

что с практической точки зрения величины максимального удлинения и напряжения не имеют большого значения, так как таким большим нагрузкам мембраны не подвергаются [142].

Значения модуля Юнга и предела вынужденной эластичности изменяются схожим друг с другом образом в зависимости от внешних условий и свойств мембран. Они определяются межмолекулярными взаимодействиями внутри полимера и имеют выраженную зависимость от температуры, ионообменной емкости, ионной формы и количества воды в мембране. При неизменном влагосодержании мембран с ростом температуры модуль Юнга и предел вынужденной эластичности уменьшаются, что связано с увеличением подвижности звеньев макромолекул [140; 143].

Вода, присутствующая в матрице мембран Nafion®, может действовать на механические свойства по-разному. При температуре меньше 60-90°C (в зависимости от влагосодержания и ЭМ мембран) зависимости модуля Юнга и предела вынужденной эластичности от влагосодержания имеют максимальные значения при $\lambda \sim 2-3$ [143]. Увеличение влагосодержания при $\lambda > 3$ приводит к существенному уменьшению модуля Юнга и предела вынужденной эластичности. Это связано с тем, что вода выступает в качестве пластификатора, что приводит к ослаблению межмолекулярных взаимодействий внутри ионных кластеров и увеличению подвижности макромолекул.

В работах, в которых исследовано влияние температуры на механические свойства мембран Nafion® отмечается наличие теплового перехода при температуре от 60 до 90°C, при котором меняется характер изменения свойств полимера. Выше температуры теплового перехода, увеличение количества воды в мембране приводит к тому, что материал становится более жестким и модуль Юнга возрастает [143; 144]. Однозначного объяснения этого явления в литературе нет. Тепловой переход связывают с изменением упорядоченности ионных кластеров (пор) мембраны и ростом степени кристалличности полимера. Увеличение температуры вызывает упорядочение ионных кластеров, что приводит к усилению электростатических взаимодействий в материале и повышает его жесткость при добавлении воды [143; 144].

Увеличение степени кристалличности при переходе от Nafion® к ПФСП мембранам с короткой боковой цепью, а также при увеличении ЭМ приводит к росту модуля Юнга и предела вынужденной эластичности [34].

О существенном влиянии электростатических взаимодействий внутри пор ПФСП мембран на их жесткость свидетельствует изменение значений модуля Юнга и предела вынужденной эластичности в зависимости от типа противоиона. Эти величины уменьшаются с уменьшением ионного радиуса в ряду $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+$ [60; 141].

Такая тенденция связана как с увеличением влагосодержания мембран, так и с ослаблением электростатических взаимодействий внутри пор, что приводит к росту подвижности звеньев макромолекул.

ПФСП мембраны проявляют вязкоупругие свойства. Их исследуют с помощью метода динамического механического анализа (ДМА). В ходе эксперимента материал нагревают с постоянной скоростью и подвергают осциллирующей механической нагрузке. В результате получают зависимости динамического модуля упругости (E' , МПа), модуля механических потерь (E'' , МПа) и тангенса угла механических потерь ($\tan\delta = E''/E'$) от температуры. Динамический модуль упругости соответствует сохранению энергии и эластичной составляющей материала, а модуль механических потерь – потере энергии (ее переходу в тепловую энергию) и вязкости материала. Угол δ – сдвиг по фазе между приложенной нагрузкой и измеренным напряжением, а тангенс угла механических потерь соответствует рассеиванию энергии при нагревании. На зависимости $\tan\delta$ -T для ПФСП мембран присутствуют три максимума, отвечающих различным тепловым переходам. При отрицательной температуре (около -100°C) максимум соответствует γ -релаксации, природа которой аналогична той, что наблюдается в ПТФЭ, и соответствует молекулярной подвижности ближнего порядка гидрофобной матрицы мембраны [145]. β -релаксация соответствует подвижности дальнего порядка основной ПТФЭ цепи (наблюдается при температуре от -40 до $+20^\circ\text{C}$ для мембран Nafion® 117 в H^+ -форме). Наибольшая температура характерна для α -релаксации, возникающей в результате термической дестабилизации сети электростатических взаимодействий в мембране ($t \sim 100^\circ\text{C}$ для мембран Nafion® 117 в H^+ -форме) [60; 146; 147]. Положение максимумов, соответствующих α и β переходам, и их интенсивность относительно друг друга сильно зависят от ионной формы мембраны. На зависимости $\tan\delta$ -T прекурсора Nafion® (полимера с группами $-\text{SO}_2\text{F}$) помимо γ -релаксации присутствует только один максимум при температуре около 0°C , соответствующий β -переходу [146]. Гидролиз и перевод в форму $-\text{SO}_3\text{H}$ приводит к появлению дополнительного максимума и сдвигу в область более высоких температур [60; 145–147]. Это свидетельствует о сильных электростатических взаимодействиях ионных групп, ограничивающих подвижность основной и боковых цепей. Система гидрофильных пор и каналов мембраны оказывает сшивающий эффект и увеличивает ее термическую устойчивость. Для мембран в протонной форме или форме щелочных металлов максимум, соответствующий β -переходу, слабо выражен и является плечом от максимума α -перехода. На примере органических объемных ионов изучено влияние размера противоиона на положение и соотношение интенсивности максимумов, соответствующих α - и β -переходам [146]. Увеличение размера катиона приводит к

снижению температуры тепловых переходов и увеличению интенсивности β -перехода. Это связано с ослаблением электростатического взаимодействия внутри матрицы мембраны в результате которого увеличивается подвижность боковых цепей, а также эффектом пластификации, оказываемым объемными противоионами. Одновременное изменение α - и β -переходов для различных типов противоионов свидетельствует о том, что электростатическое связывание сульфогрупп оказывает существенное влияние на подвижность основных цепей макромолекул. Увеличение влагосодержания мембран приводит к уменьшению температуры α - и β -переходов в связи с эффектом пластификации [143; 148].

Сопоставление результатов исследований свойств мембран Nafion® при нагревании, полученных различными методами (ДМА, МУРР, ДСК, ЯМР-спектроскопии), показывает хорошую корреляцию между ними [146; 149]. По данным ДСК при нагревании мембран Nafion® присутствуют два эндотермических пика при температурах около 120 и 230°C. Пик при более низкой температуре чувствителен к изменению противоиона и влагосодержания мембран и его относят к переходу внутри гидрофильной области. Высокотемпературный пик относят к плавлению кристаллических доменов перфторированной матрицы [150].

1.2. Модификация мембран на основе ПФСП

Модификации ПФСП мембран посвящено огромное количество исследований. Основная их часть выполнена с использованием мембран Nafion®. Модификация позволяет на основе небольшого числа коммерчески доступных мембран получить материалы с различными проводящими, сорбционными и механическими свойствами. Подобные исследования начались в 1990-х годах и их основной задачей было получение материалов с заданными свойствами. Требования, предъявляемые к новым мембранам, были основаны на недостатках коммерчески доступных материалов Nafion®, выявленных при их применении и касались в основном использования в ТЭ. Среди основных тенденций к оптимизации свойств ПФСП мембран можно отметить уменьшение зависимости свойств от влажности, увеличение протонной проводимости при высокой температуре и низкой влажности, повышение рабочей температуры $>100^{\circ}\text{C}$. В качестве основного подхода на тот момент использовали модификацию мембран типа Nafion® путем внедрения различных допантов, преимущественно неорганических. Материалы на основе полимера и неорганической добавки называют гибридными или композиционными. Позднее в связи с накоплением знаний о механизмах деградации материалов и МЭБ на их основе большое внимание стали уделять стабильности мембран (как не модифицированных, так и гибридных), МЭБ во времени и в условиях, приближенных к условиям их эксплуатации. Появилось большое количество исследований влияния воздействия различной температуры, влажности и механической нагрузки на свойства ПФСП мембран.

В данном разделе будет представлен обзор работ, посвященных изменению свойств ПФСП мембран в результате различных видов модификации: без внедрения добавок (обработка при различной температуре, влажности, механической нагрузке, УЗ обработка) и с внедрением допантов.

1.2.1. Модификация ПФСП мембран без внедрения допанта

Предыстория полимерных материалов влияют на их свойства. Например, условия формирования пленок и их предподготовки определяют упаковку полимерной матрицы и влияют на проницаемость и селективность мембран, а также на их механические свойства [151–153]. Известно, что ПФСП мембраны также обладают эффектом «памяти» - их микроструктура, влагосодержание и транспортные свойства необратимо меняются после обработки при различных температуре, влажности окружающей среды и химическом составе реагентов, а также после механического воздействия [19–22; 154]. При этом внешнее воздействие влияет не только на основную гидрофобную матрицу, но и на гидрофильную область. Поверхность ПФСП мембран во многом определяет их свойства. Ее функционализация и профилирование могут быть использованы в качестве подходов к оптимизации свойств материалов [155]. Необратимость процессов, протекающих в ходе обработки мембран, связана конформационными превращениями полимера и изменением их микроструктуры. Закономерности, описанные в данном разделе, особенно важны при формировании мембран и их предподготовке, а также при оценке влияния этих параметров на стабильность материалов.

1.2.1.1. Модификация поверхности ПФСП мембран путем изменения ее геометрии

Изменение топографии поверхности полимерных пленок и ее состава влияет на функциональные свойства [156–158]. В частности, изменение свойств ионообменных мембран за счет профилирования их поверхности достаточно часто используется для модификации недорогих гетерогенных катионообменных мембран. Например, в случае мембраны МК-40 (ООО «Щекиназот»), представляющей собой композит из полиэтилена и частиц катионита КУ-2 (сополимер сульфированного стирола и дивинилбензола), профилирование поверхности позволяет в 8 раз по сравнению с немодифицированной МК-40 повысить поток фенилаланина в процессах диффузионного диализа за счет увеличения удельной площади поверхности и снижения толщины диффузионного слоя [159]. Функционализация и профилирование поверхности гомогенных ПФСП мембран также могут быть использованы в качестве подходов к оптимизации их свойств [155]. В основном модификация поверхности ПФСП мембран влияет на трехфазную границу мембрана-катализатор-газодиффузионный слой в МЭБ, а также позволяет улучшить протонный перенос и водный баланс. При формировании МЭБ одной из наиболее важных проблем является обеспечение хорошего контакта между мембраной и каталитическим слоем на межфазной границе.

Наноразмерное профилирование поверхности полимерных мембран проводят различными методами, среди основных из них можно отметить нанопечать, электронно-лучевую литографию с сухим травлением и бомбардировку ионным пучком [155]. Предложен способ получения пленок, позволяющий варьировать гидрофильность и гидрофобность их поверхности в широком диапазоне от 5 до 178°, за счет использования штампа, представляющего собой пленку пористого анодного оксида алюминия [160]. Использование электронно-лучевой литографии с сухим травлением позволяет получать материалы Nafion с рисунками в форме линий и кругов на поверхности с высокой точностью нанесения (<300 нм) однако данный подход является дорогим и сложным для исполнения [161]. При модификации мембран методом нанопечати на поверхности формируются углубления по форме штампа размером 500-1000 нм. Преимуществами такого метода является высокая воспроизводимость и простота исполнения, позволяющие масштабировать производство таких материалов. Использование мембран Nafion 117 с поверхностью, модифицированной методом нанопечати, повышает долю активных частиц катализатора, транспорт протонов на границе катализатор-электролит и мощность МЭБ [162]. Бомбардировка ионным пучком также является многообещающим методом за счет доступности и отсутствия влияния на основной объем мембраны. В результате такое модификации увеличивается шероховатость поверхности мембран, что приводит к увеличению активности катализатора за счет увеличения площади межфазной границы и снижению сопротивления мембраны [163]. С Такая модификация также позволяет уменьшить проницаемость топлива (в частности, метанола) из-за вытравливания сульфогрупп с поверхности и увеличения ее гидрофобности, а также из-за уменьшения размера пор [164]. Недостатком данного метода является сложность контроля формы профилированных участков.

Микроразмерное профилирование поверхности мембран Nafion направлено на увеличение ее шероховатости с целью снижения проницаемости топлива, преимущественно в метанольных ТЭ. Модификацию проводят путем профилирования, электронно-лучевой литографии и обработкой плазмой [155]. Как и в случае наноразмерного профилирования, основными результатами такой модификации является увеличение активной площади катализатора, снижение сопротивления мембран и оптимизация водного баланса [165; 166]. Получение пленок Nafion с порами до 2 мкм на поверхности за счет нанесения слоя раствора полимера, содержащего *o*-дихлорбензол, позволяет улучшить контакт на трехфазной границе, на 40% повысить электрохимическую площадь поверхности катализатора в МЭБ и снизить вероятность расслоения МЭБ по

сравнению с немодифицированной Nafion 212 [167]. В результате, плотность мощности МЭБ возрастает на 10-15%.

Изменение поверхности мембран Nafion позволяет оптимизировать компоновку МЭБ на их основе, улучшает эффективность работы катализатора и водного баланса. Такая модификация преимущественно влияет на процессы, протекающие на поверхности мембран, а не в объеме.

1.2.1.2. Влияние термической обработки ПФСП мембран

Термическая обработка ПФСП мембран в ходе получения пленок методом отливки или готовых пленок в сухом состоянии приводит к увеличению степени их кристалличности за счет упорядочения основной цепи, более равномерному распределению кристаллической фазы и уменьшению размера ионных кластеров [24; 25; 168–170]. Возможна также перестройка ионных кластеров за счет ослабления электростатических взаимодействий и увеличения подвижности боковых цепей при обработке при температуре близкой или выше температуры теплового α -перехода, соответствующего дестабилизации ионных кластеров. Термическая обработка ПФСП мембран приводит к увеличению их прочности, а также влияет на способность сорбировать воду. Увеличение степени кристалличности гидрофобной матрицы препятствует увеличению размеров пор мембран в ходе их гидратации, поэтому, чем выше температура обработки, тем меньше влагосодержание мембран ($\lambda=35$ и 25 для мембран Nafion® с ЭМ=1100 в протонной форме, полученных методом отливки при 130 и 190°C [168]). Проводимость мембран Nafion® в гидратированном состоянии, подвергшихся термической обработке в H^+ -форме, также снижается [169]. Термическая обработка мембран Nafion® в сухом состоянии в Na^+ -форме возможна при существенно более высоких температурах, чем в H^+ -форме, и приводит к некоторому увеличению проводимости по сравнению с необработанным образцом [169]. Вероятной причиной этого является увеличение подвижности боковых цепей, их «высвобождение» из перфторированной матрицы после воздействия высокой температуры, а также объединение и укрупнение ионных кластеров. Отмечено также снижение проницаемости метанола на 10% через мембраны Nafion®, подвергшиеся термической обработке [170].

Термическая обработка ПФСП мембран в гидратированном состоянии по-разному влияет на их свойства в зависимости от влажности, физического состояния воды (газообразная или жидкая) и температуры. В ходе обработки мембран происходят как быстрые процессы, связанные с диффузией воды в/из образца из-за разницы в осмотическом давлении внутри и вне его, так и существенно более медленные, связанные

с конформационными превращениями полимера [20]. Обработка мембраны в контакте с парами воды приводит к снижению влагосодержания и проводимости, причем чем ниже относительная влажность, тем сильнее отличие между свойствами обработанной и исходной мембраны [22]. С помощью ИК спектроскопии показано, что длительная обработка ПФСП мембран при повышенной температуре и высокой влажности (RH=80-95%) приводит к взаимодействию части сульфогрупп друг с другом и формированию ангидрида сульфоновой кислоты $R-SO_2-O-SO_2-R$ [171; 172]. Эффект связывания повышается с ростом влагосодержания ПФСП мембран вследствие увеличения подвижности боковых цепей. Этот негативный процесс является обратимым и гидролиз происходит быстро в присутствии кислоты или основания, а также в контакте с водой в жидкой фазе [173]. Однако в режиме работы ТЭ этот эффект может негативно сказываться на характеристиках МЭБ.

Гидротермальная обработка ПФСП мембран в гидратированном состоянии в контакте с водой приводит к повышению влагосодержания и ионной проводимости с ростом температуры обработки [20; 53]. Обработка ПФСП мембран при температуре, которая близка или выше температуры стеклования полимера приводит к их размягчению и критическому уменьшению модуля Юнга из-за уменьшения доли кристаллической фазы [174].

Таким образом, термическая обработка ПФСП мембран в гидратированном состоянии преимущественно приводит к ухудшению сорбционных и транспортных свойств, а также химической дегградации в результате исключения части сульфогрупп из ионного транспорта. Перестройка перфторированных основных цепей полимера в результате обработки в сухом состоянии при повышенной температуре позволяет получать материалы с более оптимальной системой пор и каналов.

1.2.1.3. УЗ обработка и интенсивное перемешивание растворов ПФСП

В данном разделе описано как влияет механическая и УЗ обработка растворов и дисперсий ПФСП на их свойства и свойства формируемых из них материалов. Перемешивание с помощью механической мешалки и/или УЗ обработка растворов ПФСП полимеров используются при растворении полимера, при получении гибридных мембран для гомогенизации в них наночастиц допанта, а также при подготовке каталитических чернил для ТЭ на основе раствора полимера с наночастицами катализатора.

УЗ обработка растворов Nafion приводит к деагломерации полимера и уменьшению средней молекулярной массы, что выражается в необратимом снижении их вязкости с увеличением продолжительности и мощности воздействия более чем в 2 раза по сравнению

с исходным раствором [175; 176]. Локальные перегревы раствора полимера при УЗ обработке приводят к разложению молекул воды (сонолизу), присутствующих в растворе полимера, с образованием Н• и ОН• радикалов [176]. Их атака на наиболее слабые третичные атомы углерода в основной и боковой цепи может влиять на состав полимера.

В литературе описано влияние УЗ обработки при получении каталитических чернил, однако основные выводы авторы делают с точки зрения влияния УЗ на катализатор, а не на полимер. Непродолжительная УЗ обработка позволяет повысить электрохимическую активность каталитического слоя в ТЭ, однако более длительное УЗ воздействие приводит к растворению наночастиц металлов и их отслоению от углерода [176].

Интенсивное перемешивание (≥ 10000 об./мин) растворов ПФСП приводит к снижению их вязкости более чем на 10 % из-за деагломерации макромолекул [175]. В то же время, интенсивное перемешивание раствора полимера в присутствии наночастиц катализатора позволяет повысить электрохимическую активность каталитического слоя и улучшить характеристики МЭБ на их основе [177].

В литературе отсутствуют сведения о влиянии подобной подготовки на свойства формируемых мембран, но вполне ожидаемо, что изменение длины макромолекул и их подвижности может влиять на процессы формирования пор и каналов. Таким образом, обоснованный выбор условий УЗ обработки растворов ПФСП важен при формировании мембран и каталитических чернил.

1.2.2. Гибридные мембраны на основе ПФСП

Для улучшения свойств промышленных мембранных материалов обычно проводят их обработку различными методами (модификацию). Подход к модификации ПФСП мембран, основанный на внедрении в их матрицу различных добавок, открывает широкие возможности, поскольку из небольшого числа коммерчески доступных мембран можно получить огромное количество материалов с отличными от них свойствами, варьируя природу допанта, его количество и способ введения. Работы по разработке гибридных мембран изначально были направлены на получение электролитов для ТЭ, поэтому в большинстве обзоров и научных статей, посвященных гибридным ПФСП мембранам, основной акцент делается на повышение долговечности за счет увеличения химической/механической стабильности, производительности за счет улучшения сорбционных и транспортных свойств и расширение рабочих диапазонов температуры и влажности [2; 3; 178; 179].

Существует несколько методов получения гибридных мембран. Первый - формирование неорганических частиц *in situ* в матрице готовой мембраны [178; 180]. Для этого мембрану обрабатывают сначала раствором прекурсора, а затем вторым реагентом (осадителем, окислителем или восстановителем в зависимости от реакции получения допанта). Проводят один или несколько циклов обработки. Преимуществом такого метода является возможность получения частиц маленького размера, который ограничен размером сформированных пор. Прекурсор проникает в гидрофильную область мембраны и добавление второго реагента приводит к формированию частиц допанта в ограниченном пространстве, как в нанореакторе. Однако данный метод имеет много ограничений, в частности, он позволяет внедрить лишь некоторые типы допантов, которые достаточно легко получить, а также не позволяет внедрить большое количество допанта (обычно не более 3-5 мас.%). В некоторых случаях отмечается неоднородность распределения неорганического компонента: на поверхности мембраны и в приповерхностных слоях количество частиц и их размер больше, чем в объеме [181]. Кроме того, метод *in situ* достаточно затратный по времени, поскольку выдерживание в растворах прекурсора и реагента занимает от нескольких часов до нескольких суток, и требует большого количества реагентов. Аналогично в матрицу готовой мембраны можно внедрять некоторые типы растворимых соединений, например, гетерополикислоты (ГПК), за счет адсорбции из раствора. Стабильность полученного материала будет зависеть от силы взаимодействия между полимером и неорганическим компонентом. Допанты, полученные таким способом, со

временем со временем вымываются из мембраны в контакте с жидкой водой. Тем не менее возможна их стабилизация различными химическими методами.

Альтернативным методом получения гибридных ПФСП мембран является отливка из раствора полимера, содержащего расчетное количество допанта или прекурсора для его дальнейшего получения. Гомогенизацию проводят путем механического перемешивания или с помощью УЗ воздействия. В качестве допанта могут выступать любые соединения, а максимальное количество вводимых частиц ограничено возможностью гомогенизации раствора полимера и наночастиц допанта и механическими свойствами получаемых материалов.

В литературе также есть работы, в которых гибридные ПФСП мембраны получают другими способами, в частности, твердофазным способом путем формирования пленок методом горячего прессования из смеси порошка и допанта [182]. Этот способ позволяет получить материалы, свойства которых сопоставимы со свойствами коммерческих мембран для ТЭ. Он является достаточно энергозатратным и не вполне эффективным для получения мембран для ТЭ, однако он может быть использован для получения пленок сложной формы и строения, в частности, с градиентным распределением допанта по толщине или площади, образцы типа «сэндвич», пленки с профилированной поверхностью и т.д.

В качестве допантов используют различные соединения, отличающиеся геометрической формой (трехмерные – сферические наночастицы или одномерные – нанотрубки или волокна), степенью гидрофильности и протоноакцепторной способностью. В зависимости от способа модификации мембран и природы допанта, он может располагаться в гидрофильной области или гидрофобной матрице или частично в гидрофильной области.

Наиболее часто в качестве допантов для ПФСП мембран используют гидратированные оксиды металлов [3; 183–186]. Их преимуществами является высокая гидрофильность и способность удерживать воду. Гибридные ПФСП мембраны с гидратированными оксидами характеризуются повышенным влагосодержанием, особенно при низкой влажности, по сравнению с немодифицированными мембранами. Это в свою очередь позволяет повысить проводимость мембран и мощность МЭБ на их основе при низкой влажности. Наибольшее количество работ посвящено получению гибридных мембран, содержащих гидратированный оксид кремния, который за счет высокой гигроскопичности и отсутствия взаимодействия с функциональными группами обеспечивает достижение высокой проводимости [186; 187]. В некоторых случаях достигается снижение кроссовера метанола через такие гибридные мембраны [186].

Возможность функционализации поверхности гидратированных оксидов с целью придания ей специальных свойств (изменение протондонорной способности или степени гидрофильности) позволяет изменять свойства гибридных мембран. Основное распространение получила модификация поверхности кислотными группами (чаще всего -SO₃H или -PO₃H₂) [181; 188–192]. Увеличение концентрации протонов в матрице мембраны за счет внедрения допантов, обладающих протондонорными свойствами, приводит к дополнительному росту влагосодержания и протонной проводимости материалов по сравнению с аналогичными, содержащими оксиды с немодифицированной поверхностью. Кроме того, в ряду случаев, в том числе для гетерогенных мембран наблюдается увеличение селективности переноса катионов и избирательной селективности (Ca²⁺/Na⁺) в присутствии допантов с протондонорными группами на поверхности [193]. Введение в матрицу ПФСП мембран оксидов с функционализированной поверхностью, обладающей гидрофобными свойствами позволяет несмотря на снижение влагосодержания повысить протонную проводимость и плотность мощности МЭБ на их основе на 25% по сравнению с немодифицированной мембраной [194; 195].

Другой группой допантов, которые используют для модификации ПФСП мембран, являются протонпроводящие частицы - ГПК или нерастворимые кислые соли. Гибридный эффект достигается за счет увеличения концентрации носителей заряда и собственной протонной проводимости вводимых наночастиц. Введение кислых фосфатов циркония и титана в матрицу ПФСП мембран приводит к росту протонной проводимости и способности удержания воды при низкой влажности и высокой температуре [196–198]. Отмечается возможность увеличения протонной проводимости и диапазона рабочих температур. Удастся достичь увеличения мощности МЭБ на основе гибридных мембран, содержащих фосфат циркония, в 2 раза по сравнению с МЭБ на основе немодифицированной мембраны Nafion 115 при 130°C [196].

Среди неорганических соединений наиболее высокой проводимостью обладают ГПК [199], однако такие соединения высоко растворимы и при внедрении в матрицу ПФСП мембран будут легко вымываться в процессе предподготовки и эксплуатации. Решением этой проблемы может быть их стабилизация на поверхности гидратированного оксида кремния и/или перевод в нерастворимые кислые соли. Введение допантов, содержащих анионы ГПК в матрицу мембран Nafion® приводит к значимому увеличению их протонной проводимости, снижению кросовера топлива [178; 200–202]. Наиболее важным является возможность роста проводимости и эффективной работы мембран в МЭБ при низкой влажности. Селективность транспорта (отношение протонной проводимости к проницаемости топлива – метанола) гибридных мембран Nafion, содержащих

$C_{5x}H_{3-x}PW_{12}O_{40}$, в шесть раз выше, чем исходной Nafion, что обеспечивает увеличение мощности МЭБ [202].

В качестве допантов используются также и гидрофобные добавки, в частности, углеродные нанотрубки (УНТ). В основном их добавляют в ПФСП мембраны для улучшения механических свойств и уменьшения разницы в размерах набухшей и дегидратированной мембраны [203–206]. В качестве преимуществ гибридных мембран, содержащих УНТ, отмечают увеличение механической прочности, модуля Юнга и значительное снижение проницаемости по метанолу, однако протонная проводимость при модификации УНТ зачастую понижается, а при большом содержании УНТ возрастает и величина электронной проводимости, приводящая к потере мощности ТЭ. Для улучшения протонной проводимости в качестве допанта можно использовать УНТ, поверхность которых содержит различные протондонорные группы, в частности, карбоксильные или сульфогруппы [207–209]. Увеличение концентрации носителей заряда в матрице мембраны позволяет добиться увеличения их протонной проводимости и улучшения характеристик работы ТЭ на их основе. Кроме того, при модификации мембран гидрофобными УНТ велика вероятность того, что они будут локализованы в гидрофобной матрице, в то время как при использовании в качестве добавок УНТ, поверхность которых содержит группы, сходные с функциональными группами мембраны, можно ожидать, что они, по крайней мере, частично будут находиться в гидрофильной области. В зависимости от расположения добавки в матрице гибридной мембраны как механические, так и транспортные свойства и селективность материалов будут существенным образом отличаться.

В качестве допантов для получения гибридных ПФСП мембран также используются наночастицы металлов [210; 211]. При введении небольшого количества возможно увеличение протонной проводимости мембран несмотря на снижение влагосодержания [212]. Внедрение в матрицу ПФСП мембран полимеров, содержащих протоноакцепторные группы (полианилин (PANI), поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT)) влияет на их сорбционные и транспортные свойства. Модификация PANI позволяет повысить протонную проводимость и снизить скорость нежелательного транспорта (переноса анионов и газов) [213; 214]. Внедрение в матрицу мембран Nafion 117 полимера PEDOT приводит к росту протонной проводимости наряду со снижением газопроницаемости по сравнению с немодифицированной мембраной [215]. Это в свою очередь позволяет повысить мощность МЭБ на основе гибридной мембраны в 1.5 раза.

За счет введения в мембрану МФ-4СК органического компонента (тетраэтоксисилана, ТЭОСа) с последующей термообработкой возможно подавление электроосмотического переноса свободной воды [216; 217]. Эффективность электродиализного концентрирования

растворов электролитов в ионообменных мембранах с высоким влагосодержанием $n(\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}) > 15$ снижается, поскольку перенос растворителя происходит не только в составе гидратной оболочки ионов, но и за счет переноса в свободном виде. Модификация ПФСП мембран ТЕОСом приводит к уменьшению доли мезопор и приводит к доминированию переноса воды в составе гидратных оболочек ионов.

Большое количество процессов, в которых участвуют ионообменные мембраны, определяется ионным переносом через их поверхность. Нанесение на поверхность недорогих гетерогенных мембран тонкого слоя ПФСП позволяет существенно улучшить их проводимость и повысить эффективности в процессах электродиализа. Развитием данного подхода является введение допантов в приповерхностный слой. Присутствие гидратированных оксидов кремния и циркония, а также полианилина в слое ПФСП мембраны МФ-4СК, нанесенном на поверхность мембраны МК-40 приводит к увеличению ионной проводимости и росту диффузионной проницаемости [218; 219]. Присутствие тонкого слоя ПФСП на поверхности недорогой гетерогенной мембраны) позволяет повысить ее гидрофобность и сверхпредельную скорость массопереноса [220]. Причина этого заключается в возрастании электроконвекции. Скольжение воды по гидрофобной поверхности увеличивает тангенциальную скорость электроконвективного вихря [221]. Внедрение различных допантов, в частности, гидратированного оксида титана или УНТ, в слой ПФСП Nafion позволяет дополнительно повысить эффективность гетерогенных мембран в процессе электродиализа [222; 223].

Таким образом, создание гибридных материалов на основе ПФСП мембран влияет на их влагосодержание, протонную проводимость, диффузионную проницаемость, газопроницаемость и механические свойства. Варьирование способа модификации, природы и количества допанта позволяет получать материалы с различными свойствами. Использование такого подхода для направленного получения материалов с заданными свойствами требует систематического исследования влияния модификации на свойства и выявление причин изменения свойств.

1.3. Основные области применения ПФСП мембран

Изначально мембраны Nafion фирмой “Du Pont” были разработаны для использования в процессе получения хлора и щелочи при электролизе растворов хлорида натрия в качестве изолирующей перегородки и предотвращения обратной диффузии продуктов. До сих пор ПФСП мембраны используются в этих процессах за счет их высокой химической стабильности, которая обеспечивает долгий срок эксплуатации. ПФСП мембрана в данном случае предотвращает перенос ионов Cl^- и OH^- и смешение продуктов [224]. За счет своих уникальных транспортных свойств ПФСП мембраны нашли применение в различных приложениях, в частности при создании систем водоочистки, ТЭ, ОВПБ, сенсорных устройств и др.

Nafion® и аналогичные ПФСП мембраны используются в качестве твёрдого электролита в ТЭ (Рисунок 6) В качестве топлива используются водород и воздух. Ключевым компонентом ТЭ является мембранно-электродный блок (МЭБ), состоящий из электролита - полимерной протонообменной мембраны, с двух сторон от которого находится катализатор, нанесенный на газодиффузионные слои. Газодиффузионные слои контактируют с металлическими пластинами, обеспечивающими подвод газов (биполярные пластины). На катализаторе со стороны анода молекулярный водород диссоциирует на протоны и электроны. Электроны переносятся через внешнюю цепь, что обеспечивает электрический ток, а протоны переносятся через электролит к катоду. В результате реакции кислорода и протонов на катоде образуется вода и выделяется тепло. В качестве катализатора преимущественно используются композиции на основе металлов платиновой группы, что составляет немалую часть стоимости ТЭ [225]. Рабочая температура ТЭ на основе ПФСП мембран обычно составляет $<120^\circ\text{C}$ и лимитируется термической стабильностью и проводящими свойствами электролита. Помимо водорода в качестве топлива используют спирты, однако рабочая температура и мощность таких ТЭ ниже [72].

Полимерная мембрана в ТЭ выполняет следующие функции: переносит протоны от анода к катоду, блокирует перенос электронов и не допускает смешение топлива. В связи с этим она должна иметь следующие свойства: (i) высокую протонную проводимость (особенно при низкой влажности и высокой температуре), (ii) низкую газопроницаемость, (iii) низкую электронную проводимость, (iv) высокую химическую стабильность в агрессивных средах (в ходе работы ТЭ возможно образование высокоактивных пероксидных радикалов), (v) небольшую скорость переноса воды за счет диффузии и электроосмоса (чтобы не допустить «затопления» катода ТЭ и, как следствие, снижения

мощности), (vi) хорошую прочность как в сухом, так и в набухшем состоянии, и низкую степень набухания по объему (чтобы повысить стабильность МЭБ в циклах гидратации/дегидратации). С точки зрения коммерциализации мембрана должна иметь сравнительно небольшую стоимость и быть долговечной.

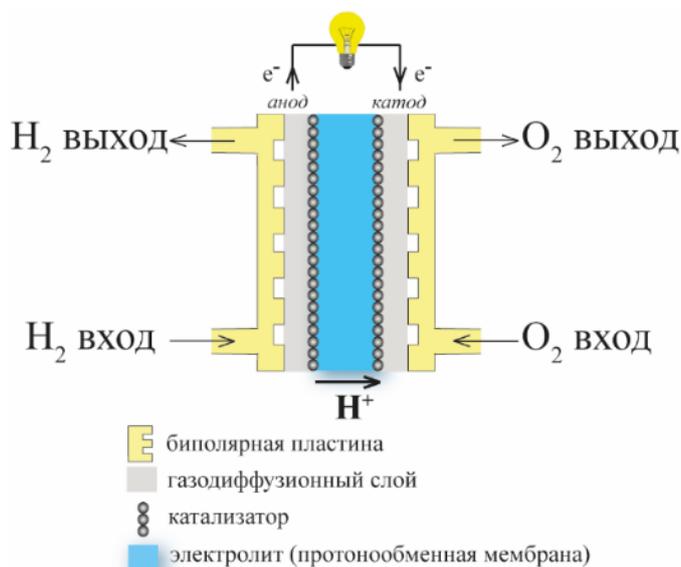


Рисунок 6 - Схема водородно-воздушного ТЭ с протонообменной мембраной

ОВПБ являются возобновляемым электрохимическим устройством для хранения энергии мощностью до 100 кВт. Их емкость определяется объемом резервуаров для хранения электролитов. ОВПБ состоит из двух емкостей, в которых хранится электролит (чаще всего окислительно-восстановительные пары $V(III) / V(II)$ (для катода) и $V(V) / V(IV)$ (для анода) в 2М растворе H_2SO_4) и зарядно-генерирующего блока, который в свою очередь включает в себя электроды и ионообменную мембрану для разделения катода и анода [226]. Для эффективной работы ОВПБ мембрана должна обеспечивать быстрый перенос протонов, ограничивать перенос ионов ванадия и обладать хорошей химической стабильностью в кислой и окислительной среде. Для оптимизации свойств ПФСП мембран в целях повышения эффективности их использования в ванадиевых ОВПБ проводят модификацию путем создания гибридных мембран с целью снижения кросовера ионов ванадия [227].

ПФСП мембраны используют для создания различных сенсоров, например, потенциометрических и амперометрических сенсоров для определения кислорода, водорода и воды [228–230]. Биосовместимость ПФСП мембран делает возможным изготовление сенсоров на их основе для *in-vivo* диагностики, в частности, для определения в крови глюкозы, оксида азота, гемоглобина, билирубина и др. [231–234]. Мембраны Nafion также применяют для создания оптических сенсоров для определения влажности [235]. В

этом случае подход основан на равновесной реакции протонирования-депротонирования оптически активного вещества. Широкие возможности использования ПФСП мембран в различных современных технологиях, имеющих высокую актуальность, сохраняют активный интерес к ним.

1.4. Выводы по обзору литературы и постановка задач исследования

Ионообменные полимерные мембраны широко используются в различных современных технологиях. Важной задачей является синтез материалов, отвечающих необходимым требованиям, в частности, высокой химической стабильностью, ионной проводимостью и селективностью. ПФСП мембраны имеют ряд преимуществ, что сохраняет интерес к ним на протяжении нескольких десятилетий.

Уникальное строение ПФСП мембран обеспечивает возможность их модификации с целью изменения транспортных или механических свойств. Модификация мембран может быть как направленной, так и происходить в ходе их эксплуатации. В последнем случае используется эффект памяти ПФСП – в результате механического воздействия или термической обработки при различной влажности свойства мембран значительно меняются. Зачастую это является негативным фактором, приводящим к ускорению деградации и ухудшению свойств. Кроме того, при сопоставлении результатов, полученных разными авторами, необходимо учитывать влияние предыстории ПФСП мембран, которое может давать существенный вклад в изменение свойств. Понимание взаимосвязи между предысторией ПФСП мембран, их свойствами и причинами их изменения может позволить с одной стороны проводить направленную модификацию обработкой ПФСП с целью оптимизации их свойств, а с другой – прогнозировать негативное воздействие в ходе их эксплуатации в различных процессах.

Одним из способов снижения сопротивления мембран является уменьшение их толщины. Такой подход, например, используется в ТЭ. Получение пленок толщиной <50 мкм возможно только отливкой из растворов или дисперсий ПФСП. Изменение природы растворителя или способа предварительной обработки раствора будет влиять на морфологию и свойства формируемых мембран. Интересным представляется изучение влияния предварительной УЗ обработки растворов ПФСП на свойства формируемых мембран, поскольку такая обработка используется при получении гибридных мембран и при гомогенизации каталитических чернил для МЭБ.

Широкие возможности по измерению свойств ПФСП материалов представляет создание гибридных мембран, содержащих неорганический компонент. Варьирование способа внедрения допанта, его размера и природы может позволить на основе небольшого количества полимеров получить материалы, отличающиеся свойствами. Наиболее часто используемыми допантами являются гидрофильные гидратированные оксиды. Предполагалось, что их внедрение способствует улучшению проводимости за счет повышения содержания воды в мембране при низкой влажности. Дополнительное

увеличение количества носителей заряда возможно путем внедрения неорганических кислот, кислых солей или допантов с функционализированной поверхностью, содержащей протондонорные группы. Интересным представляется также возможность внедрения допантов с гидрофобной или протоноакцепторной поверхностью. С точки зрения возможности практического применения мембран важным является не только стремление улучшить их проводимость за счет внедрения допанта, но также и сохранить или снизить нежелательный перенос (перенос молекул газов или анионов). Это особенно важно в ТЭ, поскольку нежелательный кроссовер топлива приводит не только к потере мощности, но и к ускорению химической деградации мембран.

В последние годы все большее количество работ направлено на выявление причин изменения свойств материалов с точки зрения особенностей микроструктуры гибридных мембран и взаимодействий между их компонентами. Эта тенденция связана как с развитием физико-химических и расчетных методов анализа, так и представлений о свойствах немодифицированных мембран Nafion®. Работы такого типа позволяют выявить взаимосвязи между составом, структурой и свойствами гибридных мембран и направленно получать материалы с необходимыми свойствами. Можно отметить, что в последнее десятилетие возросло количество работ, связанных с изучением механизмов деградации немодифицированных и гибридных мембран как индивидуально, так и в составе компонентов топливных элементов. Решение обозначенных выше проблем способствует развитию в области получения новых мембранных материалов, позволяя оптимизировать свойства и состав компонентов, увеличивать срок их службы, упрощать архитектуру устройств на их основе.

Систематизация сведений о влиянии модификации и определение ее воздействия на микроструктуру мембран является важной задачей. Поскольку влагосодержание, транспорт ионов и зачастую газов происходит через гидрофильную систему пор и каналов, то модификация будет преимущественно влиять на внутриводное пространство (размер, соединенность, распределение ионов). Интересным представляется сопоставление изменения транспортных свойств, объема пор и распределения ионов в них при обработке и внедрении допантов в ПФСП мембраны с использованием модели ограниченной эластичности стенок пор.

ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования

2.1. Используемые материалы

Мембраны: Nafion®212 (Sigma Aldrich, ЭМ 1100, толщина 50 мкм.), Nafion®117 (Sigma Aldrich, эквивалентная масса 1100, толщина 180 мкм) МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», ЭМ 1100, толщина 100-150 мкм), Aquivion E87-05S (Solway, ЭМ 879, толщина 50 мкм.), Aquivion E98-05S (Solway, ЭМ 965, толщина 50 мкм).

Растворы и дисперсии полимеров: водно-спиртовой раствора Nafion® (Sigma Aldrich, 5 мас.%, ЭМ=1100), водная дисперсия Nafion® в протонной форме (DuPont, 10 мас.%, ЭМ=1100), раствор МФ-4СК в протонной форме в изопропиловом спирте (ОАО «Пластполимер», 7-10 мас.%, ЭМ=1100), раствор МФ-4СК в литиевой форме в ДМФА (ОАО «Пластполимер», 8-10 мас.%, ЭМ=1100).

Реагенты: азотная кислота HNO_3 (Химмед, HNO_3 , ОСЧ, >70%), серная кислота H_2SO_4 (Сигма Тек, H_2SO_4 >93.5%), соляная кислота HCl (Химмед, HCl 35-38%), перекись водорода (ХЧ, ОАО «Химмед»), хлорид натрия (ОСЧ, ОАО «Химмед»), ацетон (Химмед, ЧДА, >99.75%), метанол (Масгон), пара-толуолсульфоновая кислота ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 97.5%, Acros), D-глюкоза (гидратная форма Merck, Ph Eur), тетраэтоксисилан (ТЕОС) ($\geq 98\%$, Fluka), 3-аминопропилтриметоксисилан (97%, Alfa Aesar), 3-(2-имидазолин-1-ил)пропилтриэтоксисилан ($\geq 98.0\%$, Fluka), 1H,1H,2H,2H-перфтордецилтриэтоксисилан (Alfa Aesar), нитрат церия III ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar), гексанитратоцерат аммония ($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, Alfa Aesar), тетрахлорид титана (TiCl_4 , Merck, $\geq 99\%$), фосфорно-вольфрамовая ГПК ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, Merck), фосфорно-молибденовая ГПК ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar), кремний-вольфрамовая ГПК ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), кремний-молибденовая ГПК ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), карбонат калия K_2CO_3 (Химмед, ХЧ) нитрат рубидия (RbNO_3 , Aldrich, 99%), карбонат цезия (Cs_2CO_3 , Aldrich, 99.9%), УНТ Таунит S12 (ООО «НаноТехЦентр»), аммиак водный (ОАО «Химмед», ОСЧ), перекись водорода (ХЧ, ОАО «Химмед»).

В работе использовали деионизованную воду (сопротивление 18.2 МОм).

2.2. Получение допантов для гибридных мембран

Получение гидратированного оксида титана

Гидратированный оксид титана получали осаждением из 2 М водного раствора $TiCl_4$ 0.1 М раствором гидроксида аммония. Раствор осадителя добавляли по каплям при постоянном перемешивании до значений $pH=6$ и 9. Образовавшийся белый осадок тщательно промывали, декантировали и подвергали термообработке при $300^\circ C$ в течение 30 минут. Таким образом были получены образцы $TiO_2 \cdot H_2O$ ($pH6$) и $TiO_2 \cdot 3.7H_2O$ ($pH9$), которые по данным РФА являются кристаллическими и имеют гексагональную модификацию. Удельная площадь поверхности образца TiO_2 ($pH6$) значительно выше ($S_{уд}=340 \text{ м}^2/\text{г}$), чем TiO_2 ($pH9$).

Получение гидратированного оксида кремния с функционализированной поверхностью

Гидратированный оксид кремния получали осаждением из раствора ТЕОСа в изопропиловом спирте (соотношение 1 к 4) путем добавления по каплям водного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Для получения оксида с функционализированной поверхностью проводили осаждение смеси ТЕОС с прекурсором для получения модифицирующей группы (1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецилтриэтоксисилан, 3-аминопропилтриметоксисилан, 3-(2-имидазолин-1-ил)пропилтриэтоксисилан) из расчета 5, 10 и 15 мольн.% содержания модифицирующей группы от количества SiO_2 . Полученные осадки промывали большим количеством воды, центрифугировали и высушивали при $100^\circ C$.

Получение кислых солей ГПК

Для получения средних солей к 0.1 М водным растворам фосфорно-вольфрамовой ($H_3PW_{12}O_{40}$), кремний-вольфрамовой ($H_4SiW_{12}O_{40}$), фосфорно-молибденовой ($H_3PMo_{12}O_{40}$) и кремний-молибденовой ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) ГПК постепенно добавляли избыток 0.05 М растворов карбоната цезия и 0.1 М раствора нитрата рубидия. Образовавшиеся осадки промывали дистиллированной водой, центрифугировали и декантировали. Для получения кислых солей осадок обрабатывали разбавленным раствором HNO_3 , промывали водой и сушили на воздухе при $110^\circ C$. В результате были получены гидратированные кислые соли ГПК следующих составов: $Rb_xH_{3-x}PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, $Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, $Cs_xH_{4-x}SiMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$.

Очистка и функционализация поверхности УНТ

В работе были использованы УНТ Таунит S12 (производство ООО «НаноТехЦентр», Тамбов, Россия, внешний диаметр 20-40 нм, внутренний диаметр 5-10 нм, длина до 10 мкм, получены каталитическим разложением из паровой фазы (CVD-пиролиз) углеводородов на Ni/Mg катализаторе). Очистку УНТ от остатков катализатора, используемого при синтезе, проводили следующим образом: суспензию УНТ в 30 мас.% HNO₃ в соотношении по массе 1:8 выдерживали в течение 1 часа при 90°C при постоянном перемешивании. После этого УНТ промывали большим количеством воды до нейтрального pH и сушили на воздухе при 90°C в течение суток. Полученный образец обозначали **УНТ**.

Сульфирование УНТ проводили в гидротермальных условиях в присутствии пара-толуолсульфоновой кислоты и D-глюкозы (на 0.2 г УНТ по 0.25 г пара-толуолсульфоновой кислоты и D-глюкозы и 20 мл воды) при температуре 180°C в течение суток в соответствии с методикой, описанной в [236]. Полученную смесь центрифугировали и многократно промывали деионизованной водой до нейтрального pH, после чего дополнительно промыли этанолом, сушили при 110°C в течение 12 ч. Полученный образец обозначали **УНТ-SO₃H**.

Для получения УНТ с протоноакцепторными аминсодержащими группами на поверхности предварительно получали УНТ с карбоксильными группами (УНТ-COОН) обработкой 6М раствором азотной кислоты. К 1 мас.% водной дисперсии УНТ-COОН добавляли 5 мас.% раствор 3-аминопропилтриметоксисилана в ацетоне в соотношении 3-аминопропилтриметоксисилан / УНТ-COОН 1 к 10. Полученный состав выдерживали при постоянном перемешивании 30 минут при 80°C, промывали водой и сушили. Таким образом был получен образец **УНТ-NH₂**, на поверхности которого привиты группы C(O)-O-Si(OR)₂-(CH₂)₃-NH₂.

2.3. Получение дисперсий, отливка пленок и физико-химическая обработка мембран

Кондиционирование мембран и перевод в ионную форму

Предварительно все коммерческие мембраны кондиционировали для перевода в протонную форму, гидратации и очистки. Пленки кипятили в 3%-ном растворе перекиси водорода в течение 1 часа, после чего последовательно выдерживали в 7М растворе азотной кислоты при комнатной температуре в течение 30 минут, в 1 М растворе соляной кислоты при 80°C в течение 1 часа и в воде при 90°C в течение 1 часа. После модификации мембран методом *in situ* их кондиционировали путем последовательного выдерживания в 1 М растворе соляной кислоты и в воде при комнатной температуре по одному часу. Все мембраны, полученные методом отливки, кондиционировали путем выдерживания в 1 М растворе соляной кислоты при 80°C в течение 1 часа и в воде при 90°C в течение 1 часа.

Для перевода мембран в ионную форму их выдерживали в течение 72 часов в 2М растворах хлоридов. После этого пленки тщательно промывали деионизованной водой до исчезновения реакции на ионы Cl⁻.

Получение дисперсий

Дисперсии Nafion в ДМФА и N,N-ДМА получали растворением пленки Nafion® 212 в натриевой форме. Для этого образец мембраны Nafion® 212 после кондиционирования и перевода в натриевую форму сушили в вакууме при 50°C в течение 24 часов и в измельченном виде помещали в круглодонную колбу с диспергирующей жидкостью из расчета получения 5 мас.% дисперсии. Колбу выдерживали на водяной бане при постоянном перемешивании (80°C, 6 часов).

УЗ обработка растворов и дисперсий

Для УЗ обработки растворов и дисперсий ПФСП использовали погружной диспергатор VSX130 (Sonic Vibra cell, частота 20 кГц) с зондом диаметром 3 мм и УЗ ванну RK-100 (Bandelin electronic, частота - 35 кГц), которая была заполнена водой.

Для обработки в УЗ ванне жидкость помещали в стеклянную герметично закрывающуюся емкость и погружали в ванну таким образом, чтобы уровни жидкости в емкости и воды в ванне были одинаковыми, а расстояние от дна УЗ ванны до дна емкости было 3-5 мм. В процессе обработки контролировали температуру обрабатываемой жидкости и не допускали ее нагревания выше 50°C. Время УЗ обработки варьировали от 10 минут до 24 часов.

При УЗ обработке с помощью погружного зонда раствор полимера помещали в стеклянную емкость диаметром 1.5 см и погружали зонд таким образом, чтобы он был равноудален от стенок и находился на 2-3 мм выше дна емкости. Емкость погружали в ледяную ванну, чтобы не допустить нагревания раствора полимера и повысить интенсивность УЗ воздействия. При длительной обработке периодически добавляли лед (температура жидкости во время обработки составляла $18 \pm 1^\circ\text{C}$). Для оценки влияния продолжительности и мощности УЗ воздействия варьировали амплитуду (от 30 до 90%) и время (от 1 до 60 минут).

Интенсивность УЗ обработки оценивали по методике, описанной в [176], калориметрическим методом. Стеклянную емкость с известным объемом воды помещали в УЗ ванну или опускали в нее погружной зонд. При УЗ воздействии контролировали изменение температуры каждые 5 с в течение 5 мин. Величину мощности рассчитывали по формуле:

$$P_{\text{УЗ}} = m \cdot C_p \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=0}, \quad \text{Формула 1}$$

где $P_{\text{УЗ}}$ – акустическая мощность (Вт), m – масса воды (г), C_p – удельная теплоемкость воды (4.184 Дж/(г·К)), $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=0}$ – определяли из зависимости температуры от времени.

Мощность варьируется от 2.7 до 9.4 Вт (Таблица 1).

Таблица 1 – Значения мощности УЗ воздействия ($P_{\text{УЗ}}$, Вт) при обработке в УЗ ванне и с помощью погружного зонда при различной амплитуде

Амплитуда, %	$P_{\text{УЗ}}$, Вт
<i>УЗ ванна</i>	
-	4.0 ± 0.1
<i>Погружной зонд</i>	
30	2.7 ± 0.1
50	5.2 ± 0.2
70	7.0 ± 0.2
90	9.4 ± 0.3

При УЗ обработке сред, содержащих молекулы воды, возможен их сонолиз с образованием радикалов водорода ($\text{H}\cdot$), гидроксильных радикалов ($\text{OH}\cdot$) и перекиси водорода (H_2O_2). Для доказательства и количественной оценки формирования $\text{OH}\cdot$ радикалов при УЗ обработке использовали метод дозиметрии по Вэйслеру [237]. Водный раствор KI (0.1 М) обрабатывали УЗ в течение различных промежутков времени (0-60

минут). Образующиеся при этом гидроксильные радикалы и молекулы H_2O_2 взаимодействуют с ионами I^- и образуют молекулы йода. В результате взаимодействия последних с избытком I^- образуются ионы I_3^- . С помощью УФ-спектроскопии на спектрофотометре PE-5300VI (Экрос) контролировали их концентрацию в растворах (длина волны 355 нм, коэффициент молярной экстинкции $\varepsilon_{\text{I}_3^-} = 26303 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$). Использовали кварцевые кюветы с длиной волны 1 см. Величину УЗ эффективности (SE , мкмоль/кДж) рассчитывали по формуле:

$$SE = \frac{C_{\text{I}_3^-} \cdot V}{P_{\text{УЗ}} \cdot t \cdot 10^{-3}}, \quad \text{Формула 2}$$

где $C_{\text{I}_3^-}$ - концентрация ионов I_3^- (мкмоль/л), V – объем 0.1 М раствора KI (0.025 л), $P_{\text{УЗ}}$ – мощность УЗ воздействия (Таблица 1), t – время (с). УЗ эффективность после 10 и 60 минут УЗ обработки с помощью погружного зонда с амплитудой 50% составила 0.029 и 0.025 мкмоль/кДж, соответственно.

Отливка мембран

Для формирования пленок из растворов или дисперсий ПФСП необходимый объем выливали на поверхность чашек Петри (пластиковых или стеклянных в случае водно-спиртовых растворов и водной дисперсии и стеклянных в случае дисперсии в ДМФА и N,N -ДМА) или стеклянных подложек, помещали на ровную поверхность и сушили. При получении пленок из водной дисперсии или водно-спиртового раствора сушку проводили в следующем режиме: на воздухе при 45°C 12 часов, затем последовательно при 60, 70, 80, 85°C по 1 часу и в вакуумном шкафу при 80°C 4 часа. При получении мембран из дисперсий в ДМФА и N,N -ДМА сушку проводили на воздухе при 60°C 2 часа, при 80°C – 12 часов, затем в вакуумном шкафу при 110°C 4 часа.

Полученные пленки аккуратно снимали с поверхности чашек Петри или стеклянных подложек и подвергали горячему прессованию под давлением 5 МПа при температуре 110°C в течение 3 мин для обеспечения лучшей прочности.

Физико-химическая обработка мембран

Исследовали влияние механической, термической и гидротермальной обработки на примере ПФСП мембран МФ-4СК, полученных методом экструзии (ИОЕ=1 мг-экв/г, ЭМ=1100) в K^+ -форме, на их свойства. Проводили обработку мембран в K^+ -форме, чтобы повысить механическую и термическую устойчивость мембран. Варьировали условия предподготовки и обработки мембран (температура, относительная влажность, давление). Обработку мембран проводили как в гидратированном (МФ-4СК-Г), так и в сухом

(МФ-4СК-С) состоянии. Во втором случае образцы предварительно выдерживали в вакууме в течение 72 часов при комнатной температуре. Термическую обработку образцов, находящихся в сухом состоянии, проводили при 80 без дополнительного увлажнения. Также проводили обработку образцов, находящихся в гидратированном состоянии при 90°C и различной относительной влажности (RH=60 и 95%) в течение 24 часов. Для задания необходимой влажности и температуры использовали климатическую камеру Binder MKF115. Гидротермальную обработку мембран в гидратированном состоянии проводили в контакте с водой в реакторе для гидротермального синтеза при температурах $t_{ГО}=100-140^{\circ}\text{C}$.

Механическую обработку проводили путем деформации мембран с помощью универсальной разрывной машины Tinius Olsen H5KT с датчиком силы на 100Н при температуре $t=27\pm 2^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности $\text{RH}=20\pm 2\%$ со скоростью деформации 5 мм/мин. Для того, чтобы мембраны можно было деформировать при более высоких нагрузках, их подвергали обработке в сухом состоянии. Использовали прямоугольные образцы длиной 100 мм и шириной 10 мм, базовая длина составляла 60 мм. На основании предварительных экспериментов, в которых мембраны МФ-4СК-С в K^+ -форме деформировали вплоть до разрыва (Рисунок 7), была выбрана деформация 80% (напряжение 25 ± 0.5 МПа), поскольку при достаточно большой нагрузке образцы уже находятся в области необратимых деформаций, но сравнительно далеки от разрушения. Также исследовали образцы, подверженные механической деформации, с последующей обработкой в воздушно сухом состоянии в течение 24 часов при температуре 80°C, при относительной влажности $\text{RH}=95\%$ и температуре $t=90^{\circ}\text{C}$, а также в контакте с водой в гидротермальных условиях ($t_{ГО}=140^{\circ}\text{C}$).

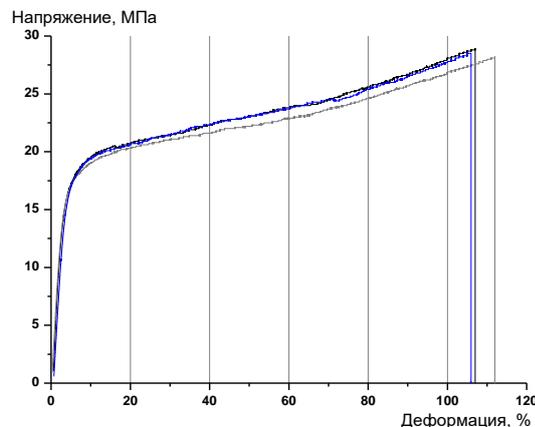


Рисунок 7 - Пример кривых напряжение-деформация для мембраны МФ-4СК-С в K^+ -форме

После обработки все образцы кондиционировали путем выдерживания в деионизованной воде при комнатной температуре в течение не менее 72 часов, после этого их хранили в деионизованной воде.

Таким образом, в работе сопоставлено влияние механической и термической обработки при различной влажности ПФСП мембран, а также УЗ воздействия растворов полимеров на свойства материалов.

2.4. Получение гибридных мембран

Модификацию мембран проводили двумя методами: (i) путем внедрения допанта в матрицу готовой мембраны (метод *in situ*) и (ii) путем формирования пленки из раствора полимера в присутствии частиц допанта или прекурсора для их дальнейшего получения (метод отливки).

2.4.1. Модификация мембран методом *in situ*

Для модификации мембран методом *in situ* использовали готовые пленки. Их выдерживали в растворе прекурсора, а затем помещали в раствор осадителя. После модификации все мембраны кондиционировали для перевода в протонную форму и очистки, хранили в деионизованной воде.

Введение гидратированных оксидов кремния, циркония и титана

Для получения гибридных мембран пленку Nafion 212 в гидратированном состоянии помещали в растворы прекурсоров (1М водные растворы TiOCl_2 и ZrOCl_2 , раствор ТЭОС в этаноле [$V_{\text{ТЭОС}}/V_{\text{EtOH}}=0.25$]), выдерживали при постоянном перемешивании в течение заданного времени (24 ч при получении TiO_2 и 3 ч при получении SiO_2 и ZrO_2), затем промывали небольшим количеством воды и выдерживали в 1М растворе аммиака при комнатной температуре при постоянном перемешивании в течение 30 минут.

Введение гидратированного оксида церия

Модификацию мембран МФ-4СК проводили путем синтеза наночастиц CeO_2 в матрице готовой мембраны МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», толщина 50-60 мкм). Для модификации мембрану в гидратированном состоянии предварительно выдерживали в 0.1М растворе прекурсора ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) или $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (Alfa Aesar)) при постоянном перемешивании в течение 1 часа или 24 часов. Для перевода сорбированных ионов церия в оксид мембрану помещали в разбавленный раствор аммиака и выдерживали в течение 30 минут при перемешивании.

Введение ГПК и их кислых солей

Для дополнительной стабилизации ГПК в матрице мембран использовали два подхода: сорбцию ГПК на поверхности гидратированного оксида кремния и перевод в нерастворимую кислую соль. На первом этапе вводили гидратированный оксид кремния по методике, описанной выше. Полученный образец Nafion+ SiO_2 обрабатывали при комнатной температуре 10%-ным раствором соляной кислоты для перевода в протонную

форму с последующей промывкой деионизованной водой. Затем его обрабатывали при комнатной температуре при постоянном перемешивании в течение 3 часов 0.05 М раствором $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, промывали небольшим количеством деионизованной воды для удаления ГПК с поверхности и помещали в раствор соответствующей соли (0.05 М K_2CO_3 , 0.1 М RbNO_3 , 0.05 М Cs_2CO_3) на 3 часа при комнатной температуре при постоянном перемешивании. Полученную пленку промывали водой и снова выдерживали в 10%-ном растворе соляной кислоты с последующей промывкой деионизованной водой.

Получение мембран для ПД-сенсоров с градиентным распределением по длине образца

Для создания ПД-сенсоров были получены мембраны с градиентным распределением допанта по длине образца. Для этого полоску мембраны длиной 8 см и шириной 2 см выдерживали в растворе прекурсора так, чтобы один конец длиной 4 см был погружен в него, а второй находился на воздухе. После этого образец целиком помещали в раствор второго реагента для получения допанта.

2.4.2. Получение гибридных мембран методом отливки

Отливку гибридных мембран проводили аналогично тому, как описано выше (см. раздел 2.2). Раствор полимера смешивали с расчетным количеством готовых наночастиц допанта или прекурсора для их дальнейшего получения. Полученную смесь гомогенизировали путем перемешивания на магнитной мешалке или посредством УЗ обработки и отливали пленки. При получении мембран с прекурсором для получения частиц после прессования пленок их обрабатывали в растворе осадителя для формирования наночастиц допанта.

Получение гибридных мембран Nafion+SiO₂ методом отливки

Методом отливки из раствора МФ-4СК (5 мас.% раствор в изопропиловом спирте, полимер в H^+ -форме) в присутствии расчетного количества ТЭОС были получены мембраны с содержанием SiO_2 1.5-10 мас.%. После отделения пленки от поверхности чашки Петри и прессования, проводили обработку 10%-ным раствором аммиака в течение 30 мин при комнатной температуре для осаждения гидратированного оксида кремния в матрице мембран.

Получение гибридных мембран методом отливки в присутствии готовых наночастиц гидратированного оксида кремния с использованием УЗ обработки для гомогенизации

Раствор Nafion® объемом 20 мл смешивали с навеской гидратированного оксида кремния из расчета получения 1 и 3 мас.% допанта. Полученную смесь подвергали УЗ обработке с помощью диспергатора Sonics Vibra cell VSX130 (частота 20 кГц) с амплитудой 35% погружным зондом диаметром 6 мм (мощность 5.2 ± 0.2 Вт) в ледяной рубашке (температура раствора во время обработки составляла 18 ± 1 °C). Время обработки составило 10 и 60 минут. Из полученной смеси отливали пленки.

Получение гибридных мембран Nafion+TiO₂ методом отливки

Методом отливки из раствора Nafion® (5 мас.% в смеси низших алифатических спиртов) в присутствии расчетного количества TiCl₄ (образцы обозначены **Nafion+TiO₂-ПП**) или предварительно полученного гидратированного оксида, осажденного при pH=6 (**Nafion+TiO₂ pH6**) и pH=9 (**Nafion+TiO₂ pH9**) были получены мембраны с содержанием TiO₂ 1.5-7 мас.%. Раствор полимер и прекурсор или частицы допанта гомогенизировали путем перемешивания на магнитной мешалке при 1000 об./мин в течение 30 мин. В образцах Nafion+TiO₂-ПП на конечной стадии проводили обработку 10%-ным раствором аммиака в течение 30 мин при комнатной температуре для осаждения гидратированного оксида титана в матрице мембран.

Получение гибридных мембран МФ-4СК+CeO₂ методом отливки

Мембраны получали методом отливки с прекурсором для формирования частиц допанта. Навеску нитрата церия III смешивали с раствором МФ-4СК в ДМФА (Li⁺-форма, 10 мас.%) и гомогенизировали при комнатной температуре перемешиванием на магнитной мешалке (100 об./мин, 30 мин). Для формирования частиц допанта полученную пленку после прессования выдерживали в 10 мас.% растворе аммиака в течение 30 мин. Концентрация CeO₂ в полученных образцах составила 0, 1.3, 2.5, 4.2, 5.5 мас.%. Получение мембран с более высокой концентрацией допанта невозможно из-за сложности их снятия с поверхности чашек Петри.

Получение гибридных мембран с кислотными солями ГПК методом отливки в присутствии готовых наночастиц

Водно-спиртовой раствор Nafion® (Sigma Aldrich, 5 мас.%, ЭМ=1100) смешивали с навеской соли Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, Rb_xH_{4-x}SiW₁₂O₄₀ или Cs_xH_{4-x}SiW₁₂O₄₀ из расчета, чтобы

содержание допанта в полученной мембране составляло 1.5-10 мас.%. Допанты были предварительно получены осаждением из растворов ГПК (см. разд. 2.2). Полученную смесь перемешивали в течение 1 часа (1400 об./мин) для гомогенизации и отливали пленки.

Получение гибридных мембран с градиентным распределением кислых солей ГПК методом послойной отливки

При получении мембран методом послойной отливки сначала на поверхность выливали заданное количество раствора полимера без допанта, выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов для частичного удаления растворителя. Для формирования второго слоя на поверхность первого выливали гомогенизированный раствор, содержащий 3 мас.% кислых солей ГПК ($C_{S_x}H_{3-x}PW_{12}O_{40}$, $Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ или $C_{S_x}H_{4-x}SiW_{12}O_{40}$). Затем образцы сушили и снимали с поверхности чашек Петри обычным способом. Были получены мембраны с толщиной модифицированного слоя от 20 до 65% от всей толщины образца.

Получение гибридных мембран, содержащих УНТ, методом отливки

Методом отливки были получены гибридные мембраны МФ-4СК с различным содержанием УНТ (от 0 до 3 мас.%). Навеску допанта смешивали с раствором МФ-4СК в ДМФА (Li^+ -форма, 10 мас.%) в заданном соотношении и диспергировали с помощью УЗ ванны Bandelin Sonorex (частота 35 кГц) в течение 2 часов. Полученную однородную взвесь выливали на стеклянную чашку Петри и удаляли растворитель. Немодифицированную мембрану МФ-4СК получали в аналогичных условиях, и раствор полимера также подвергали УЗ обработке. После сушки пленки аккуратно снимали с поверхности чашки Петри и подвергали горячему прессованию под давлением 5 МПа при температуре 110°C в течение 3 мин. для улучшения механических свойств. Были получены образцы, обозначенные как МФ-4СК, МФ-4СК-УНТ-х, МФ-4СК-УНТ-SO₃H-х, МФ-4СК-УНТ-NH₂-х, где х = 0.5, 1, 1.5, 3 мас.%.

Получение гибридных мембран для ПД-сенсоров с градиентным распределением допанта по длине образца методом отливки

Синтез мембран для ПД-сенсоров проводили аналогично объемно-модифицированным гибридным мембранам, полученным методом отливки. Для получения образцов с градиентным распределением допанта в прямоугольную стеклянную ячейку (4 см*10 см) одновременно выливали с одной стороны раствор полимера без прекурсора или допанта (немодифицированная сторона), а с другой – раствор полимера, содержащий прекурсор или допант (модифицированная сторона).

2.5. Методы исследования

Для определения удельной площади поверхности порошков методом БЭТ использовали приборы Сорбтометр-М и Micrometrix ASAP 2020. Для стандартизации образцы дегазировали при 200°C в течение 30 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2000 на излучении $\text{CuK}\alpha$. Данные РФА обрабатывали с использованием программного обеспечения Rigaku Application Data Processing и сопоставляли с базой данных PDF2.

Плотность жидкостей, растворов и дисперсий определяли с помощью ареометров или портативного плотномера Densito (Mettler toledo) при температуре $25\pm 0.1^\circ\text{C}$. Вязкость растворов и дисперсий полимера определяли с помощью вискозиметра вибрационного SV-1A (A&D, Япония) при температуре $25\pm 0.2^\circ\text{C}$. Величину динамической вязкости (η , мПа·с) рассчитывали отношение полученного значения вязкости к плотности жидкости. Для калибровки вискозиметра использовали стандарты вязкости 5 сП и 10 сП (Brookfield, США). Вязкость рассчитывали, как среднее значение из не менее чем трех экспериментов.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах JEOL JSM 6380LA (Jeol), Carl Zeiss NVision 40 (Carl Zeiss) и TITAN Themis 60-300 Cubed (ThermoFisher Scientific) при ускоряющем напряжении 1 кВ с приставкой для энергодисперсионного анализа была исследована микроструктура образцов и проведен рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Перед экспериментом мембраны подвергали криодеструкции обработкой жидким азотом для характеристики скола образца.

Анализ микроструктуры образцов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке JEM-1011 фирмы Jeol при ускоряющем напряжении 100 кВ. Предварительно мембраны образцы диспергировали в метаноле с помощью УЗ. Полученную смесь наносили на специальную медную сетку.

ИК-спектры порошков и мембран в сухом состоянии регистрировали на ИК-спектрометре Nicolet iS5 с преобразованием Фурье с приставкой НПВО (кристалл алмаза).

^1H и ^{19}F спектры ЯМР гидратированного оксида кремния с функционализированной поверхностью снимали с помощью спектрометра Bruker MSL-300. ЯМР растворов Nafion проводили с помощью спектрометра Bruker Avance III WB (магнитное поле – 9.4 Т, датчик MAS 3.2 мм). ^{19}F ЯМР спектр (376 МГц) снимали со скоростью вращения 18 кГц с импульсом $3.8 \text{ мкс} \cdot \pi/2$. ^{29}Si ЯМР спектр (80 МГц) снимали со скоростью вращения 5 кГц с импульсом $2 \text{ мкс} \cdot \pi/2$ и задержкой между импульсами в 30 с.

Содержание допанта в гибридных мембранах, полученных методом *in situ*, определяли гравиметрически. Мембрану в H^+ -форме высушивали в вакууме при 50°C в

течение 24 часов, измельчали, помещали в платиновые тигли и взвешивали с помощью термовесов Netzsch-TG 209 F1. Затем образец отжигали при 600°C в течение 60 минут. По массе остатка, определенной с помощью термовесов, рассчитывали содержание допанта в мембране. Для некоторых образцов навеску остатка растворяли в 25 мас.% растворе NaOH и проводили элементный анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с помощью спектрометра IRIS Advantage (“Thermo Jarrell Ash”). По концентрации атомов в растворе определяли содержание введенных в мембрану допантов.

Калориметрические исследования мембран проводили на установке METTLER TA4000 (Швейцария) в интервале температур 30-200°C со скоростью 5°C/мин в атмосфере аргона марки 4.5 в алюминиевых тиглях с крышкой. Предварительно мембраны выдерживали в течение суток в вакууме при комнатной температуре для дегидратации, измельчали и взвешивали на весах «Mettler AT261 DeltaRange®» с точностью до 0.01 мг. Погрешность определения температуры в исследованном интервале составляла $\pm 1.5^\circ\text{C}$ по данным измерений температуры плавления Biphenyl 99.5%, In 99.999% и Sn 99.99%.

Механические свойства мембран исследовали с помощью разрывной машины Tinius Olsen H5KT с датчиком силы на 100Н при температуре $t=25\pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $\text{RH}=20\pm 2\%$. Скорость растяжения составляла 5 мм/мин. Использовали прямоугольные образцы длиной 60-70 мм (базовая длина – 35-45 мм) и шириной 5-7 мм. Для каждой мембраны проводили не менее 5 экспериментов. Толщину и ширину определяли непосредственно перед экспериментом как среднее значение в 5 точках вдоль всей длины (с помощью микрометра Mitutoyo, точность определения 0.001 мм). Модуль Юнга определяли по наклону зависимости напряжение-деформация в области упругих деформаций. Погрешность измерения для каждой серии образцов оценивали по распределению Стьюдента.

ДМА проводили с помощью прибора TA Instruments DMA Q800 с использованием зажимов для растяжения пленки. Термомеханический анализ проводили на прямоугольных образцах размером длиной 20 мм и шириной 2 мм, подвергая их осциллирующему синусоидальному растяжению с частотой деформации 1 Гц (преднагрузка 0.05 Н). Измерения проводили в диапазоне температур 30-200°C со скоростью нагрева 3°C/мин.

Для определения ионообменной емкости (ИОЕ, мг-экв/г) навеску мембраны в сухом или гидратированном состоянии массой ~ 0.3 г выдерживали в 50 мл 0.1 М раствора NaCl (V_{NaCl} , л) в течение 12 часов при постоянном перемешивании. Затем раствор соли титровали 0.05 М раствором NaOH. ИОЕ рассчитывали на массу сухого или гидратированного катионита. Для гибридных мембран рассчитывали значение $\text{ИОЕ}_{\text{отнес.}}$:

$$\text{ИОЕ}_{\text{отнес.}} = \frac{\text{ИОЕ}}{W_{\text{полимера}}}, \quad \text{Формула 3}$$

где ИОЕ – ионообменная емкость гибридной мембраны (мг-экв/г), $W_{\text{полимера}}$ – массовая доля полимера от общей массы гибридной мембраны.

Термический анализ образцов проводили с использованием термовесов Netzsch-TG 209 F1 в платиновых тиглях в атмосфере аргона. Состав выделяющихся газов идентифицировали с помощью масс-спектрометра Netzsch Aeolos QMS 403 C. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. Влагосодержание мембран определяли по разнице масс до термообработки и после выдерживания при 150°C, отнесенной к массе образца до термообработки. Исследовали влагосодержание мембран, выдержанных в контакте с водой (излишки воды перед экспериментом удаляли с поверхности, промокнув фильтровальной бумагой), и предварительно уравновешенных при различной относительной влажности. Количество молекул воды в пересчете на одну сульфогруппу ($\lambda(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3\text{H})$) рассчитывали по формуле:

$$\lambda = \frac{W}{18 \cdot \text{ИОЕ}} 10^3, \quad \text{Формула 4}$$

где W – массовая доля воды в мембране (выраженная в долях), 18 – молекулярная масса воды (г/моль), ИОЕ – ионообменная емкость (мг-экв/г).). В то же время, даже после выдерживания ПФСП мембран в протонной форме в вакууме или при температуре 150°C они сохраняют ~1-2 молекулы воды на каждую $-\text{SO}_3\text{H}$ -группу. Потеря этой воды происходит вместе с разложением функциональных групп, поэтому практически во всех экспериментальных данных в значениях λ не учитывают эту остаточную воду [2].

Ионную и электронную проводимость мембран определяли в зависимости от температуры и относительной влажности. Для задания необходимой влажности и температуры использовали климатическую камеру постоянных условий Binder MKF115 (точность задания влажности $\pm 2.5\%$). Измерения проводили с помощью моста переменного тока Elns E-1500 (в диапазоне частот 10 Гц – 2 МГц) на симметричных ячейках электрод/мембрана/электрод с активной площадью поверхности 0.8-1 см². В качестве электродов использовали графитовую бумагу. Величину электронной проводимости в мембранах, содержащих УНТ, находили из сопротивления на постоянном токе. Электронная проводимость всех образцов оказалась пренебрежимо малой (менее 1 % от общей проводимости). Величину ионной проводимости (Ом⁻¹см⁻¹) рассчитывали из сопротивления, найденного из годографа импеданса как точку пересечения с осью активных сопротивлений. Погрешность в определении величины удельной проводимости составляла менее 10%. Для исследования ионной проводимости солей ГПК порошки

прессовали в таблетки цилиндрической формы диаметром 6 мм и толщиной около 1.5 мм. На их поверхность наносили в качестве электродов мелкодисперсное серебро.

Для определения диффузионной проницаемости и коэффициентов взаимной диффузии использовали ячейку, состоящую из двух камер, разделенных мембраной (эффективная площадь мембраны $S=3.9 \text{ см}^2$). При исследовании диффузионной проницаемости в одну из них помещали раствор электролита необходимой концентрации (HCl, NaCl или KCl), а в другую – такой же объем деионизованной воды. При исследовании взаимной диффузии в одной ячейке находился раствор HCl, во второй - NaCl. Растворы были приготовлены с использованием стандарт-титров (ЗАО «Уралхиминвест»). В ходе эксперимента измеряли каждые 3 секунды изменение удельной электрической проводимости или величины pH раствора в сосуде, где находилась деионизованная вода (или раствор NaCl при определении коэффициента взаимной диффузии), с помощью кондуктометра Эксперт-002 («Эконикс-эксперт») или pH-метра Эксперт-001 («Эконикс-Эксперт»). Кондуктометр калибровали с использованием стандартных растворов соответствующих хлоридов. Калибровку pH-метра проводили с использованием стандартных буферных растворов. Величину диффузионной проницаемости и коэффициента взаимной диффузии определяли из уравнения (погрешность в определении величины P - менее 1%):

$$P = \frac{dc}{dt} \frac{Vh}{S\Delta c}, \quad \text{Формула 5}$$

где V – объем раствора, см^3 ; h – толщина мембраны, см; Δc – перепад концентрации, моль/ см^3 ; t - время, с. Скорость изменения концентрации $\frac{dc}{dt}$ определяли как изменение концентрации катионов в ячейке, где изначально находилась вода (при исследовании диффузионной проницаемости) или NaCl (при исследовании взаимной диффузии).

Проницаемость водорода через мембраны в протонной форме определяли с помощью газового хроматографа Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности (ток 30 мА) и набивной колонкой (сорбент Mole Seive 5 Å, 2 м, 30°C, 20 $\text{см}^3/\text{мин}$, Ar). Водород получали с помощью генератора ООО «НПП Химэлектроника». Эксперимент проводили в термостатированной ячейке, разделенной мембраной. В одну часть которой подавался чистый водород, а в другую – аргон (скорость подачи газов 20 мл/мин). Для создания необходимого уровня влажности в потоке водорода и аргона каждый газ пропускали через два барботёра с водой (100% влажность), которые были термостатированы при той же температуре, что и ячейка. Коэффициент проницаемости водорода P_{H_2} ($\text{см}^2/\text{с}$) рассчитывали по формуле:

$$P_{H_2} = \frac{jL}{C_H - C_{Ar}}, \quad \text{Формула 6}$$

где L – толщина мембраны (см), C_H – средняя объёмная концентрация водорода в камере, в которую подавали водород (моль/см), C_{Ar} – средняя объёмная концентрация водорода в камере, в которую подавали аргон (моль/см). Поток водорода через мембрану j_{H_2} (моль(с·см)) рассчитывали из соотношения:

$$j_{H_2} = \frac{C_{Ar}V_t}{S}, \quad \text{Формула 7}$$

где C_{Ar} – средняя объёмная концентрация водорода в камере, в которую подавали аргон, приведённая к нормальным условиям (моль/см), V_t – объёмная скорость потока газа-носителя (см³/с), S – активная площадь мембраны (см²).

Числа переноса ионов через мембраны в натриевой форме определяли при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Мембраны предварительно помещали в 0.1М раствор NaCl на 12 часов. Исследуемый образец помещали в двухкамерную ячейку, разделённую мембраной (объём каждой камеры составлял 50 см³). Одну камеру заполняли 0.1М раствором NaCl, другую - 0.5М NaCl, в каждую из них помещали по капилляру Луггина и Ag-AgCl электроду. С помощью потенциостата-гальваностата Р-8 папо (ООО «Элинс») измеряли мембранный потенциал E_{mes} между электродами. Мембранный потенциал рассчитывали по уравнению $E_{mem} = E_{mes} - E_{corr}$, где E_{mes} – измеренное значение, E_{corr} – величина, учитывающая неидеальность электродов сравнения. Значение E_{corr} определяли с использованием в качестве внутреннего стандарта мембраны Neosepta CMX© (число переноса в исследуемых условиях – 99.0%). Числа переноса катионов были рассчитаны как отношение найденного потенциала к потенциалу идеально селективной мембраны по формуле:

$$t_{+app} = \frac{E_{mem}}{E_{max} \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_1}{a_2}\right)_{max}}, \quad \text{Формула 8}$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, a_1 и a_2 – активности электролита (значения находили интерполяцией непрерывной функцией табличных значений (a_1 (0.5 М NaCl) = 0.339, a_2 (0.1 М NaCl) = 0.0773)). Погрешность определения t_+ равнялась $\pm 0.2\%$.

Химическую деградацию ПФСП мембран исследовали *ex situ* методом. Образцы сушили в вакууме при 50°C в течение 24 часов, помещали в свежеприготовленный реагент Фентона (3%-ный раствор перекиси водорода, содержащий 2 м.д. FeSO₄) и выдерживали в герметичных емкостях в течение 24 часов при 70°C . Затем мембраны промывали водой, выдерживали 10 мин в 1М HCl для удаления ионов железа и снова промывали водой. Проводили 10 циклов обработки (общее время – 240 часов). После каждого цикла контролировали изменение массы образцов в сухом состоянии. Для контроля изменения свойств мембраны при гидратации/дегидратации и выдерживании в воде при повышенной температуре, которые также могут давать вклад в деградацию, одновременно проводили

обработку образца Nafion® 212 в аналогичных условиях, с той разницей, что вместо реагента Фентона его погружали в деионизованную воду (образец **Nafion H₂O**).

2.6. Тестирование мембран в МЭБ

МЭБ с мембранами Nafion и Nafion US60

МЭБ для испытания водородно-воздушных ТЭ площадью 4 см² формировали методом напыления на газодиффузионный слой (ГДС) Sigracet 10 BC водно-спиртовой суспензии катализатора и связующего Nafion (5% раствор Nafion® в низкомолекулярных алифатических спиртах (Aldrich)) аэрографом в соответствии с методикой, описанной в [238]. В качестве катализатора использовали HiSPEC 9100 (60% Pt) (производство Johnson Matthey), который наносили в количестве 0.6 мг_{Pt}/см² на катод и 0.3 мг_{Pt}/см² на анод. Отношение массы Nafion (по сухому веществу) к массе носителя катализатора (сажа) составляло 0.9. ГДС с нанесенными активными слоями спрессовывали с исследуемой мембраной при температуре 140°C в течение 3 мин при давлении 2 МПа. Перед проведением испытаний МЭБ герметизировали в ячейке ElectroChem с помощью тефлоновых прокладок при степени сжатия ~20%.

МЭБ испытывали на стенде ElectroChem. Вольтамперные характеристики определяли в условиях, близких к стационарным, подавая в ячейку водород и кислород без избыточного давления с увлажнением, соответствующем относительной влажности RH~100%, при температуре ячейки t=65°C. Площадь электрохимически активной поверхности платины (S_{Pt}) в составе катода оценивали на основе циклических вольтамперограмм, записанных при пропускании азота через катодную часть ячейки ElectroChem [215]. S_{Pt} увеличивалась от 42.0 до 49.8 м²/г_{Pt} при переходе от МЭБ с Nafion к МЭБ с Nafion US60 (мембрана, полученная отливкой из раствора полимера после 60 минут УЗ обработки). Все электрохимические измерения проводили с помощью потенциостатов-гальваностатов Elins P-45x с модулем FRA и Elins P-150x.

МЭБ с мембранами Nafion 212 и Nafion+MO₂ (M=Si, Ti)

МЭБ на основе мембран Nafion 212 и Nafion+MO₂ (M=Si, Ti) с рабочей площадью 4 см² формировали методом напыления водно-спиртовой суспензии катализатора и связующего Nafion (5% раствор Nafion® в низкомолекулярных алифатических спиртах (Aldrich)) на ГДС Sigracet 39 BB аэрографом. В качестве катализатора использовали 40Pt/УНТ, который наносили в количестве 0.6 мг_{Pt}/см² на катод и 0.3 мг_{Pt}/см² на анод. Методика синтеза и структурные характеристики катализатора описаны в [239]. Отношение массы Nafion (по сухому веществу) к массе носителя катализатора (УНТ) составляло 0.9. Катализаторы со связующим наносили на мембрану и затем прижимали к ГДС. Перед

проведением испытаний МЭБ герметизировали в ячейке ElectroChem с помощью тефлоновых прокладок при степени сжатия ~20%.

МЭБ испытывали на стенде ElectroChem. Вольтамперные характеристики определяли в условиях, близких к стационарным, подавая в ячейку водород и кислород без избыточного давления с увлажнением, соответствующим относительной влажности RH~100%, при температуре ячейки $t=65^{\circ}\text{C}$. Все электрохимические измерения проводили с помощью потенциостатов-гальваностатов Elins P-45x с модулем FRA и Elins P-150x.

МЭБ с мембранами Nafion 212 и Nafion+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀

Исследовали МЭБ с мембранами Nafion 212 и гибридной мембраны Nafion+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, полученной методом *in situ*, с рабочей площадью 1 см². Каталитические чернила (массовое соотношение Nafion/C=0.7) напыляли на поверхность ГДС Freudenberg I2C8 (Freudenberg FCCT SE&Co KG) на установке Prism BT (Ultrasonic Systems). Загрузка катализатора в МЭБ при расчете на массу платины составила 0.4 мг/см². Сборку МЭБ осуществляли методом горячего прессования при температуре 130°C и давлении 80 атм. в течение 3 минут.

Испытания МЭБ проводили при 25°C на стенде для тестирования источников тока Greenlight Innovation G40 (Greenlight Innovation). Расходы газов составляли 100 мл/мин для водорода и 400 мл/мин для воздуха. Относительную влажность подаваемых газов варьировали от 0 до 100%. При проведении экспериментов в режиме работы ТЭ относительную влажность 100% задавали с помощью стенда для тестирования источников тока, более низкую влажность задавали путем пропускания водорода и кислорода через соответствующие насыщенные растворы (LiCl (RH=12%), CaCl₂ (RH=32%), NaBr (RH=58%), NaCl (RH=75%), Na₂HPO₄ (RH=95%)).

Спектры электрохимического импеданса модельных ТЭ во всех диапазонах напряжения и влажности снимали непосредственно в работающем ТЭ под нагрузкой от нулевого тока (напряжение около 0.97 В) до 0.2 В с шагом 0.1 В в диапазоне частот от 1 Гц до 100 кГц на импедансметре Z-500Pro (ООО “Элинс”). Стационарными считались токи, изменяющиеся со скоростью не более 1% в минуту. Перед измерением МЭБ выдерживали при нагрузке, соответствующей напряжению 500 мВ, в течение 6 часов для установления стационарных характеристик и оптимизации трехфазных границ.

МЭБ с мембранами с градиентным распределением допанта по толщине

Изучены характеристики МЭБ на основе мембран Nafion, полученной методом отливки, и гибридной мембраны Nafion с градиентным распределением $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ по толщине, с рабочей площадью 1 см^2 . Для изготовления каталитических чернил смешивали 10 мг катализатора Pt/C (Vulcan XC-72, Pt-20%), 0.1 мл ацетона (Химмед, Россия, сверхчистый класс), 0.2 мл деионизированной воды (с сопротивлением 18.2 МОм/см), 0.14 мл раствора Nafion фирмы DuPont™. Полученную смесь подвергали УЗ обработке в течение 70 минут в УЗ ванне. На ГДС (Togaу TGP-H-060) площадью 1 см^2 с одной стороны равномерно наносили каталитические чернила из расчета по 0.4 мг/см^2 Pt с помощью кисточки. Для создания МЭБ исследуемую мембрану помещали между двумя ГДС таким образом, чтобы катализатор на обеих ГДС контактировал с поверхностью мембраны, и прессовали под давлением 0.61 МПа и при температуре 130°C в течение 4 минут. После этого образец охлаждали до комнатной температуры. Полученный МЭБ использовали для сборки ячейки ТЭ. Ячейку подключали к системе тестирования ТЭ, которая состоит из компрессора, обеспечивающего подвод кислорода, генератора водорода (НПП «Химэлектроника»), устройства увлажнения ТЭ HSA (ElectroChem, Inc.) и устройства подачи топлива MTS-A-150 (ElectroChem, Inc.). Затем ячейку выдерживали в условиях эксперимента в течение часа для гидратации мембраны и приведения к стационарным условиям. Опыты проводились при температуре 45°C и влажности 30% и 100%. В каждом эксперименте скорости подачи газов (водорода и кислорода) были одинаковы: 30 мл/мин и 60 мл/мин соответственно. Измерение вольтамперной кривой проводили с шагом 10мА. Разность потенциалов фиксировали с помощью вольтамперметра ECL 150 (ElectroChem, Inc.).

2.7. Исследование мембран в составе ПД-сенсоров

Для перевода в K^+ -форму мембраны выдерживали в течение 72 часов в 2 М растворе KCl с последующей промывкой в бидистиллированной воде. Аналогичным образом «регенерировали» мембраны после их длительного использования для одного типа анализов перед работой с другим типом анализов.

Между повторными измерениями при дублировании эксперимента, а также между последовательными измерениями в градуировочных растворах образцы выдерживали в бидистиллированной воде в течение 3-5 мин.

После серии повторных измерений (~100 измерений) мембраны выдерживали в 0.1 М растворе хлорида калия в течение 30 мин при постоянном перемешивании. Между сериями измерений образцы хранили в бидистиллированной воде.

Диапазоны исследуемых концентраций были выбраны в соответствии с составами реальных объектов анализа (фармацевтических препаратов, технологических растворов) и некоторыми аспектами, связанными с условиями выполнения эксперимента. Погрешность приготовления растворов с концентрацией менее $1.0 \cdot 10^{-5}$ М без использования дополнительных средств очистки воды и специальной посуды увеличивается. Увеличение концентрации раствора до значений, соизмеримых с концентрацией функциональных групп мембраны, приводит к снижению значений отклика ПД-сенсора до 20-60 мВ для 0.1 М растворов (в зависимости от аналита и состава мембраны). Поэтому растворы с концентрацией менее $1.0 \cdot 10^{-5}$ М и выше 0.1 М не исследовали.

Использование многомерных математических методов позволяет подобрать уравнение, адекватно описывающее зависимость отклика сенсора от концентрации аналитов и мешающих ионов во всем исследуемом диапазоне. Это является отличием от классического подхода, когда в исследуемом диапазоне концентраций выбирают рабочий диапазон, в котором наблюдается линейная зависимость отклика сенсора от отрицательного логарифма концентрации аналита.

Градуировку ПД-сенсоров в полиионных растворах выполняли с помощью многофакторного регрессионного анализа. Оценку коэффициентов градуировочных уравнений проводили методом наименьших квадратов по неортогональным схемам эксперимента (поскольку одним из факторов, влияющим на отклик ПД-сенсора, является рН, а варьирование его с постоянным шагом в растворах органических амфолитов невозможно из-за реакций протонирования). Концентрации компонентов градуировочных растворов задавали таким образом, чтобы добиться наименьшей корреляции между значениями их отрицательных десятичных логарифмов и рН. Для предотвращения плохой

обусловленности градуировочного уравнения коэффициенты корреляции между факторами должны быть ≤ 0.6 , а определитель матрицы коэффициентов корреляции ≥ 0.6 . Общий вид градуировочных уравнений описывается уравнением:

$$\Delta\varphi_D = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot pA_i + b_{k+1} \cdot pH, \quad \text{Формула 9}$$

где pA – отрицательный десятичный логарифм концентрации аналита (органических катионов и цвиттер-ионов или органических анионов и цвиттер-ионов и/или катионов щелочных металлов), b_0 – свободный член градуировочного уравнения (мВ); b_i – предлогарифмические коэффициенты (мВ/рс), являющиеся оценками чувствительности отклика сенсора к соответствующим компонентам раствора. Для выявления возможных систематических ошибок и доказательства правильности выбора градуировочного уравнения оценивали его адекватность по F-критерию Фишера. Значимость коэффициентов уравнения оценивали по t-критерию Стьюдента.

Для оценки воспроизводимости отклика ПД-сенсора в исследуемом растворе определяли дисперсию отклика (s^2 , мВ²). Оценку стабильности откликов ПД-сенсоров выполняли на основе результатов хронопотенциометрических измерений в течение 1 ч. Для определения времени отклика сенсора (τ_{resp} , мин) сравнивали разброс значений отклика в течение времени измерения с разбросом значений при дублировании эксперимента. Для определения дрейфа отклика оценивали его изменение в единицу времени (мВ/ч) после установления квазиравновесия.

ГЛАВА 3. Влияние состава и предыстории ПФСП мембран на их свойства

Свойства ПФСП мембран меняются в зависимости от их химического состава (длина боковой цепи, ЭМ), микроструктуры (размер пор и каналов, степень их соединенности) и предыстории (способ формирования и предподготовки пленки). Микроструктура ПФСП мембран (размер пор и их связанность) определяют их влагосодержание, скорость переноса ионов, селективность, а также механические свойства [2]. С этой точки зрения направленное воздействие на организацию внутриворонного пространства ПФСП мембран можно использовать в качестве подхода к получению материалов с комплексом улучшенных свойств. Поскольку основное число работ по ПФСП материалам посвящено их применению в ТЭ, то акцент делается на исследование протонной проводимости и скорости переноса молекул топлива (водород, метанол и др.). Сведений о диффузионной проницаемости, селективности переноса катионов через ПФСП мембраны в литературе значительно меньше. Вместе с тем, они имеют свои особенности в зависимости от организации внутриворонного пространства и распределения ионов в нем. Сопоставление изменения влагосодержания, транспортных и механических свойств, а также анализ их взаимосвязи с морфологией мембран важен для понимания процессов переноса и получения материалов с оптимизированными свойствами.

Степень кристалличности полимера и подвижность боковых цепей влияют на его морфологию в пленке. Эти параметры зависят от длины боковой цепи и количества функциональных групп, поэтому интересным представляется сопоставление свойств ПФСП, отличающихся химическим составом. Например, коммерчески доступных мембран одинаковой толщины и полученных одним способом: Nafion®212 (длинная боковая цепь) и Aquivion (короткая боковая цепь). Среди преимуществ ПФСП мембран с короткой боковой цепью можно отметить более высокую протонную проводимость, способность хорошо сорбировать воду, что вместе с высокой степенью кристалличности и большей температурой стеклования, открывает перспективы использования таких материалов в ТЭ с широким диапазоном рабочих температур [34].

Гидратация и дегидратация ПФСП мембран при комнатной температуре приводит к обратимому изменению их влагосодержания, проводимости и механических свойств. Это происходит вследствие сегментальной подвижности концевых ответвлений и небольших конформационных превращений в цепи. В то же время, ПФСП мембраны обладают эффектом памяти: их обработка при повышенной температуре, различной влажности и

химическом составе окружающей среды приводит к необратимому изменению влагосодержания и ионной проводимости [20; 21; 26]. Нагревание позволяет производить более глубокую трансформацию матрицы мембраны, связанную с перестройкой системы пор и каналов. Например, в литературе описано влияние гидротермальной и термической обработки мембран Nafion® на их влагосодержание и проводимость, показано, что такое воздействие может приводить к деградации полимера за счет образования ангидридов [20; 21]. Ионная форма таких материалов влияет на их влагосодержание, а значит и на размер пор, поэтому, интересным представляется сопоставить изменение свойств мембран в различной ионной форме в ходе обработки мембран.

В литературе практически отсутствуют сведения о влиянии деформации на ионную подвижность в ПФСП мембранах. В работе [240] изучено изменение проводимости мембран Nafion® 117, под нагрузкой, обеспечивающей деформацию на 25 и 50%, и после нее. Показано, что механическое воздействие приводит к росту проводимости и снижению энергии активации проводимости по сравнению с исходным образцом. Авторы предполагали, что длина каналов проводимости и их соединенность меняются под действием механической нагрузки, что приводит к изменению проводимости. Однако авторы не рассматривали влияние влагосодержания образцов, а также не оценивали изменение проводимости в различных направлениях относительно приложенной нагрузки. Поскольку с изменением влажности в ПФСП мембранах происходит перестройка структуры и, как следствие, изменение механизма ионного переноса [37], важной задачей представляется изучение влияния деформации мембран на ионную подвижность в них в зависимости от влагосодержания.

Наиболее технологичным способом получения ПФСП мембран является отливка из раствора полимера, поскольку этот подход позволяет формировать пленки небольшой толщины (<50 мкм). Переход к более тонким пленкам снижает стоимость материала и сопротивление образца. При отливке ПФСП мембран их микроструктура сильно зависит от условий получения: диспергирующая жидкость, скорость и температура удаления растворителя [22; 241; 242]. Это связано с тем, что морфология полимера зависит от природы диспергирующей жидкости. Взаимодействия полимер-полимер и полимер-диспергирующая жидкость влияют на степень разделения и равномерность микроструктуры формируемых методом отливки мембран и определяют их транспортные и механические свойства. Механические свойства полученных таким способом мембран отличаются вплоть до 4 порядков в зависимости от диспергирующей жидкости. Наиболее прочными являются образцы, отлитые из дисперсий в апротонных растворителях. Ионная проводимость в ПФСП мембранах, полученных методом отливки, также меняется в

зависимости от природы растворителя [243; 244]. Большинство работ, изучающих свойства мембран Nafion, полученных из различных дисперсий, посвящено их применению в качестве связующего в каталитическом слое ТЭ [245–250], в то время как использование этого подхода к получению пленок с необходимыми свойствами, в том числе для их использования в качестве электролита, также представляется значимым.

Еще одной важной особенностью при получении ПФСП мембран методом отливки является ухудшение их качества за счет агломерации. Для разрушения агломератов, а также для получения дисперсии с равномерным распределением наночастиц (при получении гибридных мембран методом отливки и при подготовке каталитических чернил для ТЭ на основе раствора полимера Nafion® с наночастицами катализатора) чаще всего используют ультразвуковую (УЗ) обработку раствора [195; 200; 251–257]. Исследований влияния УЗ воздействия на свойства растворов ПФСП в литературе немного [175; 258–260]. В них описывается влияние частоты, продолжительности и интенсивности УЗ обработки на вязкость растворов Nafion®. Сведения о влиянии УЗ обработки растворов на свойства получаемых мембран в литературе практически отсутствуют. В то же время изменения, которые происходят с полимером при такой обработке, могут существенно влиять на свойства получаемых мембран. Известно, что УЗ воздействие приводит к разрыву основных цепей, и его используют для понижения молекулярной массы полимеров [261–263]. Таким образом, изучение влияния УЗ обработки растворов ПФСП на свойства мембран, формируемых методом отливки, является важной и актуальной задачей для формирования материалов с функциональными свойствами.

В данной главе будут представлены результаты исследования влияния химического состава мембран на основе ПФСП, способов их получения и физико-химической обработки на сорбционные, механические и транспортные свойства получаемых материалов. Будет описано влияние механической и термической обработки ПФСП мембран при различной влажности на их свойства, а также состава дисперсии и ее предварительной УЗ обработки для пленок, полученных методом отливки. Свойства коммерческих ПФСП отличаются для разных партий, причем как для пленок, так и для растворов, поэтому в каждом случае свойства исследуемых мембран сопоставляли со свойствами образца сравнения, полученного из такой же партии в аналогичных условиях.

3.1. ПФСП мембраны различного состава

На примере коммерчески доступных материалов изучено влияние ЭМ ПФСП и длины боковой цепи на основные свойства мембран и их микроструктуру. Для этого были сопоставлены свойства мембран с длинной (Nafion® 212, ЭМ 1100) и короткой боковой цепью (Aquivion 87, ЭМ=879 и Aquivion 98, ЭМ=965) (Рисунок 1). Все исследуемые пленки формировались производителем методом отливки, и их толщина в сухом состоянии составляет 50 ± 3 мкм.

При увеличении доли гидрофобной матрицы в ПФСП (увеличение ЭМ) уменьшается ИОЕ мембран от 1.08 мг-экв/г для Aquivion 87 до 0.87 мг-экв/г для Nafion 212 (Таблица 2). Рост количества функциональных сульфогрупп и ИОЕ мембран приводит к возможности сорбции большего количества воды, в результате чего влагосодержание увеличивается от 21.6 до 28.0 % при переходе от Nafion 212 к Aquivion 87 (приведены значения влагосодержания мембран в контакте с водой). Количество молекул воды, приходящихся на одну сульфогруппу ($\lambda(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3\text{H})$), уменьшается при увеличении ЭМ от 14.4 для Aquivion 87 до 13.8 для Nafion 212 (приведены значения в контакте с водой). Аналогичные тенденции сохраняются и при низкой влажности. Влагосодержание в пересчете на количество сульфогрупп при RH=32% для мембран Aquivion 87 на 35% больше, чем для Nafion. Это связано с тем, что ПФСП с длинной боковой цепью имеют большую степень кристалличности, и гидрофобная матрица ограничивает деформацию пленок при набухании.

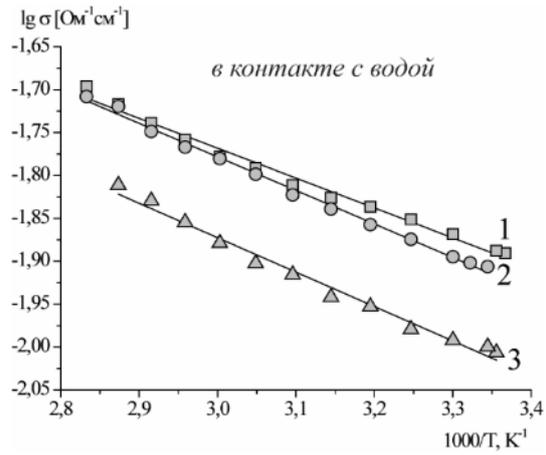
Таблица 2 - ЭМ, ИОЕ и влагосодержание ПФСП мембран в H^+ -форме с различной длиной боковой цепи

Образец	ЭМ, у.е.	ИОЕ, мг-экв/г	W (H ₂ O) в контакте с водой, %	$\lambda(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3\text{H})$ в контакте с водой	W (H ₂ O) при RH=32%, %	$\lambda(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3\text{H})$ при RH=32%
Aquivion 87	879	1.08	28.0	14.4	5.6	3.0
Aquivion 98	965	0.96	24.2	14.0	4.1	2.5
Nafion 212	1100	0.87	21.6	13.8	3.3	2.2

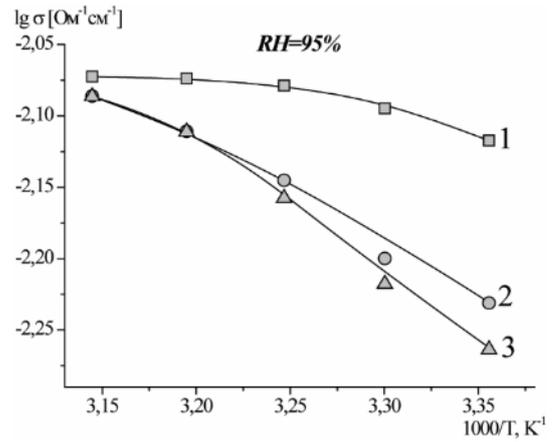
Протонная проводимость мембран понижается с уменьшением ИОЕ и увеличением ЭМ ПФСП в ряду Aquivion 87 > Aquivion 98 > Nafion 212 (Рисунок 8). При 25°C в контакте с водой протонная проводимость мембраны Nafion 212 в 1.4–1.5 раз ниже, чем Aquivion 87.

Уменьшение относительной влажности приводит к снижению протонной проводимости мембран вследствие их дегидратации (Рисунок 8). Значения протонной проводимости в контакте с водой при 25°C в 1.7–2.1 раз выше, чем при RH=95% и в 13–14 раз выше, чем при RH=32%. Значимое изменение влагосодержания и проводимости для образцов, находящихся в контакте с водой и при RH=95%, определяется парадоксом Шредингера (см. раздел 1.1.3) и объясняется выходом части протонов из мембраны и расширением пор за счет электростатического отталкивания в контакте с водой. При уменьшении влагосодержания мембран до 2-3 молекул воды на сульфогруппу, механизм переноса протона меняется и он происходит путем перескока от одной группы $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ к другой, что сопровождается существенным снижением протонной проводимости.

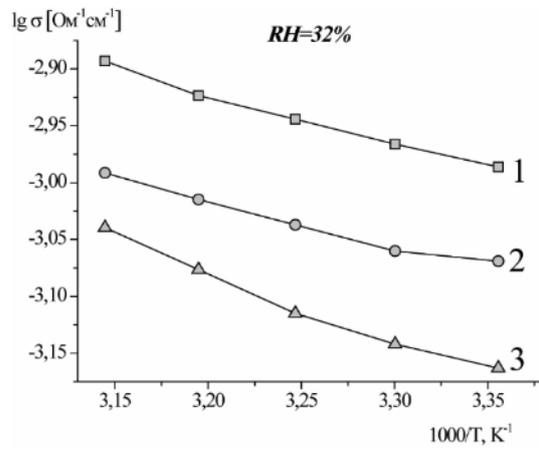
Зависимость протонной проводимости в координатах Аррениуса линейная в контакте с водой и при RH=32% в исследуемом температурном диапазоне (Рисунок 8 а,в). Уменьшение плотности функциональных групп и снижение влагосодержания мембран приводит к небольшому увеличению энергии активации проводимости от 6.7 ± 0.2 кДж/моль для Aquivion 87 до 7.7 ± 0.3 кДж/моль для Nafion 212 (значения указаны для изменений в контакте с водой). При относительной влажности RH=95% наблюдается отклонение от линейной зависимости. Это происходит из-за деградации мембран при высокой влажности и температуре.



а



б



в

Рисунок 8 - Температурные зависимости протонной проводимости, измеренные в контакте с водой (а) и при относительной влажности RH=95% (б) и RH=32% (в) для мембран Aquivion 87 (1), Aquivion 98 (2), Nafion 212 (3)

Диффузионная проницаемость мембран немонотонно зависит от ЭМ полимера и увеличивается почти в 3 раза в ряду: Aquivion 98 < Nafion 212 < Aquivion 87 (Таблица 3). Наибольшей селективностью $t^+(\text{Na}^+) \approx 99.5\%$ обладает мембрана Aquivion 98, имеющая минимальную проницаемость раствора HCl, а наименьшей – мембрана Aquivion 87 (Таблица 3).

Таблица 3 - Диффузионная проницаемость (P , $\text{см}^2/\text{с}$) 0.1 М HCl через ПФСП мембраны с различными ЭМ и длиной боковой цепи в H^+ -форме в воду и числа переноса (%) ионов Na^+ через мембраны в Na^+ -форме

Образец	$P \cdot 10^8$ (0.1 HCl) $\text{см}^2/\text{с}$	$t^+(\text{Na}^+)$, %
Aquivion 87	15.6	95.9
Aquivion 98	5.6	99.5
Nafion 212	10.1	97.3

Для сохранения электронейтральности в процессе диффузионной проницаемости через катионообменные мембраны происходит перенос как катионов, так и анионов. Однако скорость процесса лимитируется проницаемостью анионов. Перенос ионов в ПФСП мембранах осуществляется по системе пор и каналов, однако распределение ионов в них неравномерно и определяется зарядом. Фиксированные сульфогруппы располагаются вблизи стенок пор и каналов. Их диссоциация приводит к формированию тонкого дебаевского слоя, локализованного вдоль границы между гидрофобной и гидрофильной областью. Перенос противоионов (катионов) происходит преимущественно в пределах этого слоя. Катионы (анионы), напротив, исключаются из этой области за счет электростатического отталкивания от одноименно заряженных стенок пор и локализуются в центре пор, где содержится электронейтральный раствор [264]. Увеличение влагосодержания мембран при переходе от Aquivion 98 к Aquivion 87 (Таблица 2) сопровождается увеличением размера пор [2] и объема электронейтрального раствора, поэтому наибольшая диффузионная проницаемость и наименьшие числа переноса катионов (Таблица 3) характерны для мембран Aquivion 87 с минимальной ЭМ.

Согласно литературным данным микроструктура мембран Aquivion отличается от Nafion, что связано с различиями в степени кристалличности, количестве функциональных сульфогрупп и в подвижности боковой цепи [2]. Согласно данным, полученным с помощью МУРР, уменьшение длины боковой цепи снижает сегментативную подвижность фрагментов полимера, что приводит к формированию мембран с меньшим размером пор [45], и, соответственно с меньшим объемом электронейтрального раствора. Поэтому в мембранах Aquivion 98 перенос анионов более затруднен по сравнению с Nafion 212, несмотря на их более высокое влагосодержание.

Механические свойства мембран меняются в зависимости от химического строения полимерной матрицы. Для всех ПФСП мембран характерен большой разброс величин напряжения и деформации на разрыве для разных экспериментов несмотря на то, что величины модуля Юнга, предела вынужденной эластичности и ход самих кривых практически совпадают. Такое явление может быть связано с неоднородным строением мембраны. Система пор и каналов представляет собой аналог микротрещин, которые, как известно, существенно понижают прочность твердых тел. Поскольку формирование пор и каналов происходит неупорядоченно, порядок их сочленения и способность к деформации в мембранах крайне неоднородны. Это приводит к тому, что некоторые образцы разрушаются уже при относительно небольших нагрузках, в то время как другие оказываются более прочными.

Мембраны Aquivion 98 являются наиболее прочными из исследованных образцов из-за их более высокой степени кристалличности [18]. Уменьшение количества ионообменных групп при переходе от Aquivion 98 к Aquivion 87 сопровождается ослаблением взаимодействия между сульфогруппами и увеличением размера пор, поэтому прочность мембран Aquivion 87 в среднем несколько меньше, чем Aquivion 98 (прочность на разрыве 26.1 ± 7.9 и 29.9 ± 7.4 МПа, соответственно). Степень кристалличности материалов с короткой боковой цепью выше, чем с длинной, поскольку в процессе кристаллизации возможность их укладки в основную цепь гораздо проще, чем в случае длинных боковых цепей [23].

Величины модуля Юнга и предела вынужденной эластичности для исследуемых мембран также слабо отличаются друг от друга (Таблица 4). Однако для мембраны Aquivion 98 наблюдаются более высокие значения модуля Юнга и предела вынужденной эластичности вследствие более высокой степени кристалличности материала.

Таблица 4 - Удлинение на разрыве, модуль Юнга и предел вынужденной эластичности исследуемых мембран в H^+ -форме и выдержанных при $RH=32\%$

Образец	Удлинение на разрыве, %	Модуль Юнга, МПа	Предел вынужденной эластичности, МПа
Aquivion 87	152 ± 53	134 ± 22	6.4 ± 0.6
Aquivion 98	225 ± 48	156 ± 16	6.7 ± 0.3
Nafion 212	227 ± 56	139 ± 10	6.0 ± 0.3

Таким образом, на основании исследования влияния длины боковой цепи и количества функциональных групп в ПФСП мембранах показано, что с ростом ЭМ монотонно уменьшается ИОЕ, влагосодержание и протонная проводимость. Минимальные значения диффузионной проницаемости и наиболее высокая селективность переноса катионов получены для образца с самой высокой степенью кристалличности (Aquivion 98 с ЭМ=965) из-за наименее разветвленной системы пор и каналов.

В обзоре [265] рассмотрены типы деградации ПФСП мембран в режиме работы ТЭ при различной температуре и влажности, среди которых можно выделить термическую, механическую и химическую. Малый срок жизни ТЭ зачастую связан именно с механической деградацией. Микротрещины возникают в мембране в процессе ее формирования, а также в ходе эксплуатации МЭБ на границах мембрана/ГДС и у краев [64]. Причиной образования и роста микротрещин является возникновение локальных перегревов в процессе вхождения газов и/или в результате разницы во влагосодержании в

объеме мембраны [139; 266]. Кроме того, в режиме работы ТЭ мембрана находится под постоянной нагрузкой между биполярными пластинами, приводящей к постепенным необратимым деформациям. Большинство процессов механической деградации мембран невозможно изучать *in situ* в составе МЭБ, поэтому наиболее часто используемым и информативным подходом к их изучению является анализ кривых напряжение-деформация и ДМА [143; 265; 267]. Механические свойства ПФСП мембран зависят не только от параметров эксперимента (скорость деформации), но и от относительной влажности, температуры и ионной формы [140; 266]. Для выявления взаимосвязи между влагосодержанием, механическими свойствами, ионной подвижностью в различных направлениях (параллельно и перпендикулярно растяжению) исследованы ПФСП мембраны МФ-4СК (экструзионные мембраны, ЭМ 1100) в H^+ - и Na^+ - ионных формах в диапазоне RH от 0 до 95%. Изменение противоиона будет влиять не только на влагосодержание мембран, но и на силу электростатического взаимодействия внутри них. Изменение размера и связанности пор за счет воздействия на мембраны с различным влагосодержанием при растяжении мембран будут влиять на процессы деформации и последующей релаксации.

С понижением влажности происходит резкое уменьшение влагосодержания исследуемых мембран МФ-4СК (Рисунок 9). В то же время, даже после выдерживания ПФСП мембран в протонной форме в вакууме или при температуре $200^{\circ}C$ они сохраняют ~1-2 молекулы воды на каждую $-SO_3H$ -группу. Потеря этой воды происходит вместе с разложением функциональных групп, поэтому практически во всех экспериментальных данных в значениях λ не учитывают эту остаточную воду [2] (подробнее см. раздел 1.1.3). Влагосодержание образцов в протонной форме в 1.3-1.7 раз выше, чем в натриевой, причем разница увеличивается с понижением влажности. Это связано с более высокой склонностью протонов к гидратации по сравнению с ионами натрия. Испытание механических свойств мембран осуществлялось на воздухе при комнатной температуре и влажности около RH~20%, поэтому было определено влагосодержание мембран после выдерживания в таких условиях в течение 30 мин (средняя продолжительность эксперимента по испытанию механических свойств). За это время образцы теряют от 0.1 до 3.2 молекул воды на $-SO_3H$ -группу (Рисунок 9).

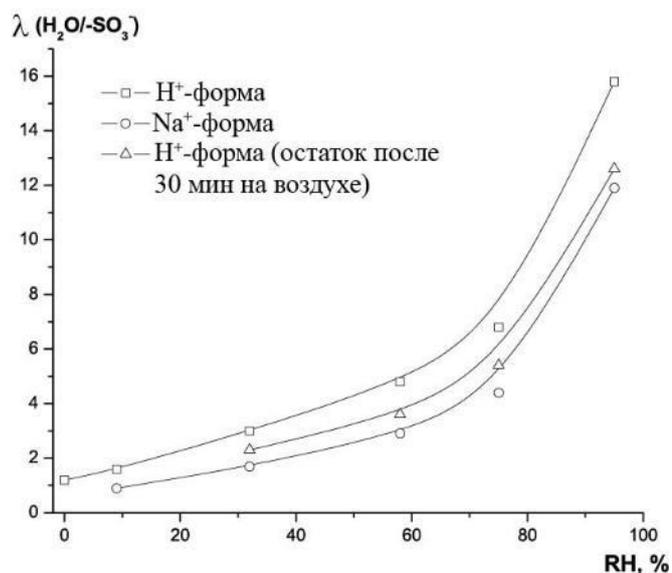


Рисунок 9- Зависимость влагосодержания мембран МФ-4СК в протонной и натриевой формах и влагосодержания после нахождения на воздухе 30 минут (RH≈20%) мембраны МФ-4СК в протонной форме от относительной влажности

Анализ кривых ТГА показывает, что в процессе нагревания основная потеря массы мембран МФ-4СК происходит при температуре ниже 150°C, а в интервале 150-200°C для большинства образцов теряется ~0.1 % массы (0.07-0.08 молекул воды на функциональную группу) (Рисунок 10). При этом анализ выделяющихся в процессе нагревания газов показывает, что во всем интервале температур происходит лишь потеря воды, причем наибольшая интенсивность газовой выделения наблюдается при 110 и 170°C (Рисунок 11). Сопоставление кривых ТГА для мембран с различным влагосодержанием показывает, что чем ниже RH, тем при более высокой температуре заканчивается потеря массы. Объяснением этого является эволюция строения системы пор и каналов мембраны при изменении ее влагосодержания (см. раздел 1.1.2). При увеличении влажности среды, с которой уравновешена мембрана, растет размер пор, а при RH>30% изолированные поры соединяются каналами (Рисунок 2). Появление каналов между порами в ПФСП мембранах впервые описал Гебел и ввел термин перколяция [37]. Очевидно, что в таких условиях выделение воды из матрицы мембраны затруднено, что и приводит к дегидратации при более высокой температуре.

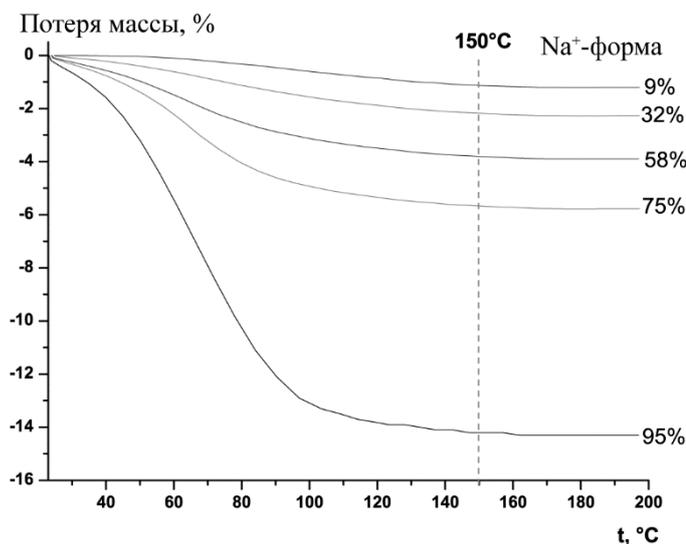


Рисунок 10 - Зависимость потери массы от температуры для мембран МФ-4СК в Na⁺-форме, выдержанных при различной влажности (значения приведены на рисунке)

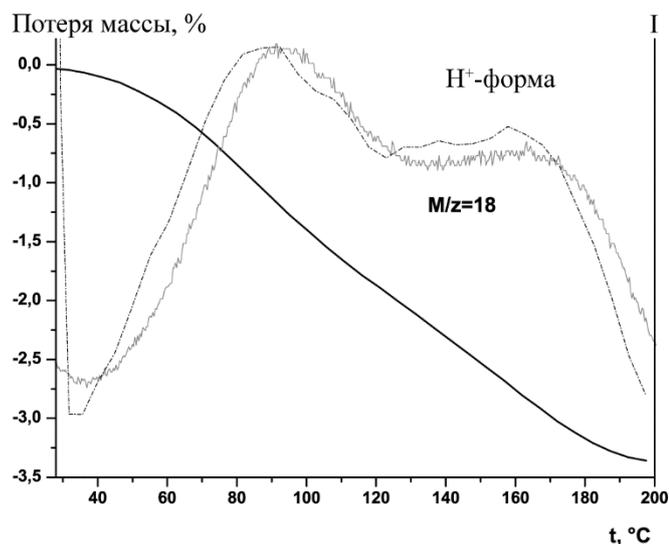


Рисунок 11 - Зависимости потери массы, интенсивности газовых потоков от температуры и дифференциальная кривая потери массы (пунктир) для мембраны МФ-4СК в H⁺-форме, выдержанной при RH=9%

Зависимости напряжения от деформации для мембран МФ-4СК в H⁺- и Na⁺ формах, выдержанных при различной влажности, имеют типичный вид для ПФСП мембран (Рисунок 12). При малых деформациях (до 5-7%) наблюдается линейная зависимость от напряжения, которая соответствует эластичной области и обратимым деформациям. Наклон этой прямой соответствует модулю Юнга. После достижения предела вынужденной эластичности наблюдается изменение тангенса угла наклона, и дальнейшее растяжение приводит к необратимым деформациям образца. Согласно статистической теории высокоэластичности предел вынужденной эластичности соответствует началу

необратимых деформаций, которые протекают за счет выпрямления клубков макромолекул и их перемещения друг относительно друга. Разрушение образца происходит в результате возникновения и роста микротрещин.

Величины прочности и удлинения на разрыве имеют большой разброс и слабо меняются в зависимости от влагосодержания мембран. Вместе с тем можно выявить некоторые тенденции: прочность на разрыве в Na^+ -форме (24-28 МПа) выше, чем в H^+ -форме (18-23 МПа), в то время как величины растяжения на разрыв, характеризующее эластичность мембран, в Na^+ -форме, напротив, меньше (89-115 %), чем в H^+ -форме (140-190 %).

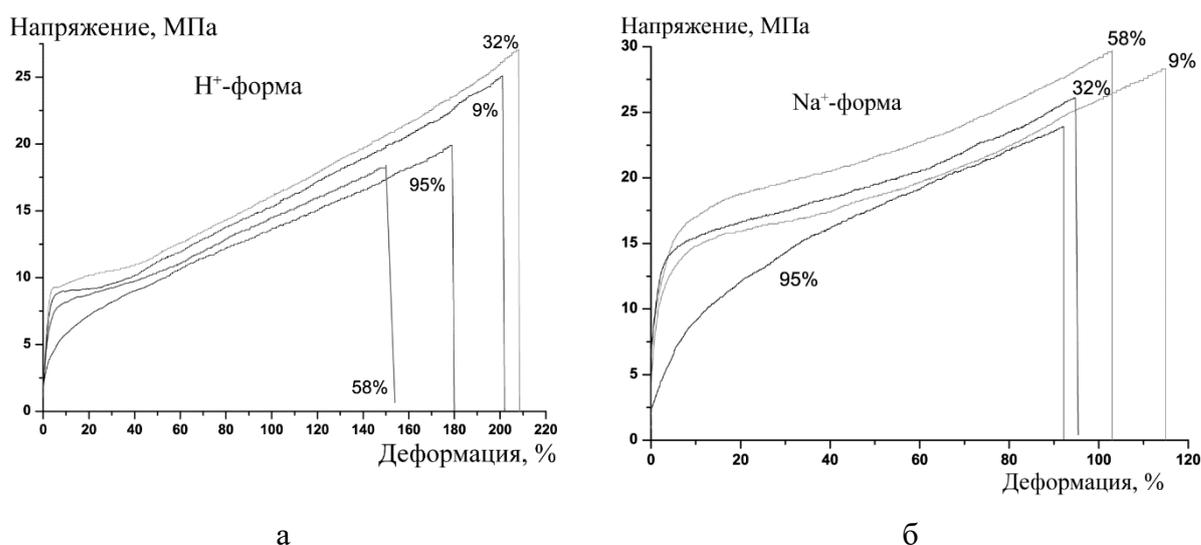


Рисунок 12 - Кривые напряжение-деформация для мембран МФ-4СК в H^+ - и Na^+ - ионных формах при некоторых относительных влажностях

При интерпретации данных следует учитывать тот факт, что в ходе деформации в ионообменных мембранах помимо перемещения макромолекул происходит и разрушение ионных взаимодействий между сульфогруппами, а строение и свойства самого материала сильно зависят от влажности. Об этом свидетельствует изменение формы кривых в зависимости от влагосодержания мембран (Рисунок 12). Так, при $\text{RH}=95\%$ переход из зоны упругих в зону пластичных деформаций является размытым и предел вынужденной эластичности сложно выявить, при понижении влажности он становится более четким и наблюдается при более высоком напряжении. Зависимость предела вынужденной эластичности от влажности проходит через максимум при $\text{RH}=32\%$ в случае мембран в H^+ -форме и при $\text{RH}=58\%$ в Na^+ -форме (Таблица 5). При этом его величина для мембран в Na^+ -форме в 1.5-3 раза выше, чем в H^+ -форме.

Таблица 5 - Значения предела вынужденной эластичности (МПа) мембран МФ-4СК в H^+ и в Na^+ -формах при различной влажности.

RH, %	МФ-4СК, H^+ -форма	МФ-4СК, Na^+ -форма
95	5.0 ± 0.3	13.8 ± 0.6
75	7.2 ± 0.1	16.1 ± 0.7
58	7.9 ± 0.3	17.1 ± 0.3
32	9.5 ± 0.2	15.2 ± 0.5
9	8.5 ± 0.5	14.5 ± 0.6

Величина модуля Юнга мембраны МФ-4СК в H^+ и в Na^+ -формах при увеличении влажности от 9 до 32% немного возрастает, а затем понижается почти в 3 раза с ростом RH от 32 до 95 % (Рисунок 13). Во всем диапазоне влажности величина модуля Юнга мембран в Na^+ -форме примерно на 60% выше, чем в H^+ -форме. Наличие максимума на зависимости модуля Юнга от влажности при RH=32% хорошо согласуется с литературными данными, в которых описаны механические свойства аналогичных мембран Nafion® производства компании DuPont [143]. Понижение величины модуля Юнга с ростом влагосодержания мембран от RH~30% описано также в некоторых работах [140; 267], однако авторы ограничивались влажностью не ниже 30% и не могли наблюдать максимума на зависимости.

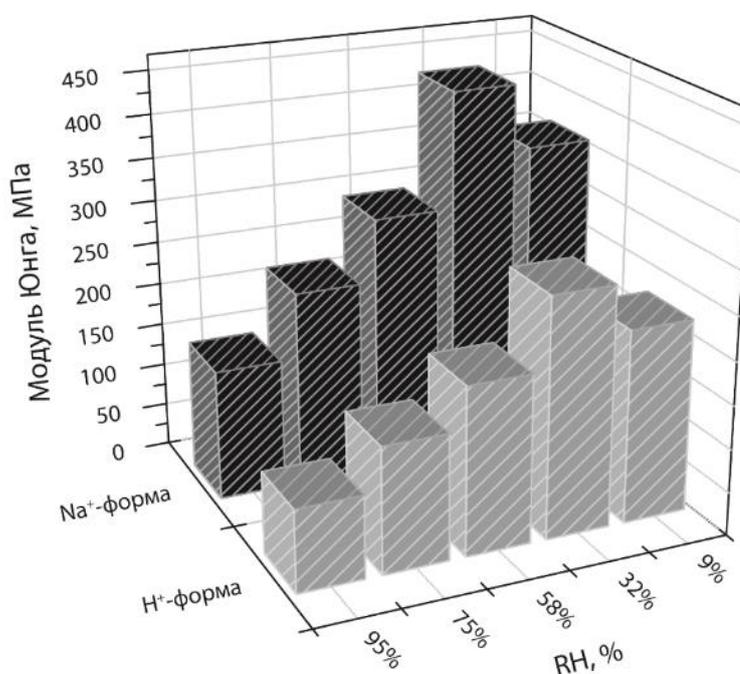


Рисунок 13 - Величины модуля Юнга мембран МФ-4СК в H^+ - и Na^+ -формах при разной влажности

Изменение модуля Юнга связано с изменением влагосодержания и структуры мембраны. Даже после сушки мембраны при низкой влажности в ней остается 1-2 молекулы воды на сульфогруппу. В этих условиях вся вода находится в связанном виде в форме ионов H_3O^+ и H_5O_2^+ , которые образуют с сульфогруппами прочные водородные связи, придающие жесткость мембране. С ростом влагосодержания размер пор увеличивается, что приводит к некоторому изначальному напряжению матрицы мембраны. Поэтому для ее дальнейшей деформации оказывается необходимым приложить большие усилия и модуль Юнга мембран при $\text{RH}=32\%$ оказывается выше, чем при $\text{RH}=9\%$ (Рисунок 13). Кроме того, прочность водородных связей ионов H_5O_2^+ , стягивающих стенки пор, сопоставима с таковой для ионов оксония (H_3O^+), а число связей в 1.33 раза выше. В связи с этим растет их суммарная энергия и «связанность» мембраны.

При низком влагосодержании вся вода в мембране является связанной и находится в виде ионов $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ [35,54]. При дальнейшем увеличении влагосодержания мембран ($\text{RH}>32\%$) межмолекулярные связи в порах ослабевают, и несвязанная вода играет роль пластификатора, понижая жесткость материала, что приводит к снижению величины модуля Юнга (Рисунок 13). Убедительным подтверждением этого служит следующий факт. Размер мембраны после разрыва на воздухе практически не изменяется. Если же поместить ее в эксикатор с более высокой влажностью ($\text{RH}=95\%$), то в процессе регидратации мембрана постепенно меняет свои размеры. В различных направлениях изменения неодинаковы (см. Рисунок 14): вдоль оси растяжения (направление 1) размер уменьшается, а перпендикулярно (направление 2) – увеличивается на 20-25 %. Таким образом, сорбция воды в ходе регидратации образцов способствует пластической релаксации мембраны: макромолекулы сворачиваются обратно в клубки, стремясь повысить энтропию, и в результате отталкивания сульфогрупп друг от друга. Другим косвенным подтверждением этого являются более низкие значения величин модуля Юнга и предела текучести (Рисунок 13, Таблица 5) для мембран в протонной форме, по сравнению с натриевой, поскольку более высокое влагосодержание первых повышает эффект пластификации. Кроме того, при низкой влажности происходит формирование координационных связей между фиксированными функциональными группами и натрием, высокое координационное число которого приводит к связыванию сульфогрупп и увеличению жесткости мембраны.

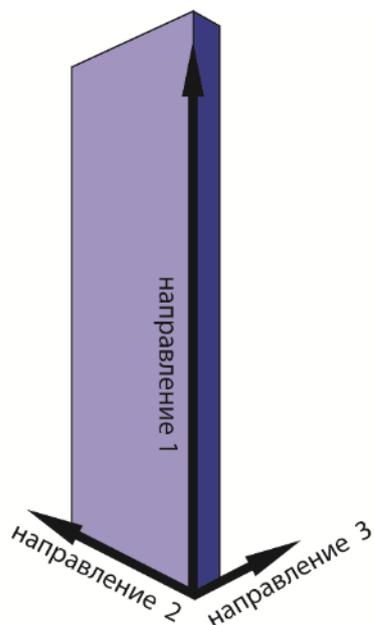


Рисунок 14 - Направления измерения ионной проводимости мембран МФ-4СК. Растяжение образцов проводили вдоль направления 1

Для более глубокого понимания процессов, происходящих в мембране ходе ее деформации и последующей релаксации, была изучена ионная проводимость исходной и деформированной до разной степени мембран в параллельном и перпендикулярном растяжению направлениях (Рисунок 14). Поскольку в процессе эксперимента по испытанию механических свойств мембрана находится на воздухе и теряет влагу, проводимость разорванных мембран сопоставляли с проводимостью образца сравнения, который предварительно уравнивали при заданной влажности, а непосредственно перед экспериментом выдерживали на воздухе в течение 30 минут и вновь помещали в среду с соответствующей влажностью. Анализ зависимости проводимости от времени для образцов сравнения и разорванных мембран позволяет сделать вывод о том, что со временем ее изменение происходит преимущественно за счет изменения влагосодержания (регидратации или дегидратации в зависимости от условий проведения эксперимента), а не за счет процессов релаксации матрицы (Рисунок 15, Рисунок 16). Согласно экспериментальным данным в зависимости от ориентации мембраны в ячейке за 30-120 минут недеформированный образец мембраны МФ-4СК, выдержанный на воздухе в течение 30 минут, вновь сорбирует потерянную воду, причем, чем выше влажность, тем быстрее происходит регидратация. Причем за счет существенно большей площади контакта образца с внешней средой регидратация мембран при измерении проводимости в направлении 1 и 2 происходит гораздо быстрее, чем в направлении 3 (Рисунок 16).

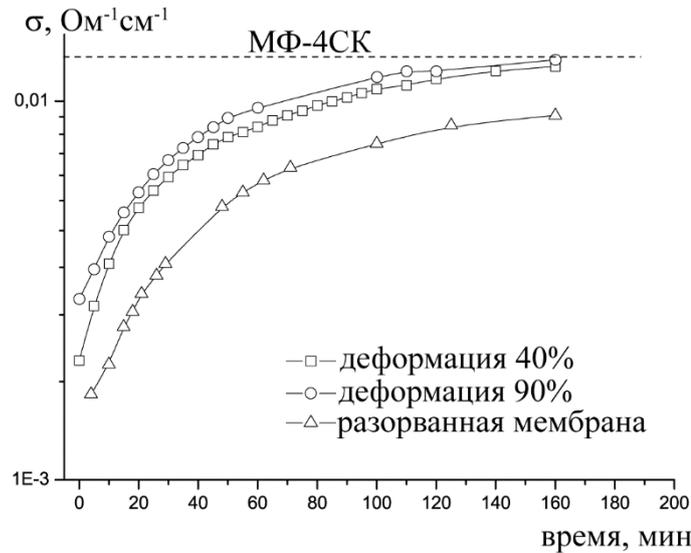


Рисунок 15 - Зависимость проводимости мембран МФ-4СК в протонной форме, растянутых на 40%, 90% и после разрыва, при RH=95% от времени, которое прошло после эксперимента. Линией показана проводимость исходной мембраны МФ-4СК при RH=95%. Измерения перпендикулярно растяжению (направление 3)

Для изучения влияния степени растяжения мембран на их свойства были сопоставлены зависимости проводимости в перпендикулярном растяжению направлении 3 от времени для мембран МФ-4СК, растянутых на 40 и 90% (соответствующих примерно 25 и 50% от деформации до разрыва), соответствующей началу и середине области необратимых деформаций (см. Рисунок 12), а также полностью разорванной. Проводимость растянутых мембран, измеренная сразу после эксперимента, ниже, чем исходной МФ-4СК (Рисунок 15). Однако после регидратации и релаксации, проводимость частично деформированных мембран достигает значений, характерных для исходной мембраны. Это свидетельствует в пользу того, что деформация мембраны при ее растяжении является обратимой. Однако, проводимость разорванной мембраны даже после полной регидратации оказывается на 25% ниже, чем исходной мембраны МФ-4СК.

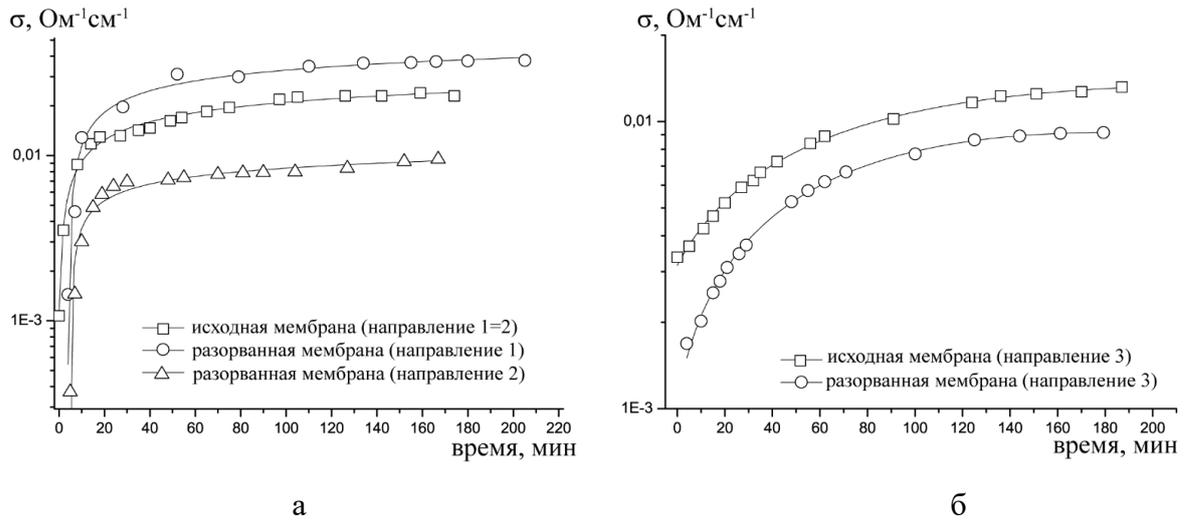


Рисунок 16 - Зависимость протонной проводимости, измененной в различных направлениях, мембран МФ-4СК (исходной и разорванной) при RH=95% от времени, которое прошло после эксперимента

Протонная проводимость разорванных мембран сильно зависит от их влагосодержания и ориентации (Рисунок 15, Рисунок 16, Таблица 6). При высокой влажности проводимость разорванной мембраны параллельно растяжению в 1.6-1.7 раз выше, чем образца сравнения в аналогичных условиях. В то же время, величина проводимости разорванной мембраны перпендикулярно направлению растяжения в 1.5-3 раза ниже, чем исходной в таком же направлении. Возникновение анизотропии проводимости в результате деформации мембраны связано с перестройкой ее структуры. При растяжении происходит ориентация и выпрямление макромолекул в направлении приложенной нагрузки. Поры мембраны в ходе растяжения меняют свою форму со сферической на эллипсоидную, их расположение становится более упорядоченным и ориентированным вдоль направления растяжения. Аналогичные выводы были сделаны на основании результатов исследования влияния растяжения мембран Nafion® на их структуру методом МУРР [268]. Такое изменение приводит к формированию протяженных участков с высокой проводимостью вдоль направления растяжения мембраны (Рисунок 17). Кроме того, в ходе растяжения, вероятно, происходит частичный разрыв системы пор и каналов в перпендикулярном направлению растяжения направлении. Основной ионный перенос в мембранах протекает по тонкому (порядка 1 нм) дебаевскому слою, расположенному вдоль стенок пор. Поэтому их сужение не приводит к существенному падению скорости перемещения протонов, зато их суммарная протяженность параллельно оси растяжения резко возрастает. По этим причинам возникает анизотропия ионного переноса: при высоком влагосодержании проводимость параллельно приложенной нагрузке оказывается

выше, чем перпендикулярно (Таблица б). В то же время, при деформации мембран суммарный объем пор и каналов несколько уменьшается, что подтверждается результатами измерения ТГА. Влагосодержание исходной мембраны МФ-4СК в протонной форме, выдержанной при влажности RH=95% составляет 18.2%, а разорванной и выдержанной при влажности RH=95% в течение недели – 14.6%.

Таблица 6 - Проводимость (σ , Ом⁻¹см⁻¹) мембран МФ-4СК в протонной форме: образцов сравнения и разорванных образцов, измеренная при различной влажности. Измерения проводили в различных направлениях сразу и через 180 мин после эксперимента.

RH, %	Направление	Образец сравнения		Разорванная мембрана	
		После эксперимента	180 мин после эксперимента	После эксперимента	180 мин после эксперимента
95	1	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$
	2			$3.7 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$
	3	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^{-3}$
58	1	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$
	2			$6.2 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$
	3	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
32	3	$8.1 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
9*	1	-	-	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
	3	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$

* Проводимость мембран, уравновешенных при низкой относительной влажности, в направлениях 1 и 2, зафиксировать не удалось, поскольку при используемой конструкции ячейки сопротивление образцов в этом направлении слишком большое.

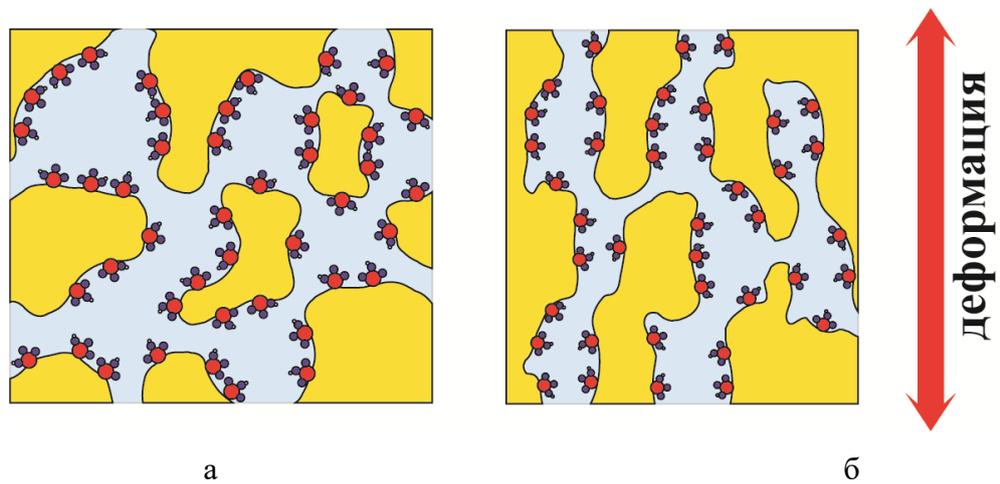


Рисунок 17 - Схема строения ПФСП мембран при высоком влагосодержании: исходной (а) и растянутой (б)

Деформация мембран МФ-4СК в натриевой форме при высокой влажности, в отличие от мембран в протонной форме, приводит к более существенному изменению ионной проводимости по сравнению с исходной мембраной в аналогичных условиях (Рисунок 18, Таблица 7). Проводимость исходной и разорванной мембраны после ее релаксации при RH=95% в направлении перпендикулярном растяжению (направление 3) для натриевой формы отличаются в 18 раз ($4.3 \cdot 10^{-3}$ и $2.4 \cdot 10^{-4}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$), в то время как проводимость МФ-4СК в протонной форме отличается лишь в 1.5 раза ($1.3 \cdot 10^{-2}$ и $8.6 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) (Таблица 6, Таблица 7). Большая разница между проводимостями деформированной и исходной мембраны в натриевой форме по сравнению с протонной связана с меньшей склонностью к гидратации ионов Na $^{+}$.

При исследовании проводимости разорванных мембран с малым влагосодержанием (выдержанных при влажности 32% и ниже) наблюдаются другие закономерности, по сравнению с аналогичными образцами с высоким влагосодержанием. Если в первые минуты после разрыва мембраны проводимость перпендикулярно и параллельно растяжению практически одинакова, то с течением времени более высоких значений достигает проводимость в перпендикулярном направлении (Таблица 6). Обращает на себя внимание также тот факт, что при влажности RH=9% проводимость разорванной мембраны в этом направлении выше, чем исходной. Причем, если в натриевой форме это отличие лишь в 2.5 раза (Таблица 7), то в протонной форме проводимость разорванной мембраны увеличивается более чем в 50 раз (Таблица 6).

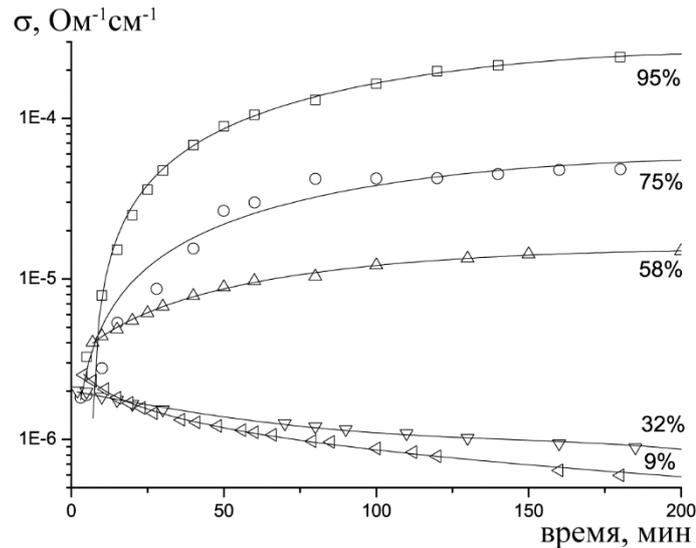


Рисунок 18 - Зависимость проводимости разорванных мембран МФ-4СК в натриевой форме от времени при разной относительной влажности (значения приведены на рисунке).

Измерения проведены в направлении 3

Таблица 7 - Проводимость (σ , Ом⁻¹·см⁻¹) мембран МФ-4СК в натриевой форме: образцов сравнения и разорванных образцов (измерение через 180 минут после эксперимента) при различной влажности. Измерение перпендикулярно растяжению в направлении 3.

RH, %	Исходная мембрана	Разорванная мембрана
95	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$
75	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$
58	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
32	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-7}$
9	$7.2 \cdot 10^{-7}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$

Экспериментальные данные свидетельствуют об изменении процесса переноса в разорванных мембранах при таких условиях. При низком влагосодержании в исходной мембране поры являются изолированными друг от друга, проводимость материала очень низка и стадией, определяющей скорость, становится перенос протона из одной поры в другую, в том числе и через гидрофобные участки. Увеличение проводимости разорванных мембран могло бы быть результатом увеличения размера пор, в результате растяжения, и как следствие влагосодержания мембран. Однако массовая доля воды в разорванных мембранах в ~1.2 раза ниже, чем в исходной в аналогичных условиях (при влажности RH=32% доля воды составляет 2.6 и 3.2%, соответственно). Более вероятным объяснением представляется следующее. В ходе деформации некоторые поры трансформируются в

протяженные микротрещины. После снятия напряжения поверхность трещин гидратируется за счет сорбции воды протонами сульфогрупп, поэтому значительную часть пути заряд протекает по ним напрямую, приводя к увеличению проводимости по сравнению с исходной мембраной. Поскольку разрыв образцов происходит как раз по образующимся микротрещинам перпендикулярно растяжению, длина таких участков в направлениях 2 и 3 будет больше, чем в направлении 1, что приводит к дополнительному увеличению проводимости в направлении, перпендикулярном растяжению. Данное предположение подтверждают СЭМ микрофотографии мембран сразу после разрыва (Рисунок 19). На поверхности образцов присутствует большое количество вытянутых каверн длиной 550-800 нм и шириной 450-700 нм. Вероятно, эти каверны формируются вблизи пор или неоднородностей в образце. На микрофотографиях исходной мембраны и разорванных мембран с высоким влагосодержанием подобные образования отсутствуют. Быстрый ионный транспорт происходит путем переноса через эти каверны, поэтому при низкой влажности проводимость в направлении 3 выше, чем в направлении 1 в разорванных мембранах.

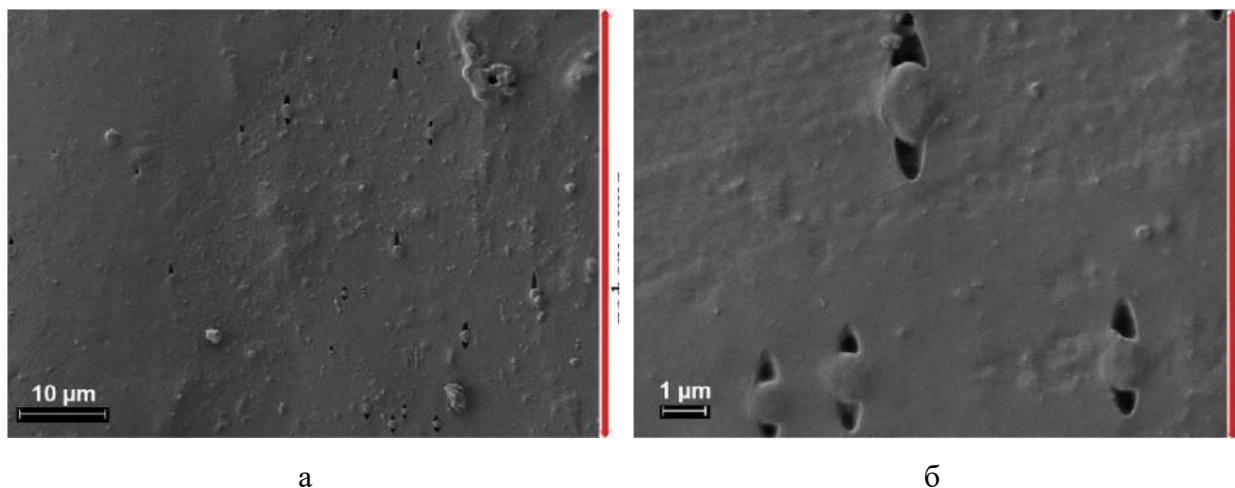


Рисунок 19 – СЭМ микрофотографии разорванной мембраны МФ-4СК в протонной форме при RH=32%

Таким образом, показано, что проводимость ПФСП мембран, растянутых до величин, лежащих в области необратимых деформаций (вплоть до 90% от начальной длины), после релаксации достигает значения, характерного для исходного образца. После деформации вплоть до разрыва для мембран наблюдается анизотропия ионного переноса. При влажности RH>32% проводимость разорванных мембран параллельно растяжению образца выше, чем перпендикулярно и даже выше, чем исходной мембраны в аналогичных условиях, несмотря на меньшее влагосодержание. При деформации мембран, в которых

поры изолированы (образцы, уравновешенные при низкой влажности $RH \leq 32\%$), проводимость разорванных мембран в направлении перпендикулярном растяжению выше, чем в параллельном. Изменение проводимости и возникновение ее анизотропии, наблюдаемые для разорванных мембран, связано с перестройкой системы пор и каналов в процессе растяжения, протекающей неодинаково в зависимости от влагосодержания образцов.

3.2. Изменение свойств ПФСП мембран за счет предварительной механической, термической и гидротермальной обработки

Ионный транспорт в ПФСП мембран происходит по системе пор и каналов и определяется их размером и соединенностью [2; 269]. С этой точки зрения можно предположить, что за счет модификации ПФСП мембран, направленной на изменение их внутривещного пространства, можно варьировать их свойства. Поскольку перенос катионов определяется скоростью переноса через наиболее узкие участки (каналы), то их расширение будет способствовать увеличению проводимости. В то же время, перенос анионов и неполярных молекул определяется объемом свободного раствора, то есть, фактически, размером пор. Поэтому, можно ожидать, что их расширение наряду с ростом проводимости будет сопровождаться снижением селективности.

ПФСП мембраны обладают «памятью» - их свойства (влагосодержание и ионная проводимость) необратимо меняются после обработки при различных температуре, влажности и химическом составе реагентов [19–21; 154]. Необратимость процессов, протекающих в ходе обработки мембран, связана протеканием конформационных превращений полимера при нагревании и их заторможенности после охлаждения до комнатной температуры. Влияние продолжительной гидротермальной и термической обработки ПФСП мембран на их свойства обычно рассматривается с точки зрения процессов деградации или увеличения проводимости в результате обработки в растворах кислот. Однако, в литературе нет сведений о влиянии непродолжительной обработки ПФСП мембран на систему пор и каналов и на их свойства. Для ПФСП мембран наблюдается парадокс Шредингера и за счет возникновения потенциала Доннана на границе мембраны с жидкой средой несмотря на одинаковую активность воды $a_w=1$ при $RH=100\%$ и в контакте с водой, влагосодержание отличается (см. подробнее раздел 1.1.3) [53]. Можно предположить, что давление паров воды будет влиять на влагосодержание и на размер пор мембран. Таким образом, целесообразно исследовать влияние термообработки мембран в контакте с водой и при различной влажности на их свойства. Механическое растяжение ПФСП мембран влияет на их микроструктуру, приводя к изменению формы пор. Данных о влиянии механической деформации на свойства ПФСП мембран в литературе немного и все они посвящены изучению проводимости и ее анизотропии [148; 240]. Следует учесть, что механическая деформация приводит к необратимым изменениям формы и размера пор и каналов [268]. Поэтому механическая деформация мембран, и последующая обработка, может существенно влиять на их транспортные свойства.

На примере экструзионной мембраны МФ-4СК (ЭМ=1100) показано влияние ее предварительной механической, термической и гидротермальной обработки в протонной и калиевой ионных формах на влагосодержание и транспортные свойства. Интересным представляется сопоставить изменение свойств мембран, находящихся в различной ионной форме, поскольку в зависимости от этого меняется их влагосодержание, размер пор и каналов [37]. Далее такие образцы будут обозначены как H^+ или K^+ .

Влияние термической обработки мембран при различной влажности и в контакте с водой при различной температуре

Мембраны МФ-4СК в H^+ и K^+ -форме, высушенные в вакууме, выдерживали при 80°C. Полученные образцы переводили в гидратированное состояние, погружая в воду на 6 ч и более. Влагосодержание и ионная проводимость мембран понижаются после термообработки при 80°C и последующей гидратации по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК (Таблица 8). Вероятно, увеличение подвижности полимерных цепей в процессе термообработки приводит к необратимой перестройке микроструктуры мембран и сужению пор и каналов в них. Увеличение энергии активации проводимости подтверждает предположение об уменьшении размера пор и каналов в мембране.

Таблица 8 – Влагосодержание (при RH=95%), ионная проводимость в контакте с водой и энергия ее активации для мембран МФ-4СК, подвергшихся термической обработке с последующей гидратацией

Образец	Влагосодержание, %	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} (30^\circ\text{C})$	$E_{\text{акт}}, \text{ кДж/моль}$
МФ-4СК- H^+ , без обработки	16.5	15.2	9.5±0.3
МФ-4СК- H^+ , сушка в вакууме, 80°C	13.1	7.9	11.4±0.4
МФ-4СК- K^+ , без обработки	6.5	5.7	16.2±0.5
МФ-4СК- K^+ , сушка в вакууме, 80°C	5.3	3.7	25.1±0.5

Изучено влияние обработки мембран МФ-4СК в гидратированном состоянии при 90°C и RH=60 и 90%. Такая обработка приводит к снижению влагосодержания и ионной проводимости приводит (Таблица 9). Наиболее значимое понижение влагосодержания (больше, чем в 2 раза по сравнению с необработанной мембраной МФ-4СК) наблюдается

для образца, выдержанного при RH=60%, t=90°C. При этом его ионная проводимость понижается более чем в 3 раза, а энергия ее активации возрастает на 40 %. Обработка мембраны при такой же температуре и более высокой влажности (RH=95%) также приводит к понижению влагосодержания, проводимости и энергии ее активации, однако разница с необработанной мембраной МФ-4СК гораздо меньше. Свойства ПФСП мембран, подвергшихся обработке в гидратированном состоянии, определяются соотношением осмотического давления внутри образца и давления паров воды в атмосфере, где он находится. В случае, когда давление паров воды <100%, в ходе обработки часть воды, находящейся в порах мембраны, переходит в окружающую среду, что сопровождается необратимым уменьшением ее влагосодержания. Причем, чем ниже влажность окружающей среды (то есть чем больше разница давления внутри мембраны и вне ее), тем больше отличие от свойств необработанной мембраны.

Таблица 9 – Влагосодержание (W, % при RH=95%), ионная проводимость в контакте с водой (σ , Ом⁻¹см⁻¹), энергия ее активации (E_{акт}, кДж/моль) и диффузионная проницаемость (P, см²/с) для мембран МФ-4СК в K⁺ форме после обработки при 90°C и различной влажности

Образец	W, %	$\sigma \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ см ⁻¹ (30°C)	E _{акт} , кДж/моль	P · 10 ⁸ 0.1 М KCl-H ₂ O, см ² /с
МФ-4СК, без обработки	6.5	5.3	16.2±0.5	5.62
МФ-4СК, 90°C, RH=95%	6.0	3.5	17.9±0.3	1.32
МФ-4СК, 90°C, RH=60%	3.1	1.7	22.2±0.5	0.10

Обработка мембраны МФ-4СК при RH=60% и t=90°C приводит к резкому уменьшению диффузионной проницаемости раствора KCl (Таблица 9). Причиной этого является то, что обработка при таких условиях сопровождается глубокой дегидратацией мембран. При этом происходит фиксация пористой структуры с малым размером пор и существенно уменьшается объем электронейтрального раствора внутри мембраны, через который осуществляется транспорт анионов.

Изменение размера внутрипорового пространства влияет на селективность переноса катионов через мембраны. Числа переноса катионов Na⁺ исследовали на мембранах в натриевой форме (Таблица 9) Числа переноса катионов Na⁺ определяли через мембраны в натриевой форме. Несмотря на снижение ионной проводимости мембран, подвергшихся обработке при RH<100%, селективность переноса катионов в них улучшается по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК от $t_{Na^+}^+ = 95.1\%$ для исходной МФ-4СК до $t_{Na^+}^+ = 97.5\%$ для

МФ-4СК, 90°C, RH=60%. Улучшение селективности происходит за счет снижения концентрации анионов во внутривапорном пространстве.

Обработка мембран МФ-4СК в гидротермальных условиях при высокой температуре приводит к обратному эффекту (Таблица 10). Изучено влияние гидротермальной обработки мембран МФ-4СК в K⁺-форме при 100, 120 и 140°C на их свойства. С увеличением температуры обработки влагосодержание, ионная проводимость и диффузионная проницаемость постепенно увеличиваются. При этом наиболее значимо увеличивается диффузионная проницаемость мембран – после обработки при 140°C ее значение возрастает в 4 раза по сравнению с исходной мембраной, в то время как проводимость отличается в 1.5 раза. Увеличение объема электронейтрального раствора приводит к снижению селективности переноса катионов (до $t_{Na^+}^+=90.3\%$).

Таблица 10 - Влагосодержание (W, %, при RH=95%), ионная проводимость в контакте с водой (σ , Ом⁻¹см⁻¹) и диффузионная проницаемость (P, см²/с) мембран МФ-4СК в K⁺ форме после гидротермальной обработки

Образец	W, %	$\sigma \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ см ⁻¹ (30°C)	Диффузионная проницаемость 0.1 М КСl P · 10 ⁸ , см ² /с
МФ-4СК, без обработки	6.5	5.3	5.62
МФ-4СК, t _{г0} =100°C	9.8	7.4	9.13
МФ-4СК, t _{г0} =120°C	10.4	7.7	16.2
МФ-4СК, t _{г0} =140°C	10.5	7.8	22.7

Влияние механической деформации на свойства ПФСП мембран

Целесообразно исследовать влияние механической деформации пленок растяжением до области необратимых деформаций. Предварительно мембраны МФ-4СК в K⁺-форме сушили в вакууме, поскольку их прочность в сухом состоянии выше, чем в гидратированном. На основании предварительных экспериментов, в которых мембраны МФ-4СК-С в K⁺-форме деформировали вплоть до разрыва (Рисунок 7), была выбрана деформация 80%, соответствующая напряжению 25±0.5 МПа, поскольку при этой нагрузке образцы уже находятся в области необратимых деформаций, но далеки от разрушения. После механической деформации некоторые образцы подвергали термической обработке в сухом состоянии при 80°C, при 90°C, RH=95% или в гидротермальной ячейке при 140°C. Все полученные образцы гидратировали выдерживая в воде не менее 6 часов.

Сушка мембраны МФ-4СК в вакууме и последующая термическая и механическая обработка приводят к необратимому изменению ее свойств (Таблица 11). После деформации с последующей гидратацией влагосодержание оказывается ниже, чем исходной мембраны МФ-4СК (уменьшается от 6.5 до 5.2%). Вместе с влагосодержанием уменьшается и ионная проводимость мембран. Однако, если после деформации выдержать мембраны при 80°C, то после гидратации наблюдается увеличение их влагосодержания (до 5.7%) и ионной проводимости. Обработка мембран после механической деформации в гидротермальной ячейке приводит к росту влагосодержания и проводимости как по сравнению с мембраной, которая подвергалась только деформации, так и с исходной МФ-4СК.

Таблица 11 - Влагосодержание (W, % при RH=95%) и ионная проводимость (в контакте с водой) мембран МФ-4СК в K⁺ форме, подвергшихся механической обработке

Образец	W, %	$\sigma \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ см ⁻¹ (30°C)
МФ-4СК, без обработки	6.5	5.3
МФ-4СК, деформация 80%, 25°C	5.2	3.9
МФ-4СК, деформация 80%, 80°C	5.7	4.1
МФ-4СК, деформация 80%, 90°C, RH=95%	6.0	5.1
МФ-4СК, деформация 80%, t _{ГО} =140°C	8.3	7.0

Механическую деформацию проводили на образцах, предварительно высушенных в вакууме, поэтому в ходе эксперимента в мембране присутствовали лишь изолированные друг от друга поры, а остальное пространство занимала гидрофобная матрица. Растяжение образцов сопровождается удалением пор друг от друга по направлению приложенной нагрузки и изменением их формы на эллипсовидную. Вместе с тем происходит ориентация системы пор и каналов в этом же направлении (подробнее см. раздел 3.1). Более низкие значения проводимости мембран, подвергшихся механической деформации, и более высокие значения энергии ее активации (18-19.5 кДж/моль по сравнению с 16.2±0.5 кДж/моль для исходной МФ-4СК) позволяют сделать вывод о том, что более разряженное расположение пор в мембране в результате обработки сохраняется и после ее гидратации. Термообработка мембран, подвергшихся механической деформации, приводит к увеличению их влагосодержания. Сорбция воды сопровождается расширением пор. Это в свою очередь затрагивает гидрофобные полимерные цепи вблизи функциональных групп. При деформации они ориентируются параллельно оси растяжения и для их дальнейшего перемещения необходимо больше усилий. Это препятствует растяжению пор в процессе

гидратации. Вместе с тем, при нагревании в сухом состоянии или в контакте с водой происходит релаксация структуры. Повышение подвижности отдельных звеньев макромолекул облегчает гидратацию и позволяет повысить влагосодержание и проводимость мембран.

Показано, что для варьирования свойств ПФСП мембран можно использовать предварительную обработку путем механической деформации и/или термического воздействия при различной влажности и в контакте с водой при различной температуре. Выявлена корреляция между изменением влагосодержания, ионной проводимости, диффузионной проницаемости и селективности переноса катионов. Снижение внутривещного пространства в мембранах в результате механической деформации, термообработки в сухом и в гидратированном состоянии при $RH < 100\%$ приводит к снижению влагосодержания и ионной проводимости наряду с увеличением селективности переноса катионов. Расширение пор за счет сорбции дополнительного количества воды в результате обработки в гидротермальных условиях при высокой температуре приводит к снижению селективности переноса катионов наряду с ростом ионной проводимости.

3.3. Влияние природы диспергирующей жидкости при получении ПФСП мембран методом отливки

Перспективным способом получения ПФСП мембран, в том числе гибридных, является отливка мембран из дисперсий, поскольку именно он позволяет формировать пленки маленькой толщины (20-50 мкм) и дополнительно модифицировать их путем внедрения заданной концентрации допантов, способствующих росту влагосодержания или количества сорбируемых органических растворителей, ионной проводимости, селективности ионного переноса и упрочнению. Кроме того, дисперсии полимера нужны для создания каталитических чернил для МЭБ. Проблемой получения подобных мембран методом отливки некоторое время являлась низкая прочность. Ее решением оказался выбор правильного температурного режима удаления растворителя [270]. В большинстве растворителей ПФСП образуют дисперсии из-за несовместимости диспергирующей жидкости и гидрофобной основной цепи полимера [242]. В литературе представлен ряд работ, в которых показано, что при отливке мембран Nafion их микроструктура сильно зависит от условий получения пленок (диспергирующая жидкость, скорость и температура удаления растворителя) [22; 241; 242]. Это связано с тем, что, в зависимости от ее природы и противоиона меняется морфология полимера в дисперсии. Взаимодействия полимер-полимер и полимер-диспергирующая жидкость влияют на степень разделения фаз и равномерность микроструктуры формируемых методом отливки мембран и определяют их транспортные и механические свойства.

В процессе удаления растворителя из дисперсий Nafion® в зависимости от его природы гелеобразование происходит при различной концентрации полимера и по разному механизму [271]. Механические свойства полученных методом отливки мембран отличаются вплоть до 4 порядков в зависимости от диспергирующей жидкости, и наиболее прочными являются мембраны, полученные из дисперсий в апротонных растворителях. Прочность мембран тем выше, чем более «спутаны» друг с другом полимерные цепи. Ионная проводимость в ПФСП мембран, полученных методом отливки, также может сильно меняться в зависимости от природы растворителя [243; 244].

В литературе в основном приводятся данные о влиянии состава дисперсии на основе Nafion® на механические свойства получаемых мембран. Вместе с тем, основываясь на уже опубликованных сведениях о влиянии природы диспергирующей жидкости на самоорганизацию полимера, не вызывает сомнений тот факт, что в зависимости от полярности растворителя, размера его молекул и диэлектрической проницаемости, можно ожидать, что влагосодержание и транспортные свойства мембран, получаемых методом

отливки, будут существенно отличаться. При этом важно установить взаимосвязь между составом дисперсии, морфологией полимеров в них и микроструктурой формируемых мембран. Это может позволить направленно получать материалы с оптимизированными свойствами, в том числе без использования модификаторов. Таким образом варьирование состава дисперсии при отливке мембран можно рассматривать в качестве эффективного метода подготовки мембран, определяющего комплекс их свойств.

Согласно литературным данным, в воде ПФСП образуют структуры типа стержней диаметром около 2 нм, сформированных гидрофобными цепями, по бокам от которых располагаются гидрофильные боковые цепи [37; 241]. В контакте с апротонными растворителями макромолекулы ПФСП представляют собой хаотичные клубки размером несколько нанометров, а подвижность основных и боковых цепей высокая [272–274]. Такое существенное отличие в морфологии полимера будет влиять на свойства формируемых мембран. Было изучено влияние состава дисперсий ПФСП на примере Nafion® с ЭМ 1100 в зависимости от природы диспергирующей жидкости (H₂O, N,N-диметилформамид (ДМФА) и N,N-диметилацетамид (N,N-ДМА)) на свойства формируемых из них методом отливки мембран. Рассматриваемые диспергирующие жидкости имеют различную диэлектрическую проницаемость, а также отличаются сродством к ПФСП. Дисперсии полимера в Na⁺-форме в N,N-ДМА и ДМФА (5 мас.%) были получены в лабораторных условиях. Также была использована коммерческая водная дисперсия Nafion® в H⁺-форме (10 мас.%, ЭМ=1100). Динамическая вязкость дисперсий Nafion® увеличивается в ряду H₂O << N,N-ДМА ~ ДМФА от $\eta=4.81$ до 9.19 и 9.25 мПа·с (при 25°C). В контакте с полярными растворителями, такими как, вода (диэлектрическая проницаемость $\epsilon=81$), макромолекулы локализуются так, чтобы обеспечить минимальную площадь контакта перфторированных гидрофобных цепей и молекул растворителя. При этом основные цепи формируют структуры типа стержней, а боковые цепи с гидрофильными функциональными группами находятся на их поверхности (Рисунок 2). Макромолекулы с такой морфологией не склонны к агломерации и вязкость водных дисперсий ПФСП значительно меньше, чем дисперсий в полярных апротонных растворителях, таких как ДМФА, N,N-ДМА.

При удалении растворителя происходит перестройка микроструктуры полимера. Гидрофобные перфторированные цепи обеспечивают высокую прочность ПФСП мембран, а в случае пленок, полученных методом отливки, важным фактором для этого является переплетение макромолекул и формирование сетки сцепления [275]. Электростатическое отталкивание функциональных -SO₃H групп в водной дисперсии препятствует этому процессу и формируются пленки с низкой прочностью и стабильностью.

Диэлектрическая проницаемость апротонных полярных растворителей, таких как ДМФА ($\epsilon=36.7$) и N,N-ДМА ($\epsilon=37.8$), значительно ниже, чем воды. В их окружении макромолекулы ПФСП сворачиваются в клубки и боковые цепи с сульфогруппами на конце могут находиться вблизи основной перфторированной цепи. Сродство между гидрофобной матрицей ПФСП и молекулами таких диспергирующих жидкостей способствует их плотному контакту. Такая морфология полимера приводит к тому, что вязкость дисперсий в ДМФА и N,N-ДМА значительно выше, чем в воде, даже несмотря на меньшую концентрацию полимера. В процессе удаления растворителя макромолекулы ПФСП переплетаются, что обеспечивает хорошие механические свойства и стабильность формируемых мембран. Также следует отметить, что удаление растворителя при отливке мембран из дисперсий полимера в ДМФА и N,N-ДМА в Na^+ -форме происходит при более высокой температуре, чем из водной дисперсии в H^+ -форме. Это способствует дополнительному увеличению подвижности макромолекул и их запутыванию.

Морфология ПФСП в дисперсии определяет свойства формируемых мембран. Количество сорбируемой воды и протонная проводимость мембран в H^+ -форме, полученных из дисперсий в различных жидкостях, уменьшается в ряду вода > ДМФА > N,N-ДМА (Таблица 12, Рисунок 20). При переходе от водной дисперсии к дисперсии в N,N-ДМА значения проводимости в контакте с водой уменьшаются в 2 раза. Энергия активации проводимости, напротив, увеличивается в этом ряду от 4.7 ± 0.1 кДж/моль для мембраны, полученной из водной дисперсии до 15.1 ± 0.6 кДж/моль для мембраны, полученной из дисперсии в ДМФА.

Таблица 12 - Влагосодержание (W, %) и протонная проводимость (σ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, при 30°C) мембран, полученных методом отливки из различных диспергирующих жидкостей, в H^+ -форме в контакте с водой

Диспергирующая жидкость	W (H_2O), %	σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
Вода	29.2 ± 0.2	$4.9 \cdot 10^{-3}$
ДФМА	25.3 ± 0.1	$3.0 \cdot 10^{-3}$
N,N-ДМА	23.3 ± 0.1	$2.3 \cdot 10^{-3}$

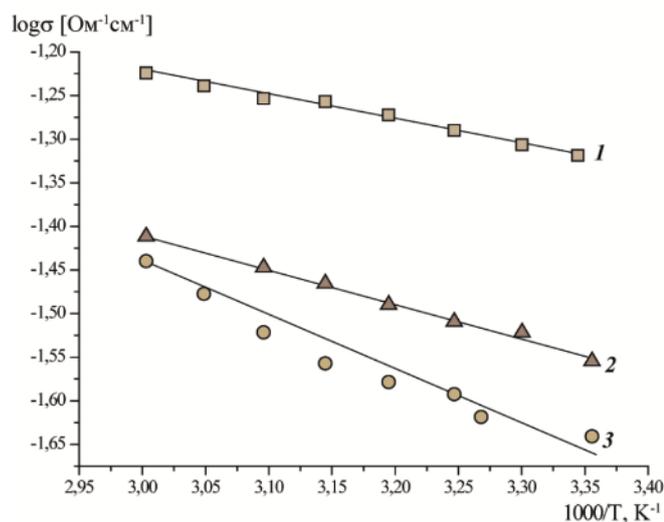


Рисунок 20 – Температурные зависимости протонной проводимости в контакте с водой для мембран Nafion, полученных отливкой из дисперсий в H_2O (1), ДМФА (2) и N,N-ДМА (3)

Поскольку при получении пленок из водной дисперсии степень переплетения макромолекул низкая, перфторированная матрица не ограничивает сорбцию воды, поэтому влагосодержание и проводимость мембран Nafion, полученных из водной дисперсии, гораздо выше, чем из дисперсий в ДМФА и N,N-ДМА. Однако такие мембраны не могут быть использованы на практике из-за неудовлетворительных механических свойств.

3.4. УЗ обработка растворов и дисперсий Nafion и ее влияние на свойства мембран

При получении гибридных материалов на основе ПФСП (гибридных мембран методом отливки или при подготовке каталитических чернил для МЭБ) необходимо добиться равномерного распределения неорганических наночастиц по размеру и в объеме материала. Качество материалов понижается за счет агломерации, являющейся основной проблемой в технологии наноматериалов. Для получения однородных мембран преимущественно используют УЗ обработку раствора полимера без или в присутствии допанта [195; 252–254; 256; 257]. Однако исследований влияния УЗ на свойства растворов Nafion® в литературе практически нет и в статьях зачастую даже не приводятся условия обработки.

УЗ воздействие на полимеры используют для уменьшения молекулярной массы полимеров, поскольку оно приводит к разрыву основных цепей, сохраняя при этом химическую структуру [261–263]. При УЗ воздействии при прохождении акустической волны в жидкости в фазе разряжения возникают микрополости, которые затем схлопываются. Это явление, называемое кавитацией, сопровождается локальным повышением температуры и давления, возникновением ударных волн [276]. В результате этого происходит разрыв С-С связей основной цепи и снижение вязкости растворов полимера.

Изменение молекулярно-массового распределения (ММР), вязкости растворов и дисперсий будет влиять на свойства мембран, полученных из них методом отливки. Кроме того, кавитация может вызвать сонолиз присутствующих в растворе молекул воды с образованием Н• и ОН• радикалов [276]. Состав полимера в результате взаимодействия с радикалами будет меняться и может происходить отрыв функциональных групп. Таким образом, присутствие и количество воды в растворе ПФСП будет влиять на состав ПФСП мембран и их свойства.

Изучение влияния УЗ обработки растворов ПФСП на примере Nafion® путем варьирования интенсивности и продолжительности воздействия и природы растворителя на свойства растворов и мембран, которые из них формируются, позволит получать материалы с оптимизированными свойствами. Будут использованы коммерчески доступные растворы в воде и в смеси низших алифатических спиртов в протонной форме, а также растворы полимера в натриевой форме в ДМФА и N,N-ДМА. Исследование растворов с различными типами растворителей и противоионов позволит выявить влияние вклада ионных взаимодействий на изменение свойств под воздействием УЗ. Обоснованный

выбор условий получения материалов на основе ПФСП (мембран, в том числе гибридных и каталитических слоев МЭБ) будет способствовать улучшению работы МЭБ, увеличению времени их эксплуатации и, в конечном счете, к снижению себестоимости вырабатываемой энергии.

3.4.1. Влияние УЗ воздействия на водно-спиртовые растворы Nafion

Изучено изменение состава и свойств ПФСП в зависимости от мощности и длительности УЗ воздействия на водно-спиртовой раствор Nafion® (5 мас.%, ЭМ 1100). Вязкость растворов уменьшается с увеличением продолжительности воздействия (Рисунок 21). После 60 и 1440 минут обработки в УЗ ванне вязкость растворов понижается в 1.5 и более чем в два раза по сравнению с исходным раствором ($\eta=15.0, 10.4$ и 6.40 мПа·с при 25°C для $t=0, 120$ и 1440 мин). УЗ обработка с помощью зонда приводит к получению растворов с более низкой вязкостью. Так, после 60 мин УЗ обработки в УЗ ванне вязкость раствора почти в 2 раза выше, чем после УЗ обработки с помощью зонда с амплитудой 50 % (11.6 и 6.69 мПа·с при 25°C соответственно). Это связано как с приборными особенностями (в УЗ ванне эффект слабее из-за меньшей мощности), так и с более низкой температурой раствора в ходе его обработки с использованием погружного зонда из-за охлаждения в ледяной ванне. Повышение мощности УЗ обработки за счет увеличения амплитуды в случае УЗ зонда также приводит к понижению вязкости раствора (вязкость растворов после 10 минут УЗ обработки при амплитуде 30, 50 и 90 % при 25°C составляет 11.0, 10,7 и 8.45 мПа·с соответственно, Рисунок 21б). УЗ обработка растворов Nafion® приводит к необратимому уменьшению вязкости (через 1 месяц после УЗ обработки вязкость меняется не более чем на 1%).

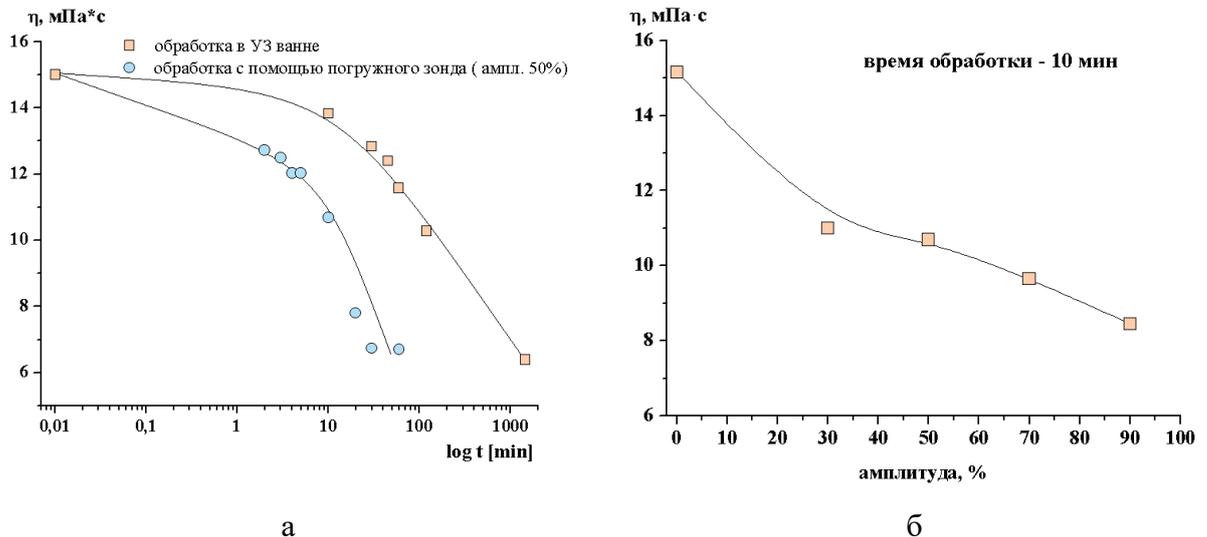


Рисунок 21 - Зависимости динамической вязкости растворов Nafion® от времени УЗ обработки малой мощности и высокой мощности с амплитудой 50% (а) и от амплитуды УЗ обработки высокой мощности в течение 10 минут (б)

Уменьшение вязкости в результате УЗ воздействия возможно вследствие разрушения агломератов, однако принимая во внимание существенное изменение вязкости, можно полагать, что, помимо этого, происходит дегградация макромолекул с разрывом С-С связей и образованием карбоксильных групп в местах разрыва. При УЗ воздействии на растворы полимера происходит разрыв С-С связей основной цепи в центре макромолекул, причем разрушение начинается с наиболее длинных макромолекул [262]. После достижения определенной вязкости, дальнейшего уменьшения длины цепи не происходит. Анализ ММР ПФСП затруднен из-за склонности макромолекул к агломерации, а также сложности пробоподготовки: ПФСП сложно растворить в большинстве растворителей, используемых в гелепроникающей хроматографии (ГПХ) и других методах. Например, для подготовки разбавленных растворов для ГПХ полимера Nafion в диметилсульфоксиде и ДМФА проводят предварительную обработку при высоком давлении и $t > 200^\circ\text{C}$ [277]. Такое воздействие само по себе может приводить к изменению вязкости и ММР полимера, поэтому на основании таких данных нельзя достоверно сделать вывод о влиянии УЗ воздействия на размер макромолекул ПФСП.

Сопоставление спектров ^{19}F ЯМР растворов Nafion® до и после обработки в УЗ ванне в течение 1440 мин показывает, что сигнал в области 142.5 м.д., соответствующий CF-группам боковой цепи, присутствует в спектрах растворов до и после УЗ обработки (Рисунок 22). Сигналы в области 119.6 и 118.6 м.д. соответствуют атомам фтора CF_2 основной цепи и атомам фтора вблизи сульфогрупп CF_2S . В результате УЗ воздействия появляется дополнительный сигнал в области более слабого поля (118.2 м.д.), соответствующий атому фтора вблизи карбоксильной группы (Рисунок 22 б). Из-за несимметричной формы основной линии с максимумом при 119.5 м.д., проявляющейся в уширении правого крыла, разложение имеет достаточно большую погрешность.

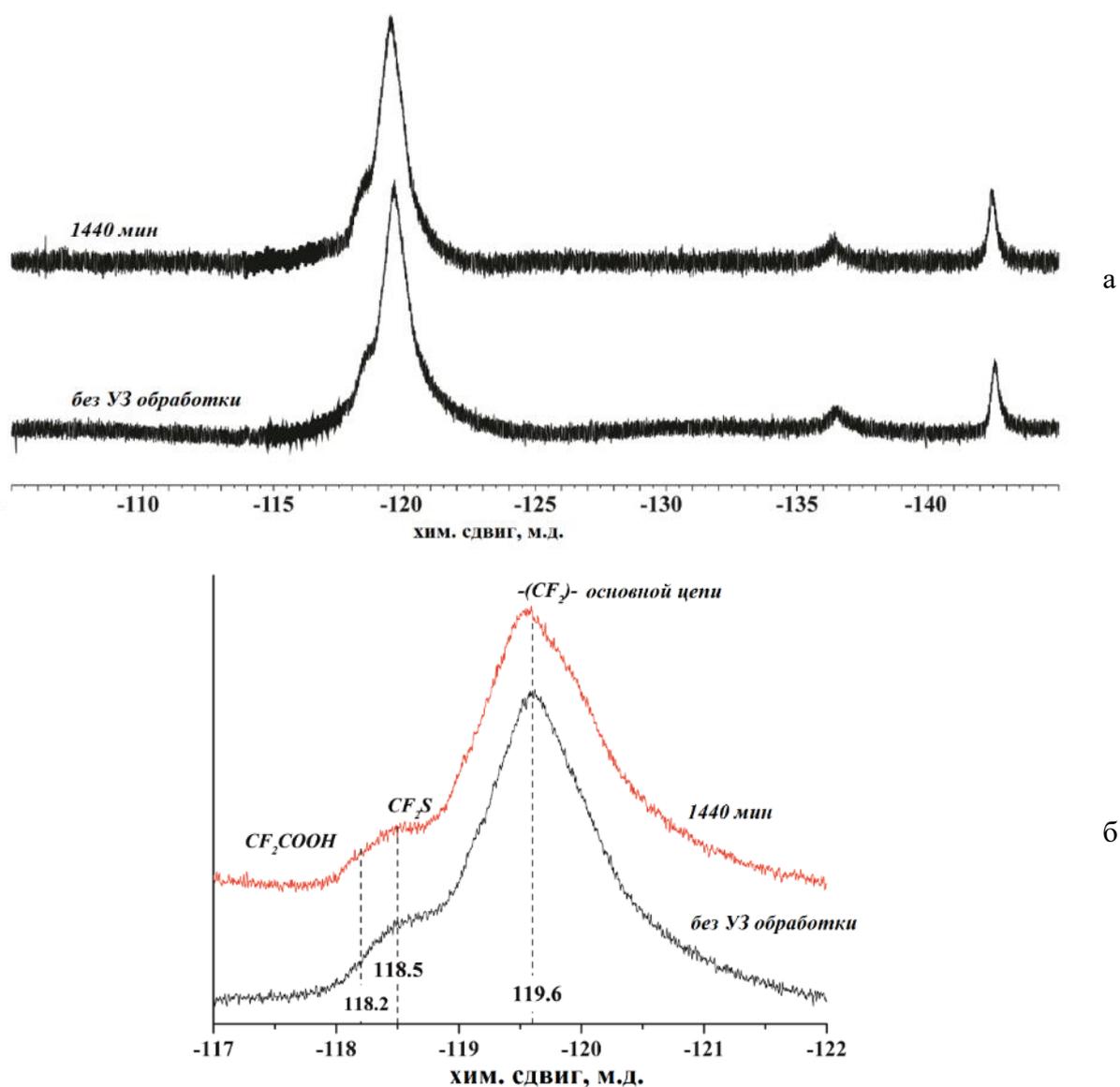
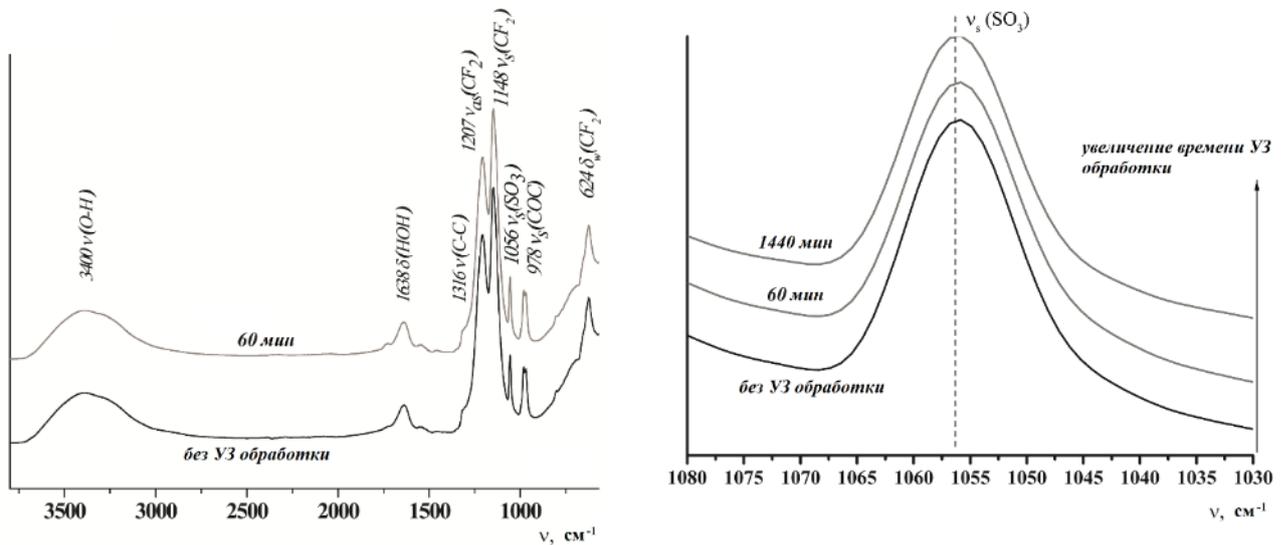


Рисунок 22 - Фрагменты ^{19}F ЯМР спектров водно-спиртовых растворов Nafion до и после УЗ обработки в течение 1440 минут в УЗ ванне

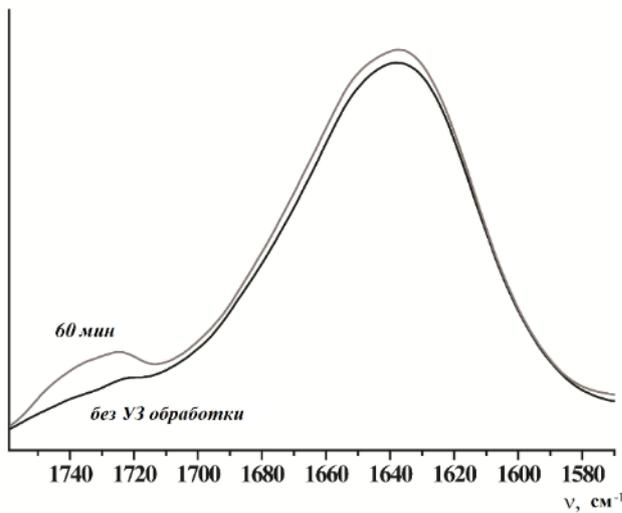
Сопоставление ИК спектров растворов полимеров до и после УЗ обработки показывает, что положение основных сигналов не изменяется. В ИК спектрах растворов полимеров большое число сигналов перекрывается, поэтому более детально анализировали ИК спектры мембран, полученных из соответствующих растворов методом отливки. ИК спектры мембран, полученных из растворов полимеров до и после УЗ обработки, почти идентичны (Рисунок 23), однако в результате длительной УЗ обработки площадь пиков в области валентных колебаний сульфогрупп ($\nu_s \sim 1056 \text{ см}^{-1}$) уменьшается на 10%. Следует также отметить существенное усиление слабых полос в области валентных колебаний С=О групп карбоновых кислот ($\nu = 1740\text{-}1700 \text{ см}^{-1}$) (Рисунок 23в). Образование карбоксильных групп в полимере Nafion возможно двумя путями. Во-первых, в местах разрыва основных цепей макромолекул вследствие воздействия ударных волн. Во-вторых, в результате атаки

$\text{H}\cdot$ и $\text{OH}\cdot$ радикалов на третичные атомы углерода боковой и основной цепей ПФСП. Такое воздействие приведет к потере функциональных сульфогрупп и образованию карбоксильных групп. Радикалы $\text{H}\cdot$ и $\text{OH}\cdot$ появляются в результате разложения молекул воды, присутствующих в растворе Nafion.



а

б



в

Рисунок 23 - ИК спектры (а) и их фрагменты (б, в) для образцов мембран Nafion® в гидратированном состоянии, полученных из растворов полимера после обработки в УЗ ванне в течение различного времени (от 0 до 1440 мин)

Дополнительным подтверждением появления карбоксильных групп в полимере после УЗ обработки является некоторое увеличение ИОЕ мембран. Так после обработки в УЗ ванне в течение 0, 45 и 1440 минут значения ИОЕ мембран составляют 0.95, 0.96 и 1.0 мг-экв/г, соответственно. Небольшой рост ИОЕ может быть связан с увеличением доступности функциональных групп вследствие деагломерации макромолекул и в результате образования карбоксильных групп в местах разрыва макромолекул.

Подтверждением гипотезы об уменьшении длины макромолекул ПФСП в ходе УЗ обработки растворов является изменение механических свойств мембран, полученных из них (Рисунок 24, Таблица 13). Больше всего изменяется величина удлинения на разрыве. Для мембран, полученных из растворов после длительной УЗ обработки, эта величина уменьшается в 2-3 раза (от 41 ± 1 до 15 ± 2 % для мембран, полученных из растворов полимера после 0 и 1440 мин обработки в УЗ ванне). Известно, что с уменьшением длины цепи полимеров их способность к деформации также уменьшается. Прочность на разрыв, модуль Юнга и предел вынужденной эластичности уменьшаются в существенно меньшей степени – на 15-20% (Таблица 13).

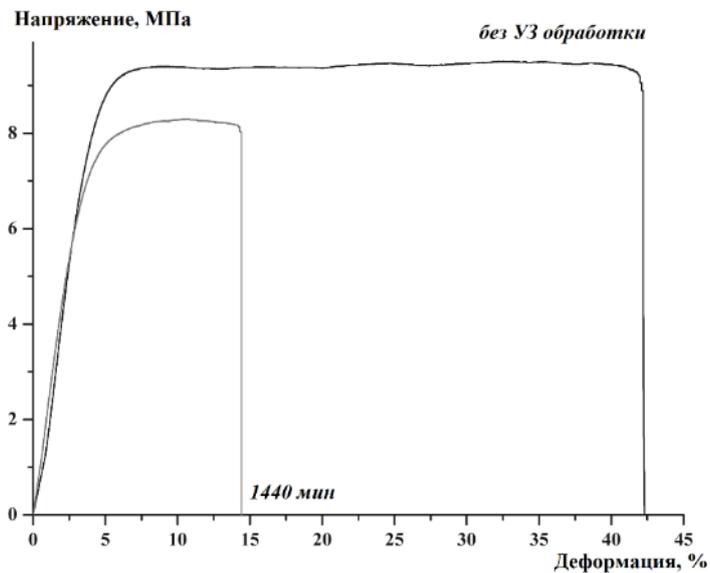


Рисунок 24 - Кривые напряжение-деформация для образцов мембран Nafion®, полученных из растворов полимера без УЗ обработки и после 1440 минут обработки в УЗ ванне. Образцы были предварительно выдержаны при RH=32%

Таблица 13 - Механические свойства мембран Nafion®, полученных из растворов полимера без УЗ обработки и после 1440 минут обработки в УЗ ванне. Образцы были предварительно выдержаны при RH=32%.

Время обработки в УЗ ванне, мин	Прочность на разрыве, МПа	Максимальное удлинение, %	Модуль Юнга, МПа	Предел вынужденной эластичности, МПа
0	9.6 ± 0.2	41 ± 1	269 ± 9	9.6 ± 0.2
1440	8.3 ± 0.2	15 ± 2	232 ± 5	8.0 ± 0.2

Зависимости влагосодержания мембран в протонной форме в контакте с водой от вязкости раствора полимера и времени обработки проходят через максимум для образцов при 45 минутах обработки в УЗ ванне (28.5%) и 5 минутах УЗ обработки с помощью погружного зонда при амплитуде 50% (27.5%) (Рисунок 25). Влагосодержание мембраны Nafion, полученной из необработанного раствора, составляет 23.8%. После достижения максимума, количество воды в мембранах начинает постепенно снижаться. Влагосодержание образцов, полученных из растворов полимера после длительной УЗ обработки высокой и малой мощности, ниже, чем исходной мембраны Nafion (~22.0% для мембран, полученных из растворов после УЗ с помощью погружного зонда с амплитудой 50% в течение 60 минут и 1440 минут обработки в УЗ ванне).

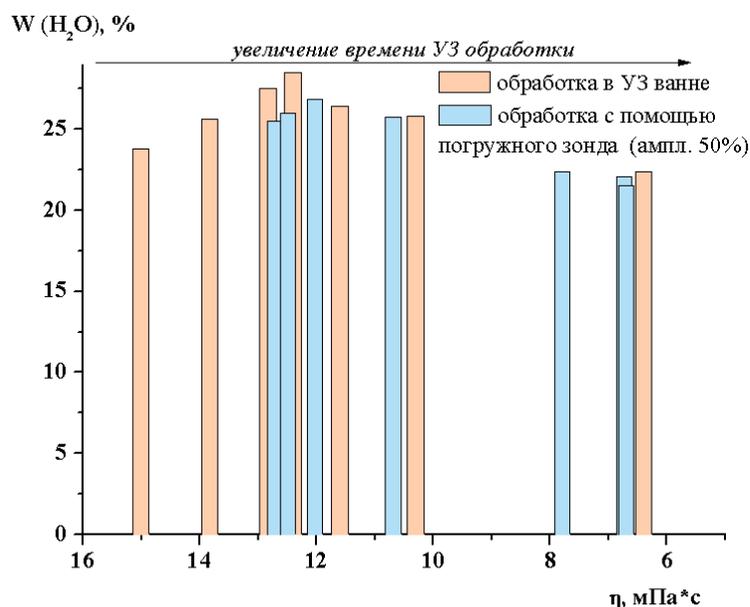


Рисунок 25 - Влагосодержание мембран Nafion в протонной форме в контакте с водой (W, %) в зависимости от вязкости раствора полимера. УЗ обработку растворов проводили с помощью УЗ ванны и погружного зонда с амплитудой 50%

Мощность УЗ воздействия на раствор полимера также влияет на величину влагосодержания получаемых мембран. При обработке растворов Nafion® погружным зондом в течение 10 минут при увеличении амплитуды до 50-70 % влагосодержание мембран в контакте с водой в протонной форме возрастает от 23.8% для исходной мембраны до 26.2-26.3 % для мембран, полученных из растворов полимера после УЗ обработки. УЗ обработка при более высокой мощности (амплитуда 90%) приводит к снижению влагосодержания вплоть до величины, близкой для исходной мембраны Nafion® (до 24.0 %).

Ход зависимости влагосодержания от времени и мощности УЗ обработки сохраняется и при низкой влажности. При $RH=30\%$ влагосодержание мембран Nafion, полученных после УЗ обработки раствора полимера в УЗ ванне в течение 30 минут и с помощью погружного зонда (амплитуда 50%) в течение 5 минут, увеличивается до 4.5-4.6% по сравнению с 3.6% для исходной мембраны, полученной из раствора полимера без УЗ обработки. Длительная УЗ обработка приводит к снижению влагосодержания по сравнению с исходной мембраной (после 1440 минут обработки раствора в УЗ ванне влагосодержание в протонной форме составляет 2.7%).

Протонная проводимость мембран в контакте с водой и при $RH=32\%$ в зависимости от времени УЗ обработки раствора полимера проходит через максимум (Рисунок 26). Наиболее высокая проводимость (на 40-45% выше, чем образца сравнения) получена для образцов после 30-45 минут обработки в УЗ ванне и 10-20 минут УЗ обработки с помощью погружного зонда (амплитуда 50%). Более продолжительное УЗ воздействие сопровождается уменьшением протонной проводимости, однако при высокой влажности значения остаются на 10-15% выше, чем для исходной мембраны.

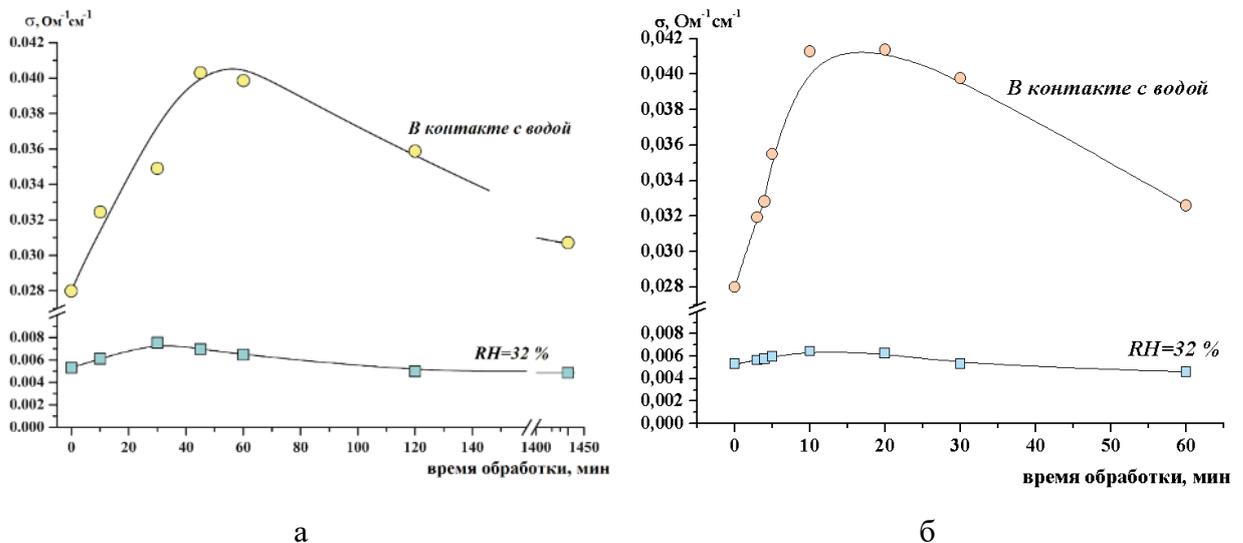


Рисунок 26 - Зависимость протонной проводимости мембран Nafion при 30°C и $RH=32\%$ от времени УЗ обработки растворов полимера в УЗ ванне (а) и с помощью погружного зонда (амплитуда 50%)

Энергия активации протонной проводимости мембран в контакте с водой практически не меняется после УЗ обработки растворов полимера и для всех исследуемых образцов ее значения находятся в диапазоне 7.4-8.5 кДж/моль. При низкой влажности наблюдается уменьшение значения энергии активации проводимости от 16.0 кДж/моль для мембраны

Nafion, полученной из необработанного раствора, до 13.3-13.8 кДж/моль для мембран, полученных из растворов полимера после УЗ обработки.

Влагосодержание и ионная проводимость мембран в натриевой форме ниже, чем в протонной вследствие меньшей энергии гидратации ионов натрия (Рисунок 27). УЗ обработка раствора полимера приводит к монотонному увеличению ионной проводимости мембран в Na^+ -форме с ростом времени воздействия. Однако, если проводимость мембран, полученных из раствора полимера после 1 часа обработки в УЗ ванне, возрастает на 20% по сравнению с проводимостью исходной мембраны, то при дальнейшем воздействии она почти не изменяется (проводимость мембран в контакте с водой при 30°C до и после 60 и 1440 минут УЗ обработки растворов составляет $11.4 \cdot 10^{-3}$, $13.6 \cdot 10^{-3}$ и $13.9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, соответственно). Одновременно наблюдается постепенный рост влагосодержания мембран при контакте с водой от 15.2 для исходной до 15.6 молекул воды на функциональную группу при обработке в течение 1440 минут.

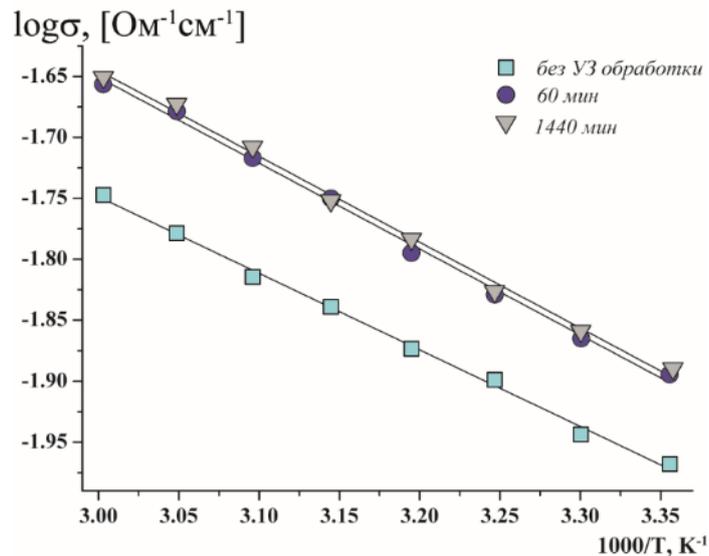


Рисунок 27 - Температурная зависимость ионной проводимости мембран Nafion, полученных из растворов без обработки и после 60 и 1440 минут обработки в УЗ ванне, в Na^+ форме. Измерения проведены в контакте с водой

Числа переноса ионов натрия через исследуемые мембраны уменьшаются с ростом времени УЗ обработки от $t^+(\text{Na}^+) = 94.1 \pm 0.3\%$ для исходной, до $t^+(\text{Na}^+) = 91.5 \pm 0.3\%$ для мембраны, полученной из раствора после 1440 минут обработки в УЗ ванне, и до $t_+(\text{Na}^+) = 89.8 \pm 0.2\%$ и $t^+(\text{Na}^+) = 85.8 \pm 0.2\%$ для мембран, полученных из растворов после УЗ обработки погружным зондом в течение 10 и 60 минут (амплитуда 50%).

УЗ обработка растворов полимера приводит к увеличению газопроницаемости водорода через полученные мембраны по сравнению с исходной. Газопроницаемость

водорода (при 30°C и 100% RH) увеличивается на 25% от $(1.58 \pm 0.02) \cdot 10^{-7}$ см²/с для Nafion, полученной из раствора без УЗ обработки до $(1.77 \pm 0.07) \cdot 10^{-7}$ и $(1.96 \pm 0.04) \cdot 10^{-7}$ см²/с для мембран, полученных из растворов после УЗ обработки с помощью погружного зонда (амплитуда 50%) в течение 10 и 60 минут, соответственно.

На примере полимера Nafion® показано, что УЗ обработка растворов влияет на влагосодержание и скорость переноса ионов и молекул через мембраны, полученные методом отливки. При УЗ обработке растворов Nafion происходит снижение их вязкости в том числе за счет деагломерации макромолекул и уменьшения их размера. Это приводит к тому, что звенья макромолекул и боковые цепи с функциональными группами на конце становятся более подвижными. В результате этого при формировании мембран образуются поры большего размера с большей степенью связанности. Подтверждением этого является увеличение ИОЕ мембран, полученных из растворов после УЗ обработки, за счет роста количества доступных для обмена функциональных групп. При более высоком влагосодержании поры и соединяющие их каналы шире, что способствует росту ионной проводимости. Следует отметить, что это сохраняется при низкой влажности и проводимость мембран, полученных из растворов после непродолжительной УЗ обработки, в этих условиях существенно выше, чем исходной мембраны. Вместе с тем сорбция дополнительной воды сопровождается увеличением объема электронейтрального раствора и ростом неселективного переноса анионов и недиссоциированных молекул газов через них.

После непродолжительной УЗ обработки основным эффектом является повышение связанности пор и доступности функциональных групп, однако при более длительной обработке более важную роль играет изменение химического состава полимера. С увеличением продолжительности обработки уменьшается количество функциональных сульфогрупп и возрастает число карбоксильных групп, формирующихся в местах разрыва основных цепей и отрыва боковых. При этом наблюдается увеличение ИОЕ мембран, что подтверждает увеличение общего числа кислотных групп в мембране. Дополнительным подтверждением этого является повышение ионной проводимости мембран в натриевой форме даже после длительного УЗ воздействия. При этом в протонной форме диссоциация карбоксильных групп подавляется из-за высокой кислотности сульфогрупп и протонная проводимость мембран, полученных из растворов после длительного УЗ воздействия ниже, чем исходной мембраны. При низком влагосодержании число доступных для переноса протона акцепторных групп становится слишком мало и возможно участие карбоксильных групп в транспорте протонов, поэтому энергия активации переноса протонов для таких мембран сохраняет низкие значения даже после длительной УЗ обработки.

3.4.2. Влияние УЗ воздействия на дисперсии Nafion в полярных протонных и апротонных растворителях

Изучено влияние природы диспергирующей жидкости на изменение состава и свойств материалов на основе Nafion после УЗ обработки дисперсий в протонных (вода) и апротонных (ДМФА и N,N-ДМА) жидкостях с помощью погружного зонда (амплитуда 50%). УЗ обработка дисперсий Nafion в полярных апротонных растворителях, как и в случае водно-спиртовых растворов, приводит к снижению вязкости по сравнению с исходной дисперсией (Таблица 14). Необратимое уменьшение вязкости дисперсий Nafion в ДМФА и N,N-ДМА свидетельствует об уменьшении длины макромолекул. В результате УЗ обработки дисперсии Nafion в воде вязкость, напротив, возрастает на 10 и 65% после 10 и 60 минут УЗ обработки. Однако в отличие от дисперсий в ДМФА и N,N-ДМА, где изменение вязкости необратимо, в случае водной дисперсии вязкость постепенно снижается и через 7 суток после УЗ обработки составляет $\eta=5.37$ мПа·с при 25°C. Увеличение вязкости водной дисперсии после УЗ обработки может происходить из-за сшивки макромолекул в результате взаимодействия их фрагментов, которые образуются при атаке Н• и ОН• радикалами (продуктами сонолиза). В случае водно-спиртовых растворов Nafion такого эффекта не наблюдалось из-за недостаточного количества воды.

Таблица 14 - Значения динамической вязкости (η , мПа·с, при 25°C) дисперсий Nafion в протонной форме в воде (10 мас.%) и в натриевой форме в ДМФА и N,N-ДМА (5 мас.%) до и после УЗ обработки с помощью погружного зонда (амплитуда 50%)

Диспергирующая Жидкость \ Время УЗ обработки	0 мин	10 мин	60 мин
Вода	4.82	5.31	7.57
ДФМА	9.25	4.50	3.67
N,N-ДМА	9.19	5.48	4.64

По данным ИК спектроскопии после УЗ обработки водной дисперсии Nafion в течение 10 и 60 минут с помощью погружного зонда (амплитуда 50%) на 10 и 25% уменьшается площадь пика, соответствующего валентным колебаниям сульфогрупп $\nu_s(\text{SO}_3)=1056$ см⁻¹ (Рисунок 28). Подтверждением потери части функциональных групп является изменение ИОЕ мембран, полученных из дисперсий после УЗ обработки. ИОЕ образцов, полученных из дисперсий Nafion® в ДМФА и N,N-ДМА, без УЗ обработки составляет 1.0 мг-экв/г, а

после 60 минут УЗ обработки уменьшается до 0.94-0.95 мг-экв/г. В результате УЗ обработки водной дисперсии Nafion® ИОЕ снижается значительно: от 1.1 мг-экв/г для исходной мембраны до 1.0 мг-экв/г для мембраны, полученной из дисперсии после 60 минут УЗ обработки. В случае водной дисперсии в процессе УЗ обработки формируются продукты сонолиза воды, под их воздействием деградация полимера происходит более существенно. Кроме того, принимая во внимание морфологию полимера в водной дисперсии и высокую доступность сульфогрупп можно заключить, что их отрыв при УЗ обработке происходит легче.

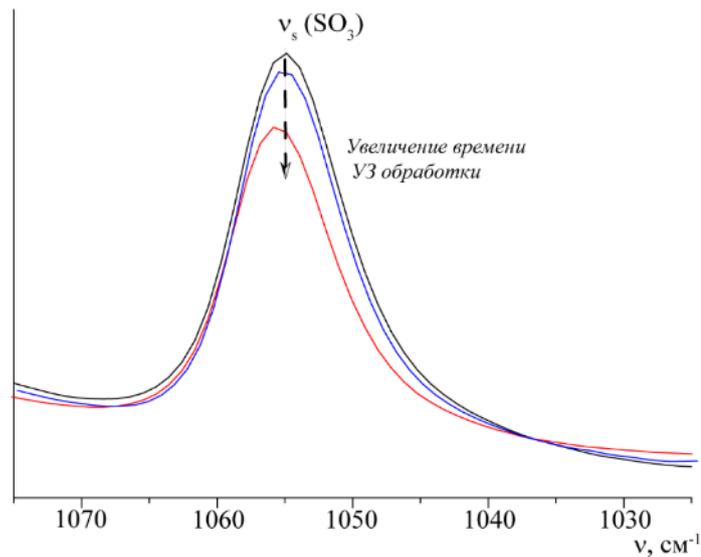


Рисунок 28 - Фрагменты ИК спектров мембран Nafion в сухом состоянии, полученных из водных дисперсий полимера до и после УЗ обработки, нормированные на колебания CF_2 групп основной цепи $\nu_s=1148 \text{ см}^{-1}$

Несмотря на уменьшение ИОЕ, влагосодержание мембран, полученных из водных дисперсий Nafion® после УЗ обработки выше, чем мембраны, полученной из исходной дисперсии (Таблица 15). Влагосодержание мембран, полученных из дисперсий в полярных апротонных растворителях после УЗ обработки, понижается.

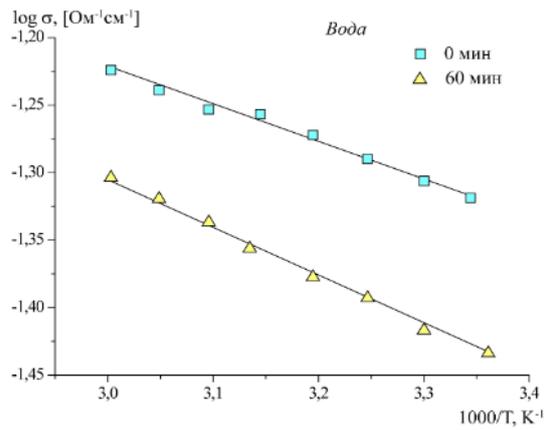
Таблица 15 - Влагосодержание (W, %) мембран Nafion® в H⁺-форме в контакте с водой.

Образцы получены из дисперсий Nafion® в протонной форме в воде (10 мас.%) и в натриевой форме в ДМФА и N,N-ДМА (5 мас.%) до и после УЗ обработки с помощью погружного зонда (амплитуда 50%)

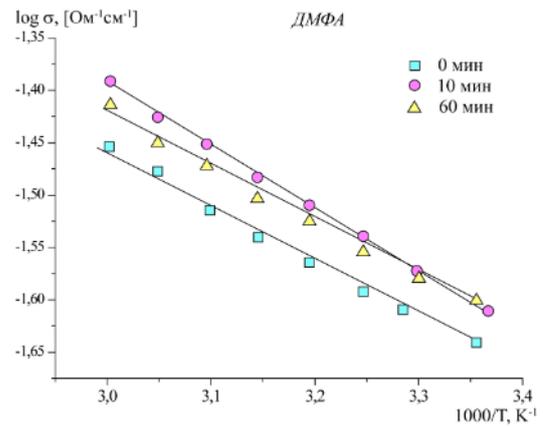
Диспергирующая жидкость \ Время УЗ обработки	0 мин	10 мин	60 мин
Вода	29.2±0.2	30.8±0.1	30.5±0.1
ДФМА	25.3±0.1	25.1±0.2	24.9±0.1
N,N-ДМА	23.3±0.1	22.5±0.1	18.6±0.1

Протонная проводимость мембран, полученных из водной дисперсии Nafion после 60 минут УЗ обработки, более чем на 20% ниже, чем мембраны, полученной из необработанной водной дисперсии (Рисунок 29а). Зависимость протонной проводимости мембран, полученных из дисперсий Nafion в ДМФА и N,N-ДМА от времени УЗ обработки такая же как и для мембран, полученных из водно-спиртовых растворов Nafion: рост на 10% после 10 минут УЗ обработки с последующим снижением вплоть до значений проводимости для исходной мембраны (Рисунок 29 б,в).

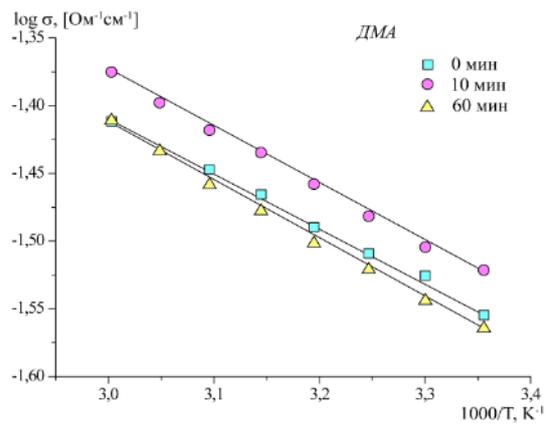
Числа переноса катионов через мембраны в Na⁺-форме уменьшаются с ростом времени УЗ обработки от $t^+(\text{Na}^+) = 94.5 \pm 0.4\%$ для исходной Nafion, полученной из дисперсии в ДМФА, до $92.9 \pm 0.3\%$ и $91.7 \pm 0.4\%$ для мембран после 10 и 60 минут УЗ обработки. При этом проницаемость водорода (при 30°C и 100% RH) увеличивается на 60% от $(1.40 \pm 0.06) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для исходной Nafion, полученной из дисперсии в ДМФА, до $(2.23 \pm 0.03) \cdot 10^{-7}$ и $(2.28 \pm 0.04) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для мембран, после 10 и 60 минут УЗ обработки дисперсий, соответственно.



а



б



в

Рисунок 29 - Зависимость протонной проводимости от температуры, измеренной в контакте с водой, для мембран Nafion, полученных из водной дисперсий (а), дисперсий в ДМФА (б) и N,N-ДМА (в) до и после УЗ обработки

Таким образом, непродолжительная УЗ обработка дисперсий ПФСП в апротонных растворителях приводит к небольшому увеличению протонной проводимости и снижению энергии ее активации из-за улучшения микроструктуры мембран за счет деагломерации макромолекул. Однако это сопровождается ростом газопроницаемости и ухудшением селективности переноса катионов. Присутствие воды при УЗ обработке дисперсий ПФСП приводит к увеличению их вязкости и потере большого количества функциональных сульфогрупп. В результате этого снижается проводимость мембран. Для нивелирования этих процессов целесообразно использовать апротонные жидкости или смеси с небольшим содержанием воды.

3.5. Заключение к главе 3

Проведено систематическое исследование влияния химического состава мембран на основе ПФСП, способов их получения и обработки на сорбционные, механические и транспортные свойства получаемых материалов (Таблица 16). Транспортные свойства ПФСП мембран (в частности, протонная проводимость, селективность переноса катионов и газопроницаемость) существенно зависят от их состава и предыстории. С ростом количества функциональных сульфогрупп в ПФСП мембране наряду с ростом влагосодержания увеличивается проводимость и неселективный транспорт. Увеличение степени кристалличности полимера за счет уменьшения длины боковой цепи способствует росту селективности переноса катионов из-за формирования наименее разветвленной системы пор и каналов.

Показано, как использование различных способов предподготовки ПФСП мембран или растворов для их получения позволяет проводить направленное изменение структуры пор и каналов, и влиять на их транспортные свойства. Снижение влагосодержания ПФСП мембран приводит к уменьшению размера пор и снижению их проводимости. Одновременно с этим возрастает селективность транспортных процессов. Такой результат достигается при термообработке мембран при низкой влажности. Противоположно изменение свойств можно достигнуть при обработке ПФСП мембран при высокой температуре в контакте с водой (гидротермальная обработка).

Механическая деформация мембран приводит к снижению их влагосодержания и проводимости. При механической деформации в процессе растяжения происходит перестройка системы пор и каналов. Процесс протекает неодинаково в зависимости от микроструктуры образцов, которая определяется их влагосодержанием. После деформации вплоть до разрыва наблюдается анизотропия ионного переноса мембран. При наличии каналов, соединяющих поры мембран (при влажности $RH > 32\%$), проводимость разорванных мембран параллельно растяжению образца выше, чем перпендикулярно и даже выше, чем исходной мембраны в аналогичных условиях, несмотря на меньшее влагосодержание. При деформации мембран, в которых поры изолированы (при влажности $RH \leq 32\%$), проводимость разорванных мембран в направлении перпендикулярном растяжению выше, чем в параллельном.

При получении пленок методом отливки использование предварительной УЗ обработки дисперсий ПФСП позволяет оптимизировать микроструктуру мембран за счет повышения подвижности звеньев макромолекул, доступности функциональных сульфогрупп и связанности пор. Это приводит к увеличению проводимости и снижению

энергии ее активации. Однако следует принимать во внимание, что при этом снижается селективность переноса катионов, повышается газопроницаемость, а также образуются карбоксильные группы, которые могут легко подвергаться атаке свободных радикалов, образующихся в процессе работы ТЭ, и приводить к сокращению продолжительности работы МЭБ на основе таких мембран. Для нивелирования этих процессов целесообразно использовать апротонные растворители или растворы с небольшим содержанием воды. Таким образом, условия УЗ обработки растворов и дисперсий ПФСП при получении немодифицированных и гибридных мембран, а также каталитических чернил для МЭБ определяют функциональные свойства материалов. Обоснованный выбор условий УЗ обработки может как улучшать, так и заметно ухудшать стабильность материалов, их сорбционные и транспортные свойства.

Таблица 16 – Обобщение влияния условий получения и обработки ПФСП мембран на их основные свойства

Материал	Особенности пленки	Варьируемый параметр	Основные результаты	Раздел
Nafion (ЭМ 1100) Aquivion (ЭМ 870) Aquivion (ЭМ 980)	212 87 98 Образцы коммерческих мембран	Длина боковой цепи, ЭМ	Увеличение влагосодержания и проводимости с уменьшением ЭМ. Максимальная селективность переноса катионов у образца с самой высокой степенью кристалличности.	3.1
МФ-4СК, 1100	ЭМ Экструзионная пленка, H ⁺ -форма	Механическая деформация вплоть до разрыва	Анизотропия ионного переноса	3.1
МФ-4СК, 1100	ЭМ Экструзионная пленка, H ⁺ , K ⁺ форма	Термообработка в H ⁺ и K ⁺ ионных формах при различной влажности и в контакте с водой при различной температуре (в сухом состоянии при t=80°C; при RH=60 и 95% и t=90°C; в гидротермальной ячейке в воде при t=100, 120 и 140°C)	Необратимое изменение влагосодержания и проводимости после обработки. Обработка при RH<100% приводит к увеличению селективности. Обработка в контакте с водой при t>100°C приводит к росту проводимости.	3.2
Nafion ЭМ 1100	Отливка дисперсии полимера из	Природа диспергирующей жидкости (ДМФА, N,N-ДМА, вода)	Тонкие пленки с хорошими механическими и транспортными свойствами получены из дисперсий в апротонных растворителях.	3.3
Nafion ЭМ 1100	Отливка из раствора полимера в водно-спиртовой смеси, воде, ДМФА и N,N-ДМА	Продолжительность и интенсивность УЗ воздействия на раствор полимера	УЗ обработка раствора полимера позволяет увеличить протонную проводимость на 40-45% при высокой и низкой влажности. Возможность отрыва части функциональных групп при продолжительном УЗ воздействии. Увеличение мощности МЭБ на основе мембран, полученных из раствора полимера после УЗ обработки.	3.4, 5.1.2

ГЛАВА 4. Гибридные материалы на основе ПФСП мембран и допантов различной природы

Одним из наиболее широко используемых способов оптимизации свойств ПФСП мембран является их модификация наночастицами различной природы. Работы в области синтеза и исследования гибридных мембранных материалов типа органика-неорганика бурно развиваются уже более 20 лет [3; 31; 179; 184; 278]. Внедрение неорганических наночастиц позволяет улучшать термическую и химическую устойчивость, а также прочность, селективность материалов, обеспечить их высокую ионную проводимость при низкой влажности. Модификация ПФСП мембран в основном направлена на повышение их ионной проводимости и снижение газопроницаемости для улучшения характеристик МЭБ.

Значимого изменения свойств позволяет добиться внедрение в поры ПФСП мембран наночастиц допантов, которые влияют не только на размер пор и каналов, но и сами могут вносить вклад в процесс переноса за счет собственной проводимости или взаимодействия с функциональными группами. При выборе состава допанта и подхода к получению гибридных материалов, отвечающих требованиям, важно спрогнозировать влияние модификации на морфологию мембран, в частности размер пор и их организацию. Для этого необходимо рассмотреть следующие особенности модификации (Таблица 17):

- (i) способ получения гибридной мембраны (возможна модификация *in situ* или отливка из раствора полимера в присутствии наночастиц допанта или прекурсора для их получения);
- (ii) предыстория ПФСП (в случае *in situ* модификации - предварительная подготовка или обработка мембран; в случае отливки – природа растворителя и способ гомогенизации раствора с прекурсором или готовыми наночастицами допанта);
- (iii) количество вводимого допанта (в случае *in situ* модификации количество вводимого допанта ограничено матрицей ПФСП мембраны и максимально возможное содержание не превышает 2-6 мас.% в зависимости от природы допанта и его прекурсора; в случае отливки возможно внедрение до 10 мас.% допанта);
- (iv) сорбционные свойства допанта (изменение гидрофильности, а также придание протондонорных или протонакцепторных свойств);
- (v) морфология вводимого допанта (изменение размера вводимых частиц путем их получения в различных условиях или геометрии путем внедрения допантов с протяженной структурой, например, УНТ).

Таблица 17 – Основные особенности гибридных мембран на основе ПФСП в зависимости от способа модификации и природы допанта

Способ модификации		Форма частиц допанта	
In situ	Частицы размером 3-7 нм Количество допанта 0.5-6 мас. % Ограниченный набор допантов	Сферические	Формируются в порах мембран (in situ) или формирование происходит вокруг них (отливка)
Отливка	Частицы размером 3-15 нм (отливка в присутствии прекурсора) и более (отливка в присутствии готовых наночастиц) Количество допанта до 10 мас. % Возможность использования любых допантов	Протяженные (нанотрубки или нановолокна)	Возможна локализация как в гидрофильной, так и в гидрофобной области. Способствуют увеличению прочности.
Свойства поверхности допанта		Локализация допанта	
Придание протондонорной способности	Увеличение количества носителей заряда приводит к росту влагосодержания, проводимости (особенно при низкой влажности) и селективности переноса катионов.	Гидрофильная область	Изменение сорбционных и транспортных свойств мембран.
Придание протоноакцепторной способности	Связывание части сульфогрупп, может приводить к снижению протонной проводимости и росту селективности переноса катионов.	Гидрофобная матрица	Слабое влияние на сорбционные и транспортные свойства гибридных мембран. Не представлены в данной работе.
Увеличение гидрофобности	Возможность локализации в гидрофильной области при получении отливкой в присутствии прекурсора. Возможен рост проводимости и селективности.	Одновременно в гидрофильной области и гидрофобной матрице	Вероятное влияние на прочность на разрыве наряду с изменением сорбционных и транспортных свойств мембран.

Эффективным способом модификации мембран является in situ внедрение допанта, поскольку уже сформированные поры ограничивают рост частиц. Небольшой размер частиц способствует увеличению гибридного эффекта. Однако данный метод имеет ограничения по количеству вводимого допанта и по его составу. Например, внедрение УНТ возможно только методом отливки. Альтернативой такому методу является отливка в присутствии прекурсора для получения частиц. Поры мембраны формируются вблизи прекурсоров, которые имеют преимущественно гидрофильную природу. Поскольку образование больших гидрофильных пор невыгодно и затруднено из-за ограничения подвижности основных цепей, можно ожидать, что размер формируемых частиц также будет не большим. Наиболее технологичным способом модификации является отливка в присутствии готовых наночастиц допанта. Его преимуществом является минимальное число стадий получения материалов, возможность контроля состава допанта и внедрения

практически любых типов частиц. Однако большой размер частиц, а также высокая степень их агломерации снижают эффективность модификации. В качестве одного из возможных путей гомогенизации раствора полимера и допанта можно рассматривать интенсивное механическое перемешивание или УЗ диспергирование. Важно принимать во внимание, что такая подготовка может влиять на состав и свойства формируемых материалов.

При модификации ПФСП мембран по принципу «подобное растворяется в подобном» формирование наночастиц допанта происходит в гидрофильных порах или поры формируются вблизи поверхности частиц или прекурсоров для их получения (в случае отливки). Допант при этом занимает часть объема внутри пор, который в немодифицированной мембране занимает электронейтральный раствор. Присутствие частицы внутри поры мембран будет влиять на перенос анионов и молекул газов, поскольку он осуществляется через электронейтральный раствор. Принимая во внимание высокую склонность функциональных сульфогрупп к гидратации, а также тот факт, что их концентрация в результате модификации меняется незначительно, можно предполагать, что в гибридных мембранах поры могут увеличиваться, вмещая как допант, так и воду. Противодействуют этому лишь упругое напряжение, возникающее за счет деформации стенок пор. Слишком сильное расширение пор будет приводить к нежелательному контакту гидрофобной полимерной матрицы с гидрофильной областью. При этом количество и размер вводимых частиц будут влиять на сорбционные и транспортные свойства гибридных мембран. Таким образом, целесообразно изучение влияния количества допанта на влагосодержание, транспортные и механические свойства гибридных мембран.

Свойства гибридных мембран будут меняться в зависимости от химической природы допанта. Часто для модификации ПФСП мембран используют наночастицы гидратированных оксидов, например, SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 и др. [3; 183–185]. Ввиду высокой гидрофильности таких соединений и их способности удерживать воду предполагается, что проводимость таких гибридных мембран будет выше при низкой влажности и повышенной температуре по сравнению с немодифицированными ПФСП мембранами за счет сохранения воды. Изменение природы оксидов будет влиять на их взаимодействие с функциональными группами, а значит и на свойства мембран. При внедрении амфотерных оксидов, например, ZrO_2 , они могут взаимодействовать с функциональными сульфогруппами. В результате этого часть из них будет исключаться из ионообменного процесса, что должно приводить к снижению влагосодержания и протонной проводимости. При этом также можно ожидать рост селективности переноса катионов. Взаимодействие групп на поверхности допанта и на стенках пор мембраны будет стягивать их, ограничивая расширение и перенос анионов и неполярных молекул.

Присутствие наночастиц, обладающих кислотными свойствами (например, SiO_2), напротив, будет способствовать увеличению концентрации носителей заряда, и можно ожидать увеличения влагосодержания и проводимости гибридных мембран.

Еще более сильный гибридный эффект можно достигнуть при внедрении в матрицу ПФСП мембран оксидов с функционализированной поверхностью. Для придания поверхности оксидов протоноакцепторных свойств ее можно модифицировать аминсодержащими фрагментами. Как и в случае амфотерных оксидов можно ожидать, что введение таких частиц в матрицу ПФСП мембран будет влиять на количество функциональных сульфогрупп, участвующих в ионном транспорте, и на свойства мембран. Изменение количества, протоноакцепторной способности и размера модифицирующих групп также будет влиять на свойства гибридных мембран. Введение допантов, обладающих гидрофобной поверхностью (например, оксидов с привитыми углеводородными и перфторуглеродными фрагментами), должно приводить к снижению влагосодержания ПФСП мембран [195]. Также будет меняться проводимость и селективность таких мембран в зависимости от того, как локализован допант в порах, каков размер функциональных групп и их количество.

В качестве допантов можно использовать оксиды с поверхностью, содержащей протондонорные группы (сульфо-кислотные, фосфорно-кислотные, ГПК и их кислые соли). За счет увеличения числа кислых протонов в матрице мембраны, такие материалы обладают повышенным влагосодержанием и протонной проводимостью как при высокой, так и при низкой влажности [181; 188–192]. При внедрении допантов, содержащих кислотные группы, около их поверхности формируется дебаевский слой. Таким образом, в порах таких мембран присутствует два дебаевских слоя, направленных навстречу друг другу. Помимо того, что протоны допанта вносят вклад в увеличение проводимости, они должны препятствовать переносу анионов и нейтральных молекул типа водорода и спиртов через поры мембран. Таким образом, при внедрении кислотных допантов в ПФСП мембраны можно ожидать увеличения проводимости и селективности и снижения газопроницаемости. Среди неорганических соединений наиболее высокой протонной проводимостью обладают ГПК [199]. Однако их использование в качестве допанта невозможно ввиду высокой растворимости и вымывания в процессе работы. Стабилизировать ГПК в матрице мембран можно путем сорбции на поверхности оксида кремния и/или перевода в нерастворимые кислые соли. Предполагается, что такая модификация позволит повысить проводимость мембран при высокой и при низкой влажности, а также снизить скорость переноса анионов и неполярных молекул.

В качестве допантов используются также и гидрофобные добавки, в частности, УНТ. Можно ожидать, что внедрение УНТ в матрицу ПФСП мембран позволит улучшить их механические свойства и уменьшить разницу в размерах набухшей и дегидратированной мембраны [204; 206]. При модификации ПФСП мембран гидрофобными УНТ велика вероятность того, что они будут локализованы в гидрофобной матрице. В зависимости от расположения добавки в матрице гибридной ПФСП мембраны как механические, так и транспортные свойства материалов будут существенным образом отличаться. За счет варьирования свойств поверхности УНТ и увеличения ее гидрофильности путем функционализации кислотными или протоноакцепторными группами, можно влиять на процесс формирования микроструктуры гибридных мембран.

В данной главе будет описано влияние модификации ПФСП допантами различной природы. Гибридные материалы были получены методами *in situ* и отливкой в присутствии готовых частиц или прекурсора для их дальнейшего получения. В качестве допантов использованы гидратированные оксиды различной природы (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2); оксид кремния с функционализированной поверхностью, содержащей протондонорные, протоноакцепторные и гидрофобные группы, кислые соли ГПК, а также УНТ, функционализированные различными группами. Исследование гибридных ПФСП мембран является продолжением работы, описанной в диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Сафроновой Е.Ю. [279], поэтому свойства некоторых материалов в данной диссертационной работе будут описаны кратко. Свойства коммерческих ПФСП отличаются для разных партий, причем как для пленок, так и для растворов, поэтому в каждом случае свойства гибридных мембран сопоставляли со свойствами образца сравнения, полученного из такой же партии в аналогичных условиях.

4.1. Гибридные ПФСП мембраны с внедренными гидратированными оксидами MO₂ (M=Si, Ti, Zr, Ce)

Изучено влияние модификации ПФСП мембран наночастицами гидратированных оксидов кремния, циркония, титана и церия путем получения наночастиц в матрице готовой мембраны, отливкой из растворов, содержащих предварительно приготовленные допанты или прекурсоры для их получения. Выбор оксидов обусловлен отличием в кислотности их поверхности и высокой сорбционной способностью. Особый интерес к гидратированному оксиду церия в качестве допанта вызван тем, что в индивидуальном виде для него легко получить кристаллические наночастицы размером от 2 нм [280]. Изучено влияние природы оксида, его концентрации и способа внедрения на свойства получаемых гибридных мембран.

4.1.1. Гибридные ПФСП мембраны с гидратированными оксидами, полученными *in situ* методом

Методом *in situ* получены гибридные материалы на основе мембран Nafion, содержащие гидратированные оксиды кремния, циркония и титана, и мембран МФ-4СК, содержащих гидратированный оксид церия. Гибридные материалы, содержащие гидратированные оксиды кремния, титана и циркония получали на основе мембраны Nafion 212. Для модификации пленки в гидратированном состоянии помещали в растворы прекурсоров (1М водные растворы TiOCl₂ и ZrOCl₂, раствор ТЭОС в этаноле [$V_{ТЭОС}/V_{EtOH}=0.25$]), выдерживали при постоянном перемешивании в течение заданного времени (24 ч при получении TiO₂ и 3 ч при получении SiO₂ и ZrO₂), затем промывали небольшим количеством воды и выдерживали в 1М растворе аммиака при комнатной температуре при постоянном перемешивании в течение 30 минут. Для внедрения оксида церия в матрицу готовой мембраны использовали мембрану МФ-4СК толщиной 50-60 мкм. Для модификации пленку предварительно выдерживали в течение 1 или 24 часов в 0.1 М растворе прекурсора (нитрат церия Ce(NO₃)₃ или гексанитратоцерат аммония (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]). Для осаждения оксида полученную пленку обрабатывали 1 М раствором аммиака.

На рентгенограммах гибридных мембран, содержащих CeO₂, отсутствуют сигналы, соответствующие кристаллическим оксидам (Рисунок П 1). Вместе с тем, на разностном спектре мембран МФ-4СК+CeO₂ и МФ-4СК наблюдается дополнительное уширение в области наиболее интенсивных рефлексов CeO₂ (от 20 до 40°). При подобной модификации

ПФСМ мембран можно было бы ожидать формирования кристаллического CeO_2 , поскольку его синтез в аналогичных условиях вне матрицы мембраны приводит к формированию кристаллической фазы, в отличие от других оксидов [280]. Причиной формирования аморфного оксида церия при его получении в матрице мембраны, вероятно, является взаимодействие поверхности CeO_2 с функциональными группами мембраны, что препятствует его кристаллизации.

По данным ПЭМ в гибридных мембранах формируются наночастицы размером 2-7 нм (Рисунок 30). Тип допанта и матрица мембран не влияют на размер внедряемых частиц. Количество вводимого допанта зависит от полимерной матрицы, его природы и природы прекурсоров для его получения и увеличивается в ряду $\text{TiO}_2 \sim \text{SiO}_2 < \text{CeO}_2 < \text{ZrO}_2$ (Таблица 18,

Таблица 19). При модификации мембран оксидом кремния, обладающим кислотными свойствами, в них образуется небольшое количество допанта. Наиболее высокое содержание достигается для образцов с ZrO_2 . Из-за основной природы ионы циркония легче входят во внутриводородное пространство и прочнее связываются с сульфогруппами мембраны. В случае модификации гидратированным оксидом титана количество вводимого допанта мало. В качестве прекурсора для получения диоксида титана выступал 1М раствор TiCl_4 . Он легко гидролизует и в растворе присутствует преимущественно в анионной форме в виде гексахлортитановой кислоты (H_2TiCl_6), поэтому его сорбция в матрице катионообменной мембраны при ее модификации невелика. Аналогично меньшее количество оксида церия внедряется при использовании в качестве прекурсора анионной формы ($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$) по сравнению с катионной формой ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$).

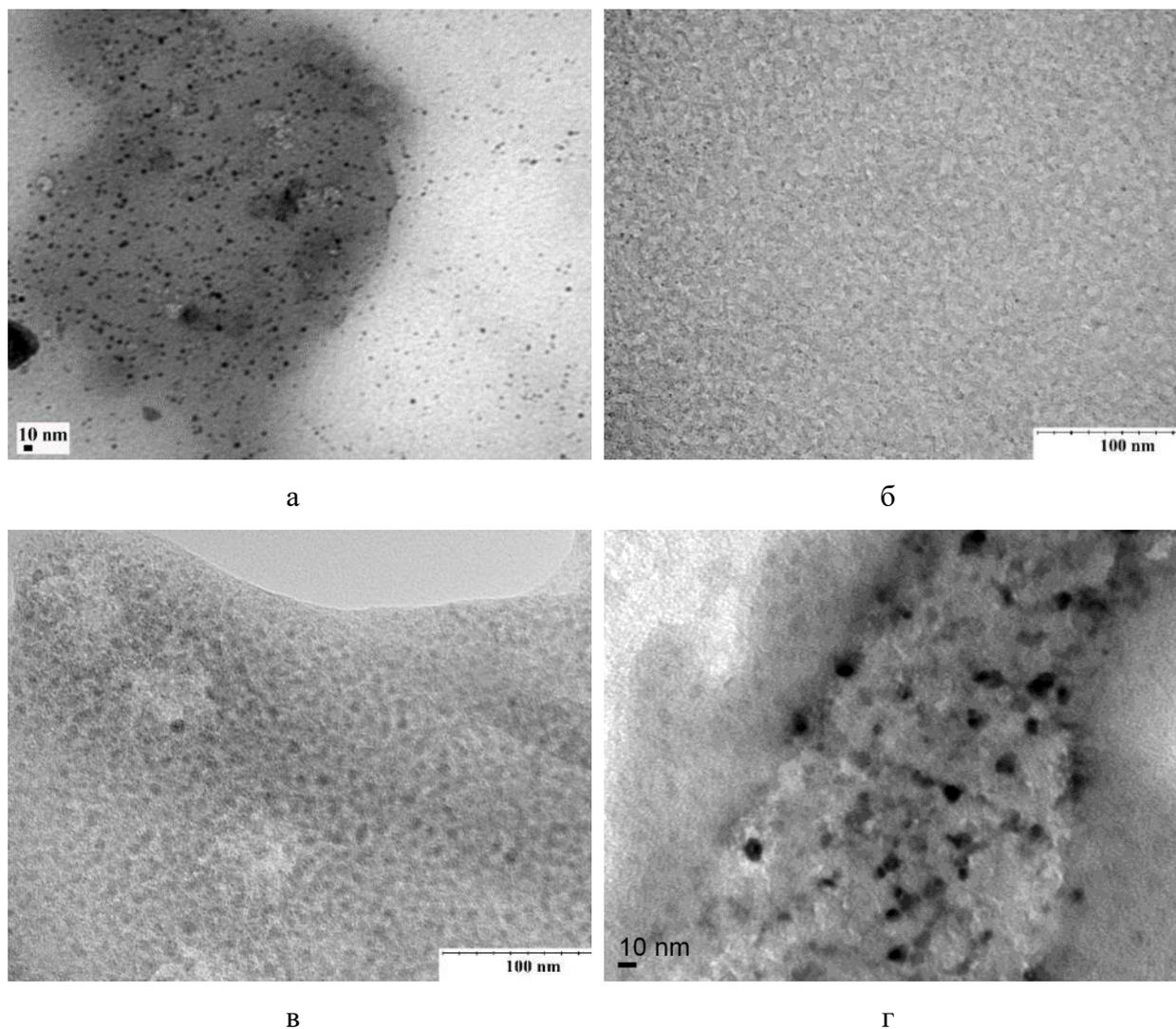


Рисунок 30 – ПЭМ микрофотографии фрагментов гибридных мембран, полученных методом *in situ*: Nafion+SiO₂ (а), Nafion+TiO₂ (б), Nafion+ZrO₂ (в) и МФ-4СК+CeO₂ (прекурсор - Ce(NO₃)₃, обработка 1 час) (г)

Таблица 18 - Содержание допанта, ИОЕ (в пересчете на массу сухого образца) и влагосодержание гибридных материалов, полученных методом *in situ*, на основе мембраны Nafion 212 и гидратированных оксидов кремния, титана и циркония

Образец	Содержание допанта, мас.%	ИОЕ, мг-экв/г	Влагосодержание, мас.% (в контакте с водой)	W (H ₂ O) при RH=32%
Nafion 212	-	0.95	28.1±0.3	3.6
Nafion 212+SiO ₂	0.8	0.97	43.7±0.1	4.2
Nafion 212+TiO ₂	0.6	0.95	27.0±0.3	3.2
Nafion 212+ZrO ₂	5.0	0.74	20.2±0.3	3.5

Таблица 19 - Содержание допанта, ИОЕ (в пересчете на образец в гидратированном состоянии) и влагосодержание гибридных материалов, полученных методом *in situ*, на основе мембраны МФ-4СК и гидратированного оксида церия

Образец	Содержание допанта, мас.%	ИОЕ, мг-экв/г	Влагосодержание, мас.% (RH=95%)
МФ-4СК	-	0.61	11.9
МФ-4СК+CeO ₂ (прекурсор Ce(NO ₃) ₃)	3.9	0.63	16.4
МФ-4СК+CeO ₂ (прекурсор (NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆])	2.1	0.62	17.6

При модификации ПФСП мембран гидратированными оксидами кремния, титана и церия, их ИОЕ незначительно увеличивается по сравнению с немодифицированными образцами (Таблица 18,

Таблица 19). Введение наночастиц ZrO₂ приводит к снижению ИОЕ более чем на 20%. Аналогичный результат наблюдался при модификации оксидом циркония других типов ионообменных мембран [281]. Причиной этого является образование так называемых солевых мостиков между основной поверхностью частиц ZrO₂ и сульфогруппами полимера. Связывание части ионообменных групп приводит к снижению ИОЕ мембран.

Введение гидратированных оксидов кремния и церия в матрицу ПФСП приводит к росту их влагосодержания (Таблица 18,

Таблица 19). Влагосодержание в контакте с водой мембраны Nafion 212+SiO₂ в 1.5 раза выше, чем немодифицированной Nafion 212. Такая разница связана не только с высокой гидрофильностью оксида кремния, а также с тем, что для его получения пленки выдерживали в спиртовом растворе ТЕОС, в котором они набухают, что приводит к увеличению подвижности полимерных цепей и делает возможным сорбцию большего количества воды. Введение гидратированного оксида титана практически не влияет на влагосодержание мембран из-за невысокого содержания допанта. Связывание части сульфогрупп наночастицами ZrO₂ и образование солевых мостиков приводит к снижению влагосодержания мембран при высокой влажности. Вместе с тем, при низкой влажности (RH=32%) влагосодержание мембран Nafion и Nafion+ZrO₂ близко (Таблица 18). Результаты хорошо согласуются с данными, полученными при модификации ионообменных мембран на основе сульфированного полистирола [281].

Модификация мембран Nafion 212 приводит к изменению их механических свойств (Таблица 20). Введение наночастиц TiO_2 и ZrO_2 приводит к увеличению жесткости мембран и росту модуля Юнга на 20 и 30%, соответственно, а также к увеличению прочности на разрыве. Сшивающий эффект, который во многом определяет взаимодействие оксида циркония с сульфогруппами мембраны, приводит к увеличению жёсткости и прочности материалов. Сорбция дополнительного количества воды при модификации гидратированным оксидом кремния приводит к пластификации мембран, уменьшению модуля Юнга и прочности на разрыве по сравнению с исходной Nafion 212. Помимо увеличения объема внутрипорового пространства, в результате такой модификации происходит набухание перфторированной полимерной матрицы при выдерживании мембраны в спиртовом растворе ТЕОС. Вместе с тем, следует отметить, что такое изменение прочности не препятствуют использованию гибридных мембран в качестве электролита в ТЭ.

Таблица 20 - Механические свойства гибридных материалов на основе мембраны Nafion 212, полученных методом *in situ*. Образцы были предварительно выдержаны при RH=32%

Образец	Модуль Юнга, МПа	Прочность на разрыве, МПа
Nafion 212	322±10	24.5±1.1
Nafion 212+ZrO ₂	424±34	29.3±0.8
Nafion 212+TiO ₂	379±38	32.2±2.4
Nafion 212+SiO ₂	220±35	10.7±0.1

Изменение протонной проводимости при модификации ПФСП мембран коррелирует с изменением влагосодержания. Введение оксидов кремния и церия приводит к значительному увеличению протонной проводимости (Рисунок 31). Проводимость мембраны Nafion 212+SiO₂ почти в 2 раза выше, чем Nafion 212 (15.4 и 8.8 Ом⁻¹·см⁻¹ при 30°C в контакте с водой, соответственно). Протонная проводимость мембран МФ-4СК увеличивается более чем на пол порядка при внедрении CeO₂ (Рисунок 31б). Предварительная обработка в растворе гексанитратоцеррата аммония приводит к получению мембран, обладающих более высокой протонной проводимостью, несмотря на меньшее содержание допанта. При увеличении продолжительности обработки мембраны раствором прекурсора протонная проводимость уменьшается. При введении CeO₂ энергия активации протонной проводимости уменьшается более чем в 3 раза от 16.3±0.3 кДж/моль для исходной МФ-4СК до 4.3±0.1 кДж/моль для гибридных. Уменьшение проводимости

мембран при введении наночастиц оксида циркония происходит из-за снижения концентрации подвижных протонов, которые могут участвовать в ионном переносе.

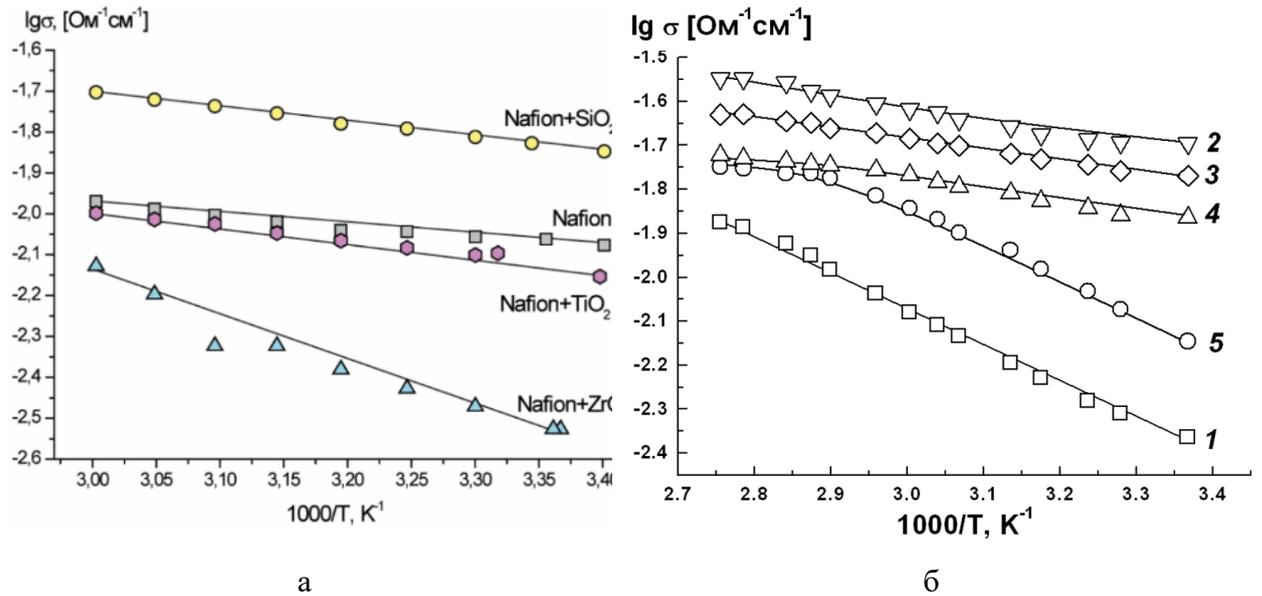


Рисунок 31 - Зависимость протонной проводимости от обратной температуры для гибридных материалов, полученных методом *in situ*, на основе мембран Nafion 212 (а) и МФ-4СК (б): немодифицированной МФ-4СК (1) и МФ-4СК+CeO₂, полученных с использованием растворов (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] (2, 3) и Ce(NO₃)₃ (4, 5) (время выдерживания в растворе прекурсора 1 час (2, 4) и 24 часа (3, 5))

С увеличением количества вводимого оксида церия диффузионная проницаемость мембран уменьшается почти в 3 раза от $(4.31 \pm 0.04) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{c}$ для исходной МФ-4СК до $(1.44 \pm 0.09) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{c}$ для МФ-4СК+3.9 мас.% CeO₂ (Таблица 21), что свидетельствует о блокировке переноса анионов через мембраны. Вместе с этим коэффициент взаимной диффузии ионов H⁺/Na⁺ снижается на 15%, что может быть связано с ограничением внутрисопорного пространства в гибридных мембранах за счет присутствующих там наночастиц CeO₂. Однако принимая во внимание значимые рост протонной проводимости мембран и снижение диффузионной проницаемости, можно заключить, что модификация мембран МФ-4СК наночастицами CeO₂ приводит к повышению селективности переноса катионов через материалы.

Таблица 21 - Диффузионная проницаемость 0.1 М раствора HCl и коэффициенты взаимной диффузии ионов H⁺/Na⁺ (см²/с) для гибридных мембран МФ-4СК, содержащих CeO₂ и полученных методом *in situ*

Диффундирующий раствор	МФ-4СК	МФ-4СК+2.1 мас.% CeO ₂	МФ-4СК+3.9 мас.% CeO ₂
0.1М HCl/H ₂ O	$(4.31 \pm 0.04) \cdot 10^{-7}$	$(4.23 \pm 0.03) \cdot 10^{-7}$	$(1.44 \pm 0.09) \cdot 10^{-7}$
0.1М HCl/0.1М NaCl	$(8.26 \pm 0.09) \cdot 10^{-6}$	$(3.42 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$	$(6.96 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$

Проницаемость водорода через исследуемые мембраны увеличивается в ряду: Nafion+ZrO₂<Nafion+TiO₂<Nafion<Nafion+SiO₂ (Таблица 22). Изменение влагосодержания и газопроницаемости при модификации мембран хорошо согласуется, поскольку перенос неполярных молекул водорода в ПФСП мембранах в основном происходит через электронейтральный раствор, локализованный в центре пор, и зависит от объема последних. Поэтому газопроницаемость мембраны, содержащей SiO₂, почти вдвое больше, чем исходной Nafion 212. Напротив, снижение объема электронейтрального раствора и стягивание стенок пор за счет формирования солевых мостиков в случае модификации оксидом циркония приводит к снижению газопроницаемости более чем в 2 раза по сравнению с исходной Nafion 212. При внедрении TiO₂ газопроницаемость изменяется в пределах погрешности измерения.

Таблица 22 - Газопроницаемость водорода (см²/с) через гибридные мембраны Nafion 212+MO₂ (M=Si, Ti, Zr), полученные методом *in situ*

Мембрана	P, см ² /с (RH=95% и t=25°C)
Nafion	$(1.34 \pm 0.06) \cdot 10^{-7}$
Nafion+SiO ₂	$(2.38 \pm 0.04) \cdot 10^{-7}$
Nafion+TiO ₂	$(1.24 \pm 0.05) \cdot 10^{-7}$
Nafion+ZrO ₂	$(5.75 \pm 0.06) \cdot 10^{-8}$

Введение гидратированных оксидов MO₂ (M=Si, Ti, Zr, Ce) в матрицу ПФСП мембран методом *in situ* позволяет получить частицы размером 2-7 нм, который соответствует размеру пор немодифицированных мембран в гидратированном состоянии. Количество вводимого оксида варьируется от 0.6 до 5.0 мас.% и определяется его основностью, а также природой прекурсора для его получения. Более высокое содержание неорганической фазы получено при внедрении оксидов с основной поверхностью, а также при их осаждении из

прекурсоров, в которых оксидообразующий элемент находится в катионной форме. При модификации гидратированным оксидом циркония часть сульфогрупп ПФСП связывается, что приводит к снижению количества сорбированной воды и протонной проводимости. Наряду с этим наблюдается увеличение жесткости и прочности мембран и уменьшение газопроницаемости водорода через них. Рост влагосодержания мембран при введении оксидов кремния и церия сопровождается значимым увеличением проводимости. Вместе с этим возрастает и скорость неселективного переноса (при модификации оксидом кремния).

4.1.2. Гибридные ПФСП мембраны с гидратированными оксидами, полученные методом отливки

В отличие от метода *in situ* при модификации методом отливки возможно получение образцов с заранее заданным содержанием допанта. Получены и исследованы материалы толщиной в сухом состоянии 50-170 мкм, содержащие до 10 мас.% гидратированных оксидов кремния, титана и церия. Введение большего количества допанта приводит к тому, что при удалении растворителя на поверхности пленок образуются трещины и формируются мембраны с неудовлетворительными механическими свойствами. Для получения гибридных мембран использовали как готовые наночастицы, так и прекурсоры для их дальнейшего получения.

4.1.2.1. Модификация мембраны МФ-4СК гидратированным оксидом кремния методом отливки в присутствии прекурсора для получения допанта

Преимуществом получения мембран методом отливки в присутствии прекурсора для получения частиц является возможность введения заданного количества допанта. При этом система пор и каналов формируется в присутствии прекурсора, поэтому можно ожидать, что полимерная матрица будет ограничивать размер допанта.

Методом отливки из раствора МФ-4СК в протонной форме в изопропиловом спирте (10 мас.%, ИОЕ=0.9 мг-экв/г) в присутствии расчетного количества прекурсора (ТЭОС) получены гибридные мембраны с содержанием допанта от 0 до 10 мас.%. Больше количество допанта внедрить не удастся из-за ухудшения механических свойств мембран. Подробно результаты исследования влагосодержания и протонной проводимости таких мембран представлены в диссертации [279].

Зависимости влагосодержания и протонной проводимости от содержания оксида кремния проходят через максимум при 1.5-3 мас.%, а энергии активации протонной проводимости – через минимум при 3 мас.% (Рисунок 32, Таблица 23). Введение небольшого количества оксида кремния приводит к увеличению влагосодержания мембран на 25%, протонной проводимости – в 3 раза и к снижению энергии ее активации более чем на 25% по сравнению с немодифицированной МФ-4СК. Однако при внедрении уже 5 мас.% свойства гибридных мембран становятся такими же, как немодифицированной МФ-4СК или даже хуже.

На основании результатов исследования влияния модификации ПФСП различными допантами коллективом лаборатории Ионики функциональных материалов ИОНХ РАН с

участием автора была предложена модель ограниченной эластичности стенок пор мембран, которая получила дополнительные подтверждения и развитие в данной работе. Согласно этой модели, присутствие допантов влияет на систему пор и каналов ПФСП мембран, в результате чего меняются и свойства материалов.

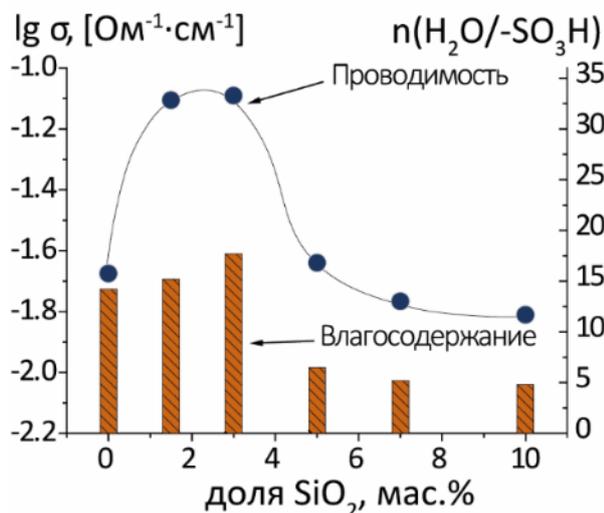


Рисунок 32 - Зависимости логарифма протонной проводимости (при 30°C, в контакте с водой) и влагосодержания (при RH=95%) мембран МФ-4СК от содержания оксида кремния. Мембраны получены отливкой из раствора полимера в присутствии прекурсора

Таблица 23 - Энергия активации протонной проводимости мембран МФ-4СК с различным содержанием оксида кремния, полученных методом отливки из раствора полимера в присутствии прекурсора. Измерения в контакте с водой

Содержание оксида кремния, мас.%	Энергия активации E _a , кДж/моль
0	19.0±0.6
1.5	14.1±0.7
3	13.9±0.8
5	21.6±0.4
10	26.0±0.6

В процессе получения гибридных мембран гидратированный оксид кремния формируется внутри пор, имеющих гидрофильную природу. Занимая внутреннее пространство, он вытесняет часть электронейтрального раствора и следовало бы ожидать снижения количества сорбируемой воды при внедрении допантов в поры мембран. Однако при небольшом содержании оксида кремния количество воды в гибридных мембранах не только не уменьшается, но даже возрастает по сравнению с немодифицированной МФ-4СК

(Рисунок 32). Сорбция воды ПФСП мембранами сопровождается увеличением размера пор (Рисунок 2), что свидетельствует о том, что стенки пор являются эластичными и могут растягиваться. Поскольку количество кислых протонов в гибридных мембранах, допированных оксидом кремния, не меняется они могут сорбировать такое же количество воды или даже большее за счет гидрофильной природы допанта. Это приводит к расширению пор, а значит и к увеличению размера соединяющих их каналов (Рисунок 33). При высокой влажности лимитирующей стадией протонного переноса в ПФСП мембранах является перенос через узкие каналы, поэтому при их расширении не только увеличивается проводимость, но и снижается энергия ее активации (Таблица 23).

Дальнейшее увеличение количества оксида кремния сопровождается понижением влагосодержания гибридных мембран (Рисунок 32), что свидетельствует о том, что эластичность стенок пор мембран ограничена. Взаимодействие противоионов и фиксированных сульфогрупп мембран с сорбируемой водой приводит к снижению ее химического потенциала, что и является движущей силой расширения пор и определяется осмотическим давлением. С другой стороны, в соответствии с законом Гука усилие, необходимое для их расширения, растет пропорционально с увеличением их размера. Кроме того, при расширении пор сульфогруппы удаляются друг от друга, что приводит к нежелательному контакту молекул воды и противоионов с участками гидрофобной матрицы. Таким образом, при достижении некоторого размера поры перестают расти и дальнейшее увеличение количества допанта приводит к формированию новых участков, лимитирующих проводимость – между поверхностью частицы и стенкой поры (Рисунок 33). При этом увеличивается энергия активации протонной проводимости и снижается проводимость.

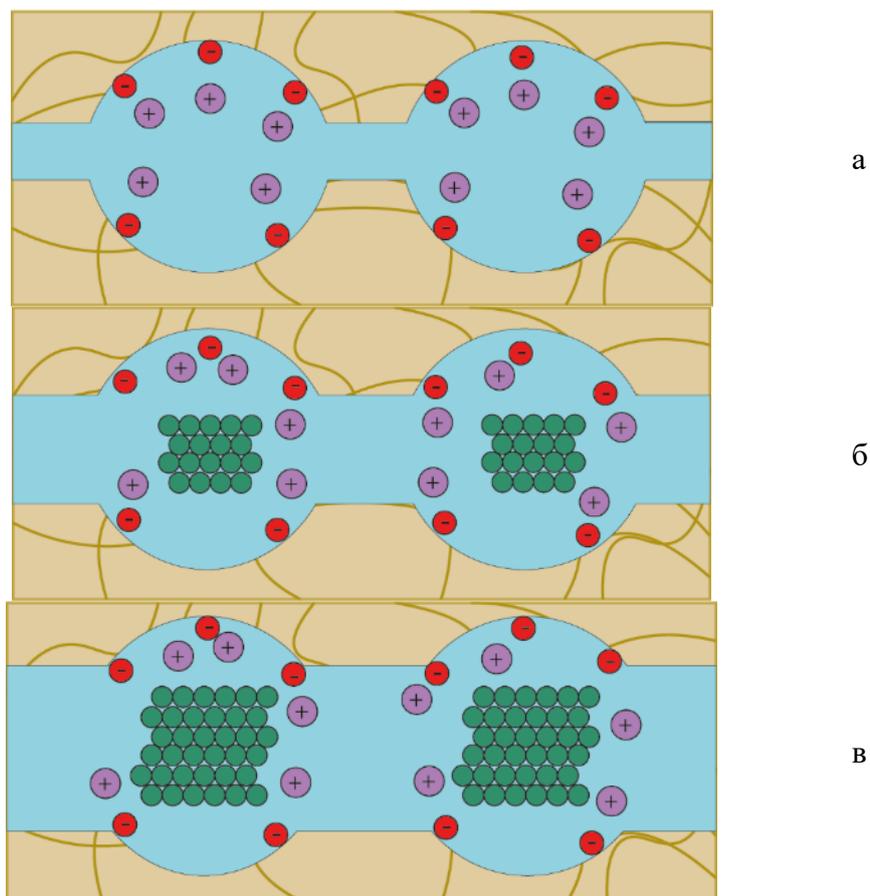


Рисунок 33– Иллюстрация модели ограниченной эластичности стенок пор ПФСП мембран. На схеме изображено строение системы пор и каналов немодифицированной мембраны (а) и гибридных мембран с небольшим (б) и высоким (в) содержанием допанта

На основании модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны также можно объяснить изменение механических свойств при внедрении допантов. Из зависимости напряжения от деформации (Рисунок 34) для мембран МФ-4СК с различным содержанием гидратированного оксида кремния были получены величины модуля Юнга, характеризующего сопротивление мембраны растяжению (ее жесткость), предела вынужденной эластичности, соответствующего началу необратимых деформаций, вызванных разворачиванием клубков макромолекул и их передвижением друг относительно друга, напряжения и относительного удлинения на разрыве (Таблица 24). Зависимости модуля Юнга и предела вынужденной эластичности, от содержания оксида кремния проходят через максимум при 3 мас.% SiO_2 , также, как и зависимости проводимости и влагосодержания (Рисунок 32). При внедрении 5 и более мас.% SiO_2 модуль Юнга и предел вынужденной эластичности становятся меньше, чем для исходной мембраны МФ-4СК.

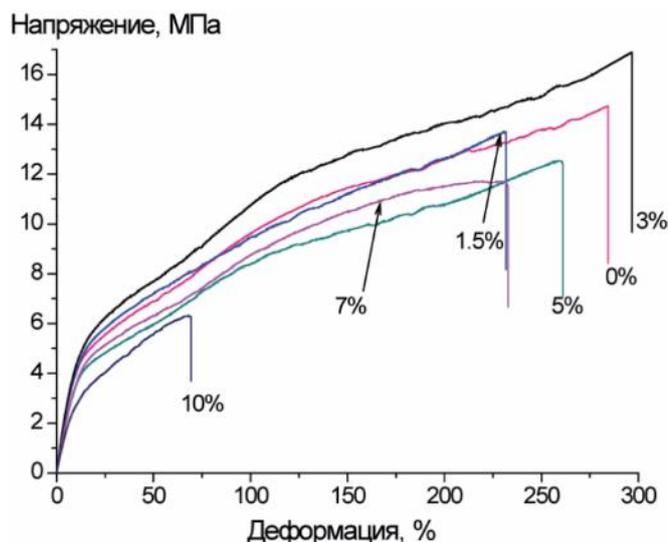


Рисунок 34 – Кривые напряжение-деформация для мембран МФ-4СК с различным содержанием гидратированного оксида кремния (значения мас.% приведены на рисунке), полученных методом отливки из раствора полимера с прекурсором. Мембраны были предварительно выдержаны при RH=95%

Таблица 24 - Величины модуля Юнга, предела вынужденной эластичности, деформации и удлинения на разрыве для мембран МФ-4СК с различным содержанием оксида кремния, полученных методом отливки из раствора полимера в присутствии прекурсора. Мембраны были выдержаны при RH=95%

W SiO ₂ , мас.%	Модуль Юнга, МПа	Предел вынужденной эластичности, МПа	Прочность на разрыве, МПа	Удлинение на разрыве, %
0	47.6	4.7	14.7	284
1.5	47.8	5.4	13.7	231
3	50.6	5.6	16.9	297
5	40.8	4.2	12.5	260
7	40.3	4.5	11.6	232
10	32.6	3.1	6.3	69

Наибольшей прочностью, упругостью и максимальной величиной предела вынужденной эластичности отличаются мембраны, содержащие небольшую концентрацию допанта (до 3 мас.%), а ее рост от 3 до 10 мас.% сопровождается выраженным ухудшением механических свойств (Таблица 24). Так, при 10 мас.% SiO₂ напряжение при разрыве уменьшается более, чем в 2 раза, а относительное удлинение при разрыве - в 4 раза по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК.

С ростом концентрации оксида кремния в мембране увеличивается размер пор, что сопровождается ростом осмотического давления, стремящегося изнутри деформировать поры. Однако при введении небольшого количества допанта осмотическое давление лишь компенсирует силы упругой деформации, и, несмотря на увеличение размера пор, прочность и жесткость мембран даже возрастают по сравнению с исходной МФ-4СК. Увеличение осмотического давления фактически равносильно некоторому изначальному усилию, деформирующему поры и саму мембрану, поэтому для ее дальнейшей деформации необходимо приложить большие усилия, что приводит к увеличению модуля Юнга и механической прочности в случае мембран с 1.5 и 3 мас.% SiO₂. Однако при дальнейшем увеличении концентрации и размера частиц допанта деформация мембраны становится слишком сильной, и прочность материала, и модуль Юнга резко понижаются (Таблица 24). Кроме того, вода, присутствующая в мембране МФ-4СК, выступает в роли пластификатора, понижающего упругость материала. Следует отметить, что при модификации ПФСП мембран методом *in situ* внедрение >6 мас.% допанта невозможно (см. раздел 4.1.1), поскольку уже сформированная матрица мембраны ограничивает рост размера частиц.

Исследование ПФСП мембран с помощью метода ДМА позволяет выявить электростатические взаимодействия в их матрице. Модуль накопления (E'), характеризует упругость материала. Величина E' для гибридных мембран ниже, чем для исходной МФ-4СК и меняется в зависимости от содержания допанта (Рисунок 35). При увеличении количества SiO₂ от 0 до 5 мас.% она существенно снижается, однако затем несколько возрастает. Можно полагать, что понижение E' при модификации мембран связано с изменением сетки водородных связей в матрице исходной МФ-4СК. Изначально расширение пор в результате модификации сопровождается уменьшением концентрации сульфогрупп на стенках пор и, напротив, увеличением доли гидрофобных участков на них. Это приводит к ослаблению водородных связей во внутрипоровом растворе. С другой стороны, при высокой концентрации допанта размер его частиц увеличивается, а размер пор меняется уже не столь сильно. Это приводит к возможности формирования новых связей между сульфогруппами и частицей допанта, то есть к своеобразной сшивке полимера. Именно поэтому зависимость модуля накопления E' от содержания SiO₂ проходит через минимум.

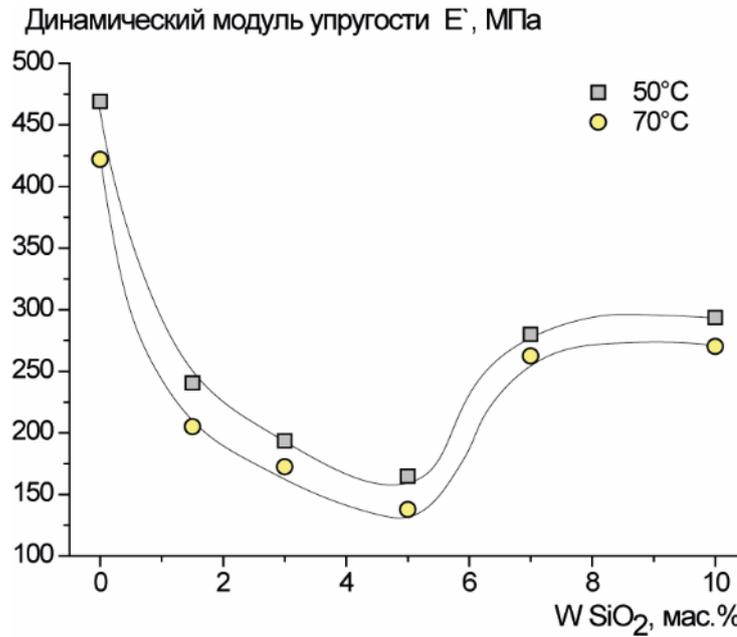


Рисунок 35 - Зависимость динамического модуля упругости от концентрации оксида кремния в мембране при различных температурах

Экспериментально и в рамках однородной модели «тонкопористой мембраны» исследована диффузионная проницаемость растворов NaCl и HCl в диапазоне концентраций от 0.1 до 1 М через мембраны МФ-4СК, допированные различным количеством оксида кремния. Постановка задачи и теоретические расчеты проведены профессором кафедры высшей математики РГУ НИУ имени И.М. Губкина д.ф.-м.н. А.Н. Филипповым и описаны в совместной статье.

В работах [282; 283] на основе уравнений переноса Нернста-Планка была поставлена и решена краевая задача о диффузии водного раствора 1:1 электролита концентрацией C_0 в воду через ионообменную мембрану. Однако в них не была учтена разность коэффициентов диффузии катионов и анионов электролита в мембране, которая имеет принципиальное значение. Предлагаемый подход учитывает эти факторы. Мембрана характеризуется толщиной h , коэффициентами диффузии (подвижностями) D_{i+} , D_{i-} ионов в мембране и постоянной по ее толщине плотностью зарядов фиксированных групп, т.е. ИОЕ ($-\rho$), $\rho > 0$, коэффициентами распределения γ_{i+} , γ_{i-} катионов и анионов i -го электролита в ней. Эти коэффициенты отражают уровень поверхностного взаимодействия ионов с материалом мембраны ($\gamma_{i\pm} = \exp(\Phi_{i\pm})$) и показывают во сколько раз концентрация ионов в порах мембраны ниже, чем в контактирующем растворе. $\Phi_{i\pm}$ – усредненный безразмерный (в единицах $k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура) потенциал

поверхностного взаимодействия ионной пары со стенками пор мембраны. В результате решения краевой задачи получено алгебраическое выражение для коэффициента диффузионной проницаемости мембраны по произвольному 1:1 электролиту:

$$P_i \left(\equiv \frac{J_i h}{C_0} \right) = \frac{D_i}{2} \left(\sqrt{\left(\frac{\rho}{C_0} \right)^2 + \left(\frac{2}{\gamma_i} \right)^2} - \frac{\rho}{C_0} \right) = \frac{2 \frac{D_i}{\gamma_i} C_0}{\sqrt{(\rho \gamma_i)^2 + (2C_0)^2} + \rho \gamma_i}, \quad \text{Формула 10}$$

где J_i – плотность потока ионов ($J_{i-} = J_{i+} \equiv J_i$), $D_i = \frac{2D_{i-}D_{i+}}{D_{i-} + D_{i+}}$ усредненный коэффициент

диффузии, $\gamma_i = \sqrt{\gamma_{i+}\gamma_{i-}}$ – равновесное распределение пары ионов.

Зная из эксперимента абсолютную величину ИОЕ мембраны в набухшем состоянии (ρ) и зависимость $P_i(C_0)$ для 4-6 значений концентрации 1:1 электролита ($0.1M \leq C_0 \leq 1M$), можно методом наименьших квадратов рассчитать параметры D_i и γ_i , для любого 1:1 электролита, например NaCl или HCl, для определения которых невозможно поставить прямые независимые эксперименты. Примем индекс 1 для NaCl, индекс 2 – для HCl. Таким образом, значения пары параметров (D_1, γ_1) и (D_2, γ_2) могут быть определены из экспериментальных зависимостей $P_1(C_0)$ и $P_2(C_0)$ при их компьютерной обработке с использованием Формулы 10.

Экспериментальные данные диффузионной проницаемости и теоретические полученные зависимости, которые были рассчитаны по методу наименьших квадратов с использованием Формулы 10 во всей области изменения концентрации электролитов NaCl и HCl хорошо соотносятся друг с другом (Рисунок П 2 - Рисунок П 7). В исследуемых мембранах усредненный коэффициент диффузии D_1 пары ионов $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ в 1.4-4 раза ниже усредненного коэффициента диффузии D_2 пары ионов $\text{H}^+\text{-Cl}^-$ (Таблица 25). Это обусловлено более высокой степенью гидратации образцов в протонной форме. Значения коэффициентов распределения пары ионов свидетельствуют об их одинаковом средстве с материалом мембраны: для всех мембран $\gamma_1, \gamma_2 < 1$, что означает положительную среднюю адсорбцию электролитов в порах. Зависимости коэффициентов распределения пары ионов γ_i от содержания оксида кремния проходят через максимум при 1.5-3 мас.% SiO_2 (Рисунок 36).

Таблица 25 – ИОЕ и результаты расчетов усредненных коэффициентов диффузии D_i и распределения ионных пар γ_i в мембранах МФ-4СК с различным содержанием оксида кремния, полученных методом отливки

W (SiO ₂), мас.%	0	1.5	3	5	7	10
Параметр						
ρ , М - эксперимент	1.30	1.29	1.24	1.27	1.27	1.12
Данные для раствора NaCl						
$D_{1-} \cdot 10^{16}$, см ² /с	3.9	8.6	12.6	14.3	15.2	3.2
$D_{1+} \cdot 10^{16}$, см ² /с	40.2	8.7	10.8	8.3	9.5	32.3
$D_1 \cdot 10^{16}$, см ² /с	7.2	8.65	11.6	10.5	11.7	5.9
$\nu_1 = D_{1-}/D_{1+}$	0.10	0.98	1.16	1.73	1.61	0.10
$\Phi_1 = \ln \gamma_1$, $k_B T$	-1.78	-1.59	-1.44	-1.46	-1.58	-2.70
$D_1/\gamma_1 \cdot 10^{16}$, см ² /с	43	42	49	45	56	835
Данные для раствора HCl						
$D_{2-} \cdot 10^{16}$, см ² /с	5.5	9.4	11.1	11.6	11	12.5
$D_{2+} \cdot 10^{16}$, см ² /с	135	83	58	41	34	224
$D_2 \cdot 10^{16}$, см ² /с	10.6	16.8	18.6	18.1	16.6	23.7
$\nu_2 = D_{2-}/D_{2+}$	0.04	0.11	0.19	0.28	0.33	0.06
$\Phi_2 = \ln \gamma_2$, $k_B T$	-1.42	-1.17	-1.18	-1.32	-1.43	-1.53
$D_2/\gamma_2 \cdot 10^{16}$, см ² /с	44	54	61	68	70	109

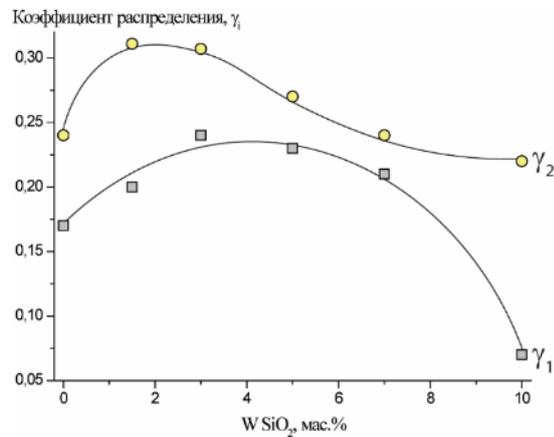


Рисунок 36 - Зависимость коэффициентов распределения ионных пар $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ (γ_1) и $\text{H}^+ - \text{Cl}^-$ (γ_2) от содержания SiO_2 (мас.%) в мембранах МФ-4СК, полученных методом отливки.

Линии проведены соединением экспериментальных точек

С ростом содержания допанта в мембране происходит монотонное увеличение диффузионной проницаемости (Рисунок П 2 - Рисунок П 7). При этом для растворов HCl диффузионная проницаемость при небольших концентрациях электролита ($C_0 \leq 0.3M$) в 1.5-2 раза ниже, чем NaCl. Это отличие обусловлено бóльшим коэффициентом распределения для соляной кислоты (Рисунок 36). При больших концентрациях электролита диффузионная проницаемость практически не зависит от его типа.

Усредненный коэффициент диффузии ионной пары H^+Cl^- проходит через ярко выраженный максимум при 5 мас.% содержании наночастиц оксида кремния в мембране, вначале существенно возрастаая по сравнению с немодифицированной мембраной, а затем резко уменьшаясь за исключением образца с 10 мас.% SiO_2 (Таблица 25). Примечательно, что коэффициенты диффузии коионов (Cl^-) как для растворов хлорида натрия, так и для растворов соляной кислоты, достаточно близки и имеют тенденцию к увеличению с ростом концентрации оксида кремния в мембране за исключением образцов с высокой долей допанта (Таблица 25). В то же время коэффициенты диффузии противоионов (Na^+ и H^+) в гибридных мембранах ниже, чем в исходной, несмотря на их более высокую протонную проводимость (Рисунок 32). Изменение коэффициентов диффузии в гибридных мембранах связано с изменением размера пор и перераспределением локализации ионов во внутривпоровом пространстве. Результаты согласуются с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембраны. Увеличение размера пор и влагосодержания при введении небольшого количества допанта приводит к резкому возрастанию коэффициентов диффузии. При увеличении размера частиц, когда размер пор перестает расти, степень гидратации понижается, и в поре создаются новые стерические препятствия для переноса. Это приводит к снижению коэффициентов распределения ионных пар и коэффициентов диффузии.

Существенное отличие в изменении усредненных коэффициентов диффузии HCl и NaCl связано с гораздо более высокой склонностью протонов к гидратации. В силу той же особенности их связывание с фиксированными анионами, обладающими меньшей протоноакцепторной способностью по сравнению с молекулами воды, оказывается гораздо менее выгодным, чем ионов натрия. Поэтому их локализация непосредственно вблизи фиксированных анионов у стенок пор оказывается затрудненной. Это исключает возможность их размещения непосредственно вблизи стенок пор и снижает сорбцию. Вытеснение анионов из центра пор наночастицей допанта приводит к падению неспецифической Доннановской сорбции для пары ионов H^+Cl^- , которая оказывается гораздо более низкой по сравнению с парой Na^+Cl^- .

Предложенный количественный метод оценки физико-химических параметров (усредненных коэффициентов диффузии и равновесного распределения ионных пар в мембране) системы раствор электролита – ионообменная мембрана – вода, позволил на базе экспериментальных данных по диффузионной проницаемости электролитов NaCl и HCl через исходную и объемно модифицированную наночастицами оксида кремния мембрану МФ-4СК найти количественные изменения указанных параметров, выявить отличия в сорбции хлорида натрия и соляной кислоты при изменении концентрации оксида кремния в мембране.

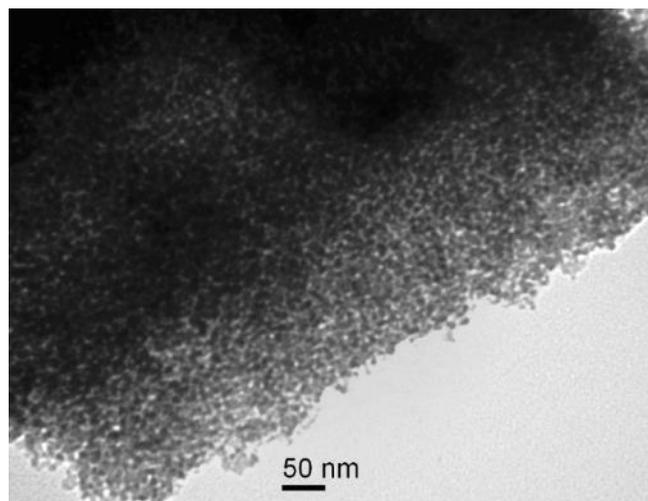
В данном подразделе на примере модификации мембран МФ-4СК различным количеством гидратированного оксида кремния показано, что влияние допанта на внутрипоровое пространство определяет сорбционные, транспортные и механические свойства полученных материалов. Расширение стенок пор и соединяющих их каналов при внедрении небольшого количества допанта сопровождается повышением ионной проводимости за счет упрощения переноса через узкие участки, увеличением скорости диффузии анионов и увеличением жесткости (модуля Юнга) по сравнению с немодифицированной МФ-4СК.

4.1.2.2. Влияние ультразвукового воздействия на свойства гибридных мембран Nafion+SiO₂, полученных методом отливки

Наиболее технологичным способом получения гибридных мембран является отливка в присутствии готовых частиц допанта. Однако они склонны к агломерации. Присутствие крупных частиц в матрице мембраны существенно снижает эффективность модификации. Для разрушения агломератов и получения дисперсии с равномерным распределением наночастиц чаще всего используют механическое перемешивание и/или совместную УЗ обработку раствора с допантом. Поскольку УЗ обработка раствора Nafion существенно влияет на состав полимера, а также влагосодержание, механические и транспортные свойства получаемых из него материалов (см. раздел 3.4) при получении гибридных мембран методом отливки с готовыми наночастицами допанта важно оценить вклад УЗ воздействия на изменение свойств получаемых материалов. Гибридные мембраны, содержащие оксида кремния, обладают повышенной проводимостью, в том числе при пониженной влажности. В связи с этим проведено исследование влияния УЗ обработки растворов Nafion® в присутствии наночастиц оксида кремния на состав и свойства гибридных мембран Nafion+SiO₂, полученных методом отливки. Для этого были исследованы свойства мембран, содержащих 1 и 3 мас.% наночастиц SiO₂, полученных из водно-спиртовых растворов Nafion® после УЗ обработки с помощью погружного зонда в течение 10 и 60 минут в присутствии наночастиц допанта (Таблица 26). Дополнительно была получена мембрана Nafion+3% SiO₂ (У310 в ИПС) отливкой из раствора полимера, смешанного с дисперсией SiO₂ в изопропиловом спирте. Дисперсию SiO₂ в изопропиловом спирте получали УЗ обработкой смеси в течение 10 минут. Выбор концентрации SiO₂ основан на ранее проведенных исследованиях, согласно которым, при внедрении такого количества наблюдается увеличение проводимости и влагосодержания по сравнению с немодифицированной мембраной.

Удельная площадь поверхности используемого в работе оксида кремния составила 590 м²/г. Согласно данным ПЭМ, образцы оксида кремния состоят из частиц с размером 5-

10 нм, которые агрегируют с образованием более крупных частиц (Рисунок П 8



). ИК спектр оксида кремния приведен в Приложении (Рисунок П 9). При 1060 см^{-1} присутствует полоса с максимальной интенсивностью, соответствующая асимметричным валентным колебаниям Si-O-Si. В области $1500\text{-}600\text{ см}^{-1}$ присутствуют еще два сигнала, которые относятся к симметричным валентным колебаниям мостиковых атомов кислорода в Si-O-Si группах (797 см^{-1}) и валентным колебаниям Si-OH групп (943 см^{-1}). Можно отметить, что в ИК спектрах образцов оксида кремния, подвергнувшегося УЗ обработке в течение 10 минут в растворе ИПС-Н₂О и в растворе ИПС-Н₂О, подкисленном до pH=2 с помощью раствора соляной кислоты, изменений не происходило.

Таблица 26 - Исследуемые образцы гибридных мембран Nafion+SiO₂, полученных методом отливки из растворов после предварительной УЗ обработки

Содержание SiO ₂ , мас.%	Время УЗ обработки, мин	Обозначение
-	-	Nafion
-	10	Nafion У310
-	60	Nafion У360
1	10	Nafion+1 мас.% SiO ₂ У310
1	60	Nafion+1 мас.% SiO ₂ У360
3	10	Nafion+3 мас.% SiO ₂ У310
3	60	Nafion+3 мас.% SiO ₂ У360
3	10 *	Nafion+3 мас.% SiO ₂ (УЗ ИПС)

* УЗ обработка SiO₂ в ИПС с последующим смешиванием с раствором Nafion

В результате УЗ обработки вязкость раствора Nafion® уменьшается от 18.7 МПа·с до обработки до 12.2 МПа·с после 10 минут УЗ обработки и до 8.3 МПа·с после 60 минут УЗ обработки. К еще большему снижению вязкости (до 11.0-11.6 и 7.9-8.3 МПа·с после 10 и 60 минут УЗ обработки соответственно) приводит УЗ обработка раствора полимера в присутствии наночастиц SiO₂. На первый взгляд, это кажется неожиданным, поскольку введение наночастиц должно приводить к росту вязкости. Однако дополнительное понижение вязкости, вероятно, вызвано высокой кинетической энергией наночастиц, подобно обработке в шаровой мельнице. Отмеченные эффекты являются необратимыми и значения вязкости в течение 1 месяца после обработки изменяются не более чем на 5%.

Размер частиц оксида кремния в матрице мембраны составляет 3-5 нм, что близко к размеру частиц при использовании *in situ* метода формирования частиц в матрице мембраны. Однако на отдельных участках встречаются и более крупные частицы – до 15 нм (Рисунок 37).

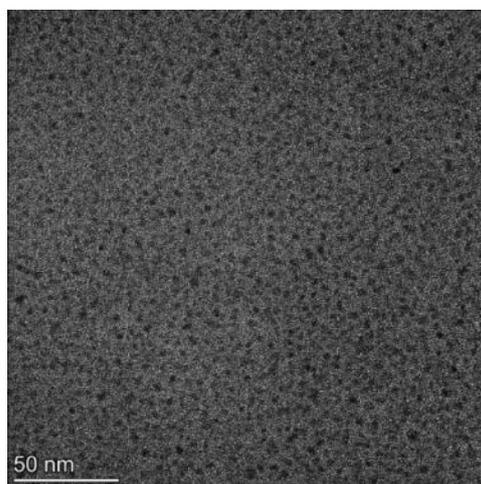


Рисунок 37 - ПЭМ микрофотография мембраны Nafion+3% SiO₂ (УЗ60)

УЗ обработка в течение 10 минут раствора Nafion в присутствии 3 мас.% SiO₂ приводит к появлению интенсивной полосы при 1105 см⁻¹ в ИК-спектре гибридной мембраны (Рисунок 38). При увеличении времени обработки до 60 минут интенсивность этой полосы возрастает и становится существенно больше интенсивности полос, соответствующих колебаниям CF₂ групп основной цепи, при 1150-1200 см⁻¹, а ее положение сдвигается в низкочастотную область до 1085 см⁻¹. Можно полагать, что проявление этой линии соответствует связанным друг с другом фрагментам полимера, содержащим сульфогруппы, с оксидом кремния. Также увеличивается интенсивность полосы при 1053 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям сульфогрупп. Однако это во многом определяется и наложением колебаний Si-O-Si оксида кремния (~1062 см⁻¹, Рисунок П 9), что делает невозможной оценку изменения количества функциональных сульфогрупп в

мембранах. Смещение полосы при 1145 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям CF_2 групп основной цепи, в низкочастотную область в гибридных мембранах может быть связано с взаимодействием $\equiv\text{Si-OH}$ групп поверхности оксида кремния с полимерной матрицей.

При диспергировании с помощью УЗ оксида кремния в смеси ИПС- H_2O с последующим смешиванием с раствором полимера (образец Nafion+3% SiO_2 (УЗ ИПС)) изменения сводятся лишь к появлению колебаний SiO_2 , дающих низкочастотное плечо полосы, соответствующей симметричным колебаниям CF_2 групп основной цепи (Рисунок 38). Поэтому можно заключить, что интенсивный сигнал в области $\sim 1085 \text{ см}^{-1}$ в спектре образца Nafion+3% SiO_2 УЗ60 появляется именно в результате взаимодействия оксида кремния с фрагментами полимера Nafion в процессе УЗ обработки.

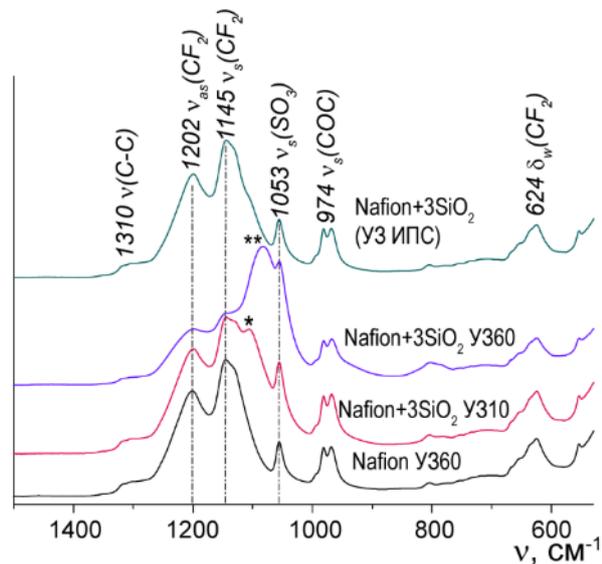


Рисунок 38 - Фрагменты ИК спектров мембран Nafion+ SiO_2 , полученных методом отливки из растворов после предварительной УЗ обработки, в сухом состоянии

Полученные мембраны исследованы с помощью метода ^{19}F ЯМР (Рисунок 39). Наиболее интенсивный сигнал в области -122 м.д. соответствует CF_2 группам, а слабый при -138 м.д. – CF группам основной цепи [284]. При -80 м.д. наблюдается полоса атомов фтора групп OCF_2 и CF_3 боковых цепей, при -144 м.д. – сигнал CF группы боковой цепи. Полоса атомов фтора, наиболее близко расположенных к сульфогруппе (CF_2SO_3^-), наблюдается при -118 м.д. В результате УЗ обработки раствора полимера как без наночастиц SiO_2 , так и в их присутствии, положение основных линий в спектрах ^{19}F ЯМР не меняется (Рисунок 39б,в). Для мембран Nafion УЗ60 и Nafion +3% SiO_2 УЗ60 максимум при -118 м.д. становится немного более интенсивным (Рисунок 39б). В тоже время в ряду Nafion - Nafion УЗ60 - Nafion +3% SiO_2 УЗ60 наблюдается постепенное уменьшение интенсивности пиков,

соответствующих фтору третичных атомов углерода основной и боковой цепей (при -138 и -144 м.д.) (Рисунок 39в). Это указывает на отщепление части боковых цепей полимера, следствием чего является понижение концентрации сульфогрупп при УЗ обработке.

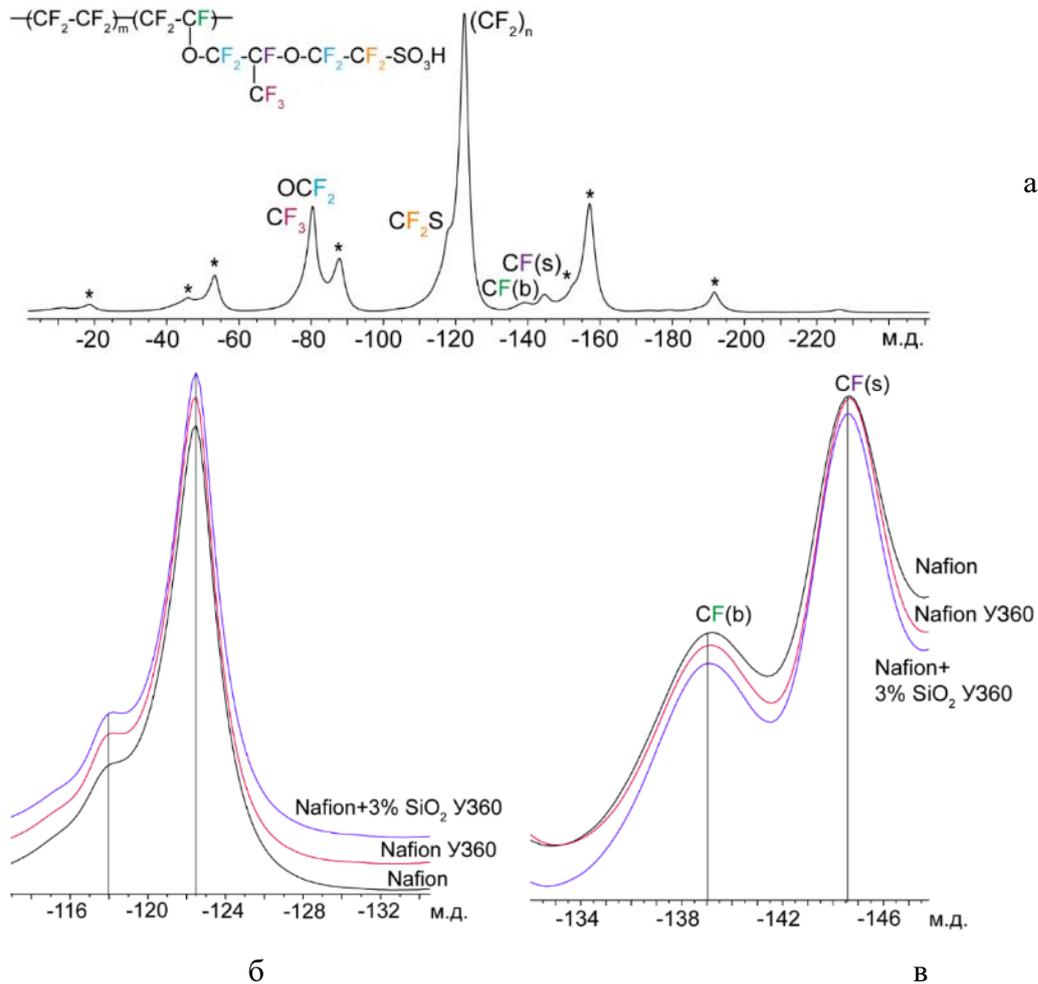


Рисунок 39 - ^{19}F ЯМР спектр мембраны Nafion, полученной отливкой из раствора полимера (а) и фрагменты ^{19}F ЯМР спектров исследуемых мембран Nafion+ SiO_2 , полученных методом отливки из растворов после предварительной УЗ обработки (б,в)

УЗ обработка раствора полимера в присутствии наночастиц оксида кремния приводит к снижению ИОЕ как по сравнению с мембраной, полученной из необработанного раствора, так и с мембранами Nafion U310 и Nafion U360 (Таблица 27). Причем, чем выше концентрация SiO_2 и продолжительнее УЗ воздействие, тем ниже ИОЕ мембран. Следует отметить, что нормированная на массу полимера ИОЕ гибридной мембраны Nafion+3% SiO_2 (УЗ ИПС), полученной без УЗ обработки полимера (в результате смешивания, предварительно диспергированного в изопропиловом спирте SiO_2 и раствора Nafion), практически равна ИОЕ мембраны Nafion (0.94 и 0.95 мг-экв/г, соответственно). Поэтому можно заключить, что снижение количества ионообменных групп в гибридных

мембранах происходит в результате взаимодействия функциональных сульфогрупп и оксида кремния под действием ультразвука. Это подтверждается данными ИК спектроскопии о значительных изменениях в области $1250-1000\text{ см}^{-1}$ в спектрах мембран, полученных из растворов полимера после УЗ обработки в присутствии наночастиц SiO_2 (Рисунок 38). В результате этого часть функциональных групп не участвует в ионном обмене. Оксид кремния в данном случае, видимо, выступает в качестве сшивающего агента.

Таблица 27 - Значения ИОЕ и влагосодержание (в пересчете на количество молекул воды на ионообменную группу) мембран Nafion+ SiO_2 , полученных методом отливки из растворов после предварительной УЗ обработки

Образец	ИОЕ _{норм} , мг-экв/г	$\lambda(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3\text{H})$
Nafion	0.94	20.7±0.1
Nafion У310	1.02	17.6±0.4
Nafion У360	0.87	17.0±0.2
Nafion+1% SiO_2 У310	0.91	23.9±0.2
Nafion+1% SiO_2 У360	0.89	22.0±0.1
Nafion+3% SiO_2 У310	0.89	21.1±0.1
Nafion+3% SiO_2 У360	0.77	21.9±0.1

На кривых ДСК для всех образцов в сухом состоянии наблюдается два эндотермических эффекта (Рисунок 40), характерных для ПФСП мембран типа Nafion. Температура первого эффекта T_1 увеличивается в ряду Nafion+3% SiO_2 У360 < Nafion < Nafion У360 от 71.1 до 107.8°C, температура второго эффекта T_2 увеличивается от 159.8 до 176.3°C в ряду Nafion+3% SiO_2 У360 < Nafion У360 ~ Nafion. Эти эффекты могут быть отнесены к дегидратации мембран. Несмотря на то, что образцы предварительно выдерживали в вакууме длительное время, сульфогруппы мембран Nafion могут удерживать небольшое количество воды (1-2 молекулы) вплоть до 200°C [285] и сорбировать влагу из воздуха в процессе предподготовки и проведения анализа. По данным ТГА даже после длительной сушки в вакууме в мембранах присутствует небольшое (около 2 мас.%) количество воды (Рисунок П 10). При этом кривые ТГА исходной мембраны Nafion и гибридной мембраны Nafion+3% SiO_2 У360 в сухом состоянии незначительно отличаются друг от друга, поэтому существенная разница в кривых ДСК исследуемых мембран связана с изменением состава и микроструктуры в результате УЗ обработки раствора полимера и внедрения наночастиц SiO_2 . Следует заметить, что в литературе пик при более низкой температуре (T_1) относят к разупорядочению (дестабилизации) ионных

кластеров [2; 150; 286]. Гидрофильные сульфогруппы мембраны объединяются в небольшие ионные кластеры, которые при гидратации преобразуются в поры, заполненные водным раствором, содержащим противоионы [2; 37]. При повышении температуры происходит удаление остатков воды, которая играет роль пластификатора, а также происходят изменения в пористой структуре мембран из-за увеличения подвижности макромолекул. Для мембраны Nafion+3% SiO₂ УЗ60, температура T_1 заметно снижается по сравнению с Nafion (Рисунок 40) из-за взаимодействия сульфогрупп с наночастицами допанта и ослабления их электростатического взаимодействия внутри ионных кластеров. Эндотермический эффект при более высокой температуре, T_2 , относят к аморфизации кристаллических участков иономера [2; 146]. УЗ обработка приводит к уменьшению длины полимерных цепей что, очевидно, приводит к повышению их подвижности, облегчает плавление и приводит к уменьшению температуры T_2 . Следовало ожидать, что сшивание сульфогрупп полимера наночастицами SiO₂ будет препятствовать процессу плавления. Однако, с другой стороны, связывание сульфогрупп с поверхностью оксида кремния облегчает удаление последних молекул воды. Это подтверждается существенным уширением этого пика.

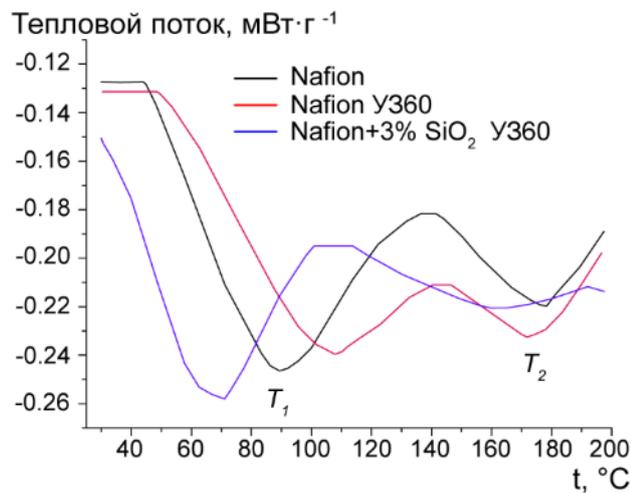


Рисунок 40 - Кривые ДСК для некоторых мембран Nafion+SiO₂, полученных методом отливки из растворов после предварительной УЗ обработки, в сухом состоянии

Механические свойства мембраны, полученной из раствора полимера после УЗ обработки, значительно ухудшаются по сравнению с исходной Nafion (Таблица 28). Прочность на разрыве, и модуль Юнга уменьшаются в результате УЗ обработки раствора Nafion в течение 60 минут. Причиной этого является разрыв и «распутывание» полимерных цепей, однако, несмотря на это при УЗ обработке в присутствии оксида кремния, прочность

гибридной мембраны Nafion+3 мас.%SiO₂ У360 оказывается эквивалентной прочности исходной пленки, а модуль Юнга для нее возрастает на 20%. Величина модуля Юнга, характеризующая обратимые деформации, для ПФСП мембран определяется силой электростатических взаимодействий между функциональными группами внутри пор и сильно зависит от ионной формы и влагосодержания [143]. В мембране Nafion+3 мас.%SiO₂ У360 наночастицы допанта, взаимодействуя с сульфогруппами, выступают в качестве сшивающего агента, дополнительно повышая жесткость и модуль Юнга не только по сравнению с мембраной Nafion У360, но и с исходной мембраной Nafion (Таблица 28).

Наиболее существенно изменяется максимальное удлинение мембран. В результате УЗ обработки раствора как в присутствии наночастиц допанта, так и без него, максимальное удлинение уменьшается в 2 раза по сравнению с исходной мембраной (Таблица 28). Именно возможность существенных деформаций, которая зависит от длины цепи, является типичным признаком высокомолекулярных соединений. Понижение максимального удлинения также свидетельствует об уменьшении длины полимерной цепи в результате УЗ обработки. Эффект сшивки с одной стороны, можно рассматривать как некоторое повышение длины цепи, с другой стороны, при этом формируются трехмерные структуры, которые препятствуют удлинению.

Таблица 28 - Механические свойства мембран Nafion+SiO₂, полученных методом отливки из растворов после предварительной УЗ обработки, выдержанных при RH=32%

Образец	Прочность на разрыве, МПа	Максимальное удлинение, %	Модуль Юнга, МПа
Nafion	9.6±0.2	41±1	269±9
Nafion У360	5.1±0.3	18±4	119±30
Nafion + 3 мас.% SiO ₂ У360	10.0±0.8	20±2	327±31

С увеличением времени УЗ обработки растворов Nafion® влагосодержание ($\lambda(\text{H}_2\text{O})/(-\text{SO}_3\text{H})$) мембран уменьшается от 20.7±0.1 для Nafion до 17.0±0.2 для Nafion У360, Таблица 27). Причиной этого является потеря части функциональных групп и, вероятно, более плотная упаковка полимерных цепей, понижающая пористость мембраны. При введении наночастиц SiO₂, несмотря на их взаимодействие с ионообменными группами и некоторое понижение ИОЕ, влагосодержание мембран увеличивается как по сравнению с образцами, полученными из растворов полимера после УЗ обработки, так и с исходной мембраной Nafion за счет гидрофильной природы допанта. Количество воды в гибридных

мембранах, содержащих 1 мас.% SiO₂, увеличивается на 30-35%, а в мембранах, содержащих 3 мас.% SiO₂ - на 20-30 % по сравнению с образцами Nafion У310 и Nafion У360. Некоторому увеличению влагосодержания гибридных мембран также способствует и совместная УЗ обработка раствора полимера с наночастицами допанта. При 100%-ной влажности влагосодержание мембраны Nafion+3 мас.% SiO₂ У310 немного выше, чем Nafion+3 мас.% SiO₂ (УЗ ИПС) (20.1±0.1 и 21.1±0.2 % соответственно).

Введение 1 мас.% SiO₂ приводит к дополнительному увеличению протонной проводимости мембран в ~1.5 раза по сравнению с мембранами Nafion У310 и Nafion У360 (Таблица 29). Однако проводимость мембран, содержащих 3 мас.% SiO₂, оказывается ниже, чем мембран с 1 мас.% SiO₂, хотя она все равно превышает проводимость мембран без допанта. С понижением относительной влажности проводимость всех образцов существенно снижается, однако сохраняются те же тенденции, что и при высокой влажности. Максимальной проводимостью обладает мембрана Nafion+1 мас.% SiO₂ У310 и ее значение достигает $4.1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при RH=30% и 30°C, что в 1.7 раз выше, чем проводимость мембраны Nafion в аналогичных условиях. Проводимость мембраны Nafion+3 мас.% SiO₂ (УЗ ИПС) ниже, чем Nafion+3 мас.% SiO₂ У310.

Таблица 29 - Протонная проводимость (σ , Ом⁻¹·см⁻¹) мембран Nafion®+SiO₂, полученных методом отливки из растворов после предварительной УЗ обработки, в контакте с водой при 40°C и при RH=30% при 30°C

Мембрана	В контакте с водой, 40°C	RH=30%, 30°C
Nafion	$3.82 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
Nafion У310	$6.04 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$
Nafion У360	$4.72 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
Nafion+1 мас.% SiO ₂ У310	$7.86 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$
Nafion+1 мас.% SiO ₂ У360	$7.18 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$
Nafion+3 мас.% SiO ₂ У310	$5.78 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$
Nafion+3 мас.% SiO ₂ У360	$6.04 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$

Энергия активации протонной проводимости мембран имеет тенденцию к некоторому росту с увеличением времени УЗ обработки раствора полимера от 6.4±0.3 кДж/моль для мембраны Nafion до 8.6±0.2 кДж/моль для Nafion У360 (значения указаны для эксперимента по определению протонной проводимости в контакте с водой в диапазоне температур 25-80°C), а при добавлении допанта ее значения проходят через минимум при 1 мас.% SiO₂. Например, энергия активации протонной проводимости образцов Nafion+1% SiO₂ У310 и

Nafion+1% SiO₂ УЗ60 составляет 5.7 ± 0.4 и 7.2 ± 0.4 кДж/моль. При увеличении концентрации допанта до 3 мас.% энергия активации протонной проводимости возрастает до 6.5 ± 0.6 и 8.9 ± 0.4 кДж/моль после 10 и 60 минут УЗ обработки.

В гибридных материалах на основе мембран типа Nafion гидрофильные допаны находятся внутри пор. Несмотря на некоторое понижение ИОЕ влагосодержание гибридных мембран заметно растет (Таблица 27). Наряду с внедрением в поры наночастиц это приводит к увеличению их размера. В соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембран, увеличение размера пор приводит к расширению соединяющих их каналов, росту протонной проводимости и снижению энергии ее активации. При этом в переносе протона в гибридных мембранах могут участвовать не только фиксированные функциональные группы мембраны, но и группы на поверхности допанта.

Числа переноса мембран Nafion уменьшаются в результате УЗ обработки раствора полимера от $t^+(\text{Na}^+)=94.5\pm 0.3\%$ для исходной Nafion до 86-90 % для мембран Nafion УЗ10 и Nafion УЗ60 (Таблица 30). Числа переноса ионов натрия для гибридных мембран, содержащих оксид кремния, выше, чем для мембран Nafion УЗ10 и Nafion УЗ60, однако ниже, чем для Nafion и составляют 91-92%. УЗ обработка раствора полимера приводит к значимому повышению проницаемости мембран по водороду (Таблица 30). Так после 10 минут УЗ обработки раствора газопроницаемость увеличивается на 12%, а после 60 минут – на 25% по сравнению с исходной Nafion. В то же время газопроницаемость гибридных мембран, напротив, понижается, оказываясь даже ниже, чем для Nafion.

Таблица 30 - Числа переноса ($t^+(\text{Na}^+)$) и газопроницаемость водорода ($P(\text{H}_2)$ при 30°C и 100% влажности) для некоторых мембран Nafion+SiO₂, полученных методом отливки из растворов после предварительной УЗ обработки

Образец	$t^+(\text{Na}^+)$, %	$P(\text{H}_2)$, см ² /с
Nafion	94.5 ± 0.3	$(1.98\pm 0.04)\cdot 10^{-7}$
Nafion УЗ10	89.8 ± 0.2	$(2.22\pm 0.07)\cdot 10^{-7}$
Nafion УЗ60	85.8 ± 0.2	$(2.46\pm 0.04)\cdot 10^{-7}$
Nafion+3 мас.% SiO ₂ УЗ10	91.8 ± 0.4	$(1.65\pm 0.02)\cdot 10^{-7}$
Nafion+3 мас.% SiO ₂ УЗ60	91.2 ± 0.4	$(1.73\pm 0.05)\cdot 10^{-7}$

Числа переноса катионов и газопроницаемость ионообменных мембран характеризуют их селективность. При формировании гибридных мембран оксид кремния занимает часть внутривещного пространства, вытесняя в первую очередь именно

электронейтральный раствор, локализованный в центре пор [287]. Это приводит к понижению концентрации катионов и электронейтральных неполярных молекул газа в порах, к ограничению скорости их переноса через поры и улучшению селективности транспортных процессов по сравнению с мембранами, полученными из растворов полимера после УЗ обработки. В то же время если перенос анионов все же останется более интенсивным, чем через исходные мембраны, то газопроницаемость гибридных мембран оказывается даже более низкой, чем для мембраны Nafion.

Таким образом, исследовано влияние вклада УЗ диспергирования наночастиц SiO_2 в растворе полимера Nafion® на свойства гибридных мембран, получаемых методом отливки. Наночастицы SiO_2 под действием ультразвука могут взаимодействовать с функциональными группами ПФСП, связывая их и исключая из ионообменного процесса. За счет взаимодействия оксида кремния с функциональными группами ПФСП, модуль Юнга гибридных мембран на 20% больше, чем мембраны Nafion, полученной из раствора полимера без УЗ обработки. Разрушение системы пор и каналов гибридных мембран протекает при более низкой температуре за счет связывания сульфогрупп с поверхностью допанта.

Модификация мембран Nafion небольшим количеством SiO_2 (1 мас.%) приводит к увеличению влагосодержания, протонной проводимости и снижению энергии активации проводимости как при высокой, так и при низкой влажности, по сравнению с исходной мембраной Nafion. Гидрофильная природа оксида кремния позволяет сорбировать дополнительное количество воды, несмотря на исключение части функциональных групп из ионообменного процесса. Это приводит к формированию пор большего размера и расширению соединяющих их каналов, что облегчает перенос протонов. В то же время модификация мембран наночастицами SiO_2 приводит к снижению газопроницаемости водорода на 15% по сравнению с исходной мембраной Nafion.

4.1.2.3. Модификация мембран Nafion гидратированным оксидом титана методом отливки

Изменение кислотности поверхности гидратированных оксидов влияет на свойства гибридных мембран (см. раздел 4.1.1). Можно предположить, что использование в качестве допанта для ПФСП мембран оксидов одинаковых по химическому составу, но отличающихся морфологией и сорбционными свойствами поверхности, будет влиять на свойства гибридных материалов. Морфология и сорбционные свойства поверхности гидратированных оксидов можно варьировать за счет pH осаждения, в результате их термообработки или осаждения в присутствии поверхностно-активных веществ [288–290]. С этой точки зрения интересным представляется сравнение характеристик гибридных ПФСП мембран, содержащих гидратированный оксид, полученный в различных условиях. В качестве допанта был выбран гидратированный оксид титана. Методом отливки с прекурсором для дальнейшего получения частиц (Nafion+TiO₂-ПП) и с готовыми наночастицами (Nafion+TiO₂ pH6 и Nafion+TiO₂ pH9) получены гибридные мембраны Nafion+TiO₂, содержащие 1.5-7 мас.% допанта. В качестве готовых наночастиц допантов использовали оксид титана, осажденный в нейтральной (TiO₂ pH6) и щелочной среде (TiO₂ pH9).

При модификации мембран небольшим количеством TiO₂ влагосодержание возрастает от 16.5 мас.% для исходной Nafion до 19.9 мас.% для Nafion+3 мас.% TiO₂-ПП (указаны значения влагосодержания мембран в протонной форме, выдержанных при RH=95%). Дальнейший рост концентрации оксида титана приводит к снижению влагосодержания до 16.2 % для образца Nafion+7 мас.% TiO₂-ПП. В случае, когда модификацию мембран Nafion проводили готовыми наночастицами TiO₂ их влагосодержание оказывалось несколько ниже, чем при отливке в присутствии прекурсора (19.5 мас.% для Nafion+3 мас.% TiO₂ pH6 и 18.6 мас.% для Nafion+3 мас.%TiO₂ pH9).

Зависимость протонной проводимости от содержания TiO₂ в мембране Nafion проходит через максимум при 1.5-3 мас.% TiO₂ (Рисунок 41а). Модификация позволяет добиться увеличения проводимости более чем на 50% по сравнению с аналогичным образцом Nafion. Более высокие значения проводимости мембран, полученных отливкой в присутствии готовых частиц, по сравнению с мембранами, отлитыми в присутствии прекурсора для получения допанта, при содержании оксида титана ≥ 3 мас.% можно объяснить высокой сорбционной способностью допанта. Перед внедрением в мембрану оксид титана термически обрабатывали при 300°C, что приводит к формированию частиц с развитой поверхностью. В результате этого гибридный эффект от модификации становится выше. Максимальной проводимостью обладают мембраны, полученные в присутствии

оксида титана, осажденного при pH=6. При введении 3 мас.% проводимость увеличивается в 1.5 раза по сравнению с немодифицированной Nafion. Можно предположить две причины более высокой проводимости мембран, содержащих TiO₂ pH6, по сравнению с мембранами, содержащими TiO₂ pH9. Во-первых, площадь поверхности оксида, полученного в близкой к нейтральной среде, выше (340 и 197 м²/г при pH=6 и 9, соответственно). При формировании гибридных мембран из такого допанта площадь межфазной границы больше. Во-вторых, при осаждении при pH<7 на поверхности оксида сорбируются протоны, которые сохраняются даже после термообработки. Они могут участвовать в протонном переносе и вносить вклад в дополнительное увеличение проводимости. Высокие значения проводимости гибридных мембран сохраняются и при низкой влажности (Рисунок 41б). При низкой влажности максимальная проводимость получена для образцов Nafion+TiO₂ pH9. Степень гидратации оксида титана, осажденного в щелочной среде при pH=9 (TiO₂·3.7H₂O), выше, чем при pH=6 (TiO₂·H₂O), поэтому при низкой влажности проводимость ПФСП мембран выше при внедрении допанта с большей степенью гидратации.

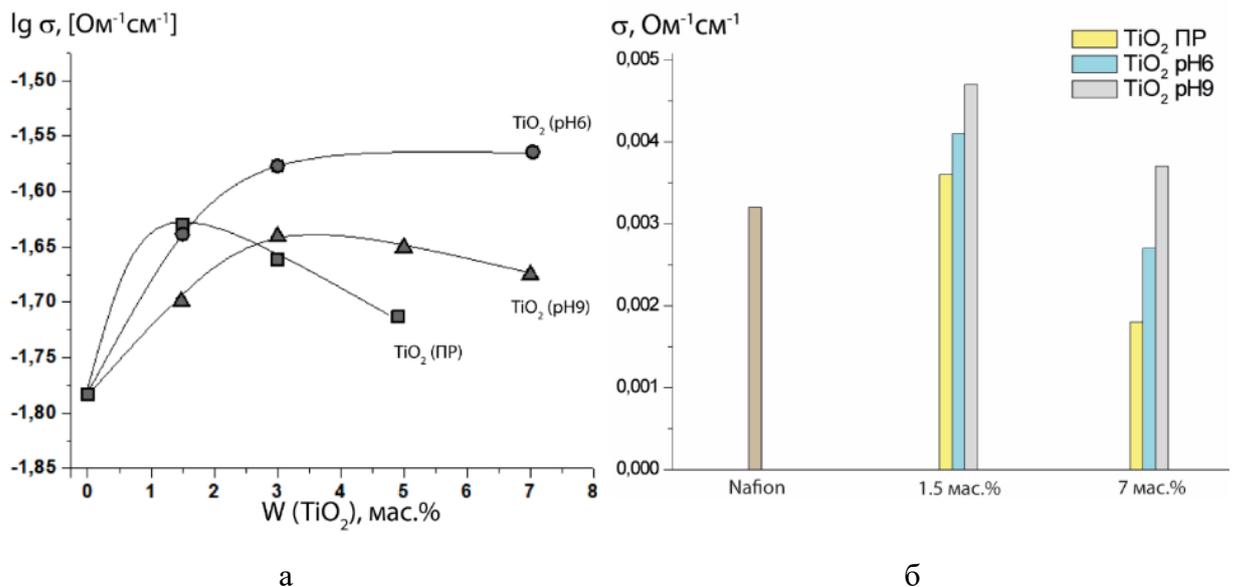


Рисунок 41 – Зависимость протонной проводимости мембран Nafion+TiO₂, полученных методом отливки, от содержания TiO₂, измеренной в контакте с водой при 80°C, (а) и значения протонной проводимости при RH=30% и 30°C (б)

Энергия активации протонной проводимости (измерения в контакте с водой) гибридных мембран, полученных отливкой в присутствии готовых частиц гидратированного оксида титана, снижается по сравнению с немодифицированной Nafion (Таблица 31). При отливке мембран в присутствии прекурсора для получения оксида титана наблюдается увеличение энергии активации проводимости с ростом содержания допанта.

Прекурсор для получения оксида титана (TiCl_4) может гидролизироваться еще на стадии смешивания с раствором полимера, что приводит к его агломерации и, возможно, менее равномерному распределению в полимере, чем в случае отливки мембраны с уже готовыми частицами.

Таблица 31 - Энергия активации протонной проводимости (E_a , кДж/моль) мембран Nafion+TiO₂, полученных методом отливки (измерения в контакте с водой в диапазоне температур 30-90°C)

Содержание допанта	TiO ₂ (ПР)	TiO ₂ (pH6)	TiO ₂ (pH9)
0	12.8±0.5		
1.5	14.7±0.2	9.8±0.6	8.3±0.4
3	14.2±0.4	12.1±0.3	10.4±0.5
5	16.3±0.5	10.6±0.4	9.5±0.5

Введение готовых частиц гидратированного оксида титана методом отливки в матрицу мембраны Nafion приводит к увеличению влагосодержания и протонной проводимости наряду со снижением энергии активации. Зависимость протонной проводимости от содержания допанта проходит через максимум при 1.5-3 мас.% TiO₂. В зависимости от свойств вводимого оксида титана меняются свойства гибридных мембран. При высокой влажности проводимость гибридных мембран определяется развитостью поверхности вводимого допанта (площадь поверхности и число кислых протонов) и для образца, полученного при pH=6 она выше. С понижением влажности более важным фактором оказывается гидратация оксида, и проводимость мембран, содержащих осажденный в щелочной среде оксид выше.

Модификация мембран Nafion наночастицами TiO₂ приводит к увеличению их протонной проводимости, причем более высокими значениями характеризовались образцы, полученные при использовании готовых частиц TiO₂. Предыстория допанта влияет на величину проводимости: при низкой влажности более высокие значения достигаются при использовании оксида с большей степенью гидратации.

4.1.2.4. Модификация мембран МФ-4СК гидратированным оксидом церия методом отливки

Отличительной особенностью CeO_2 является возможность получения кристаллических частиц размеров от 2 нм, а также высокая нестехиометрия за счет перехода некоторой части ионов церия из Ce^{4+} в Ce^{3+} на поверхности оксида [291].

Мембраны МФ-4СК+ CeO_2 были получены методом отливки из раствора полимера, содержащего прекурсор для получения наночастиц допанта. При модификации мембран МФ-4СК таким способом формируются частицы размером 2-4 нм при содержании допанта 1.3 мас.%, однако с увеличением концентрации CeO_2 в образцах увеличивается их размер и в мембране, содержащей 4.2 мас.% CeO_2 , средний размер наночастиц увеличивается в 1.5 раза по сравнению с образцом, содержащим 1.3 мас.% (Рисунок 42). При формировании пленок гидрофильный прекурсор будет локализоваться вблизи функциональных сульфогрупп мембраны и внутри гидрофильных пор. С энергетической точки зрения формирование новых зародышей требует значительных затрат, поэтому, как и в случае мембран, полученных методом *in situ*, с ростом количества прекурсора увеличивается размер наночастиц допанта, а не их количество. Например, если принять, что с увеличением количества допанта в мембране число частиц не меняется, то увеличение их размера в 1.5 раза соответствует трехкратному увеличению объема.

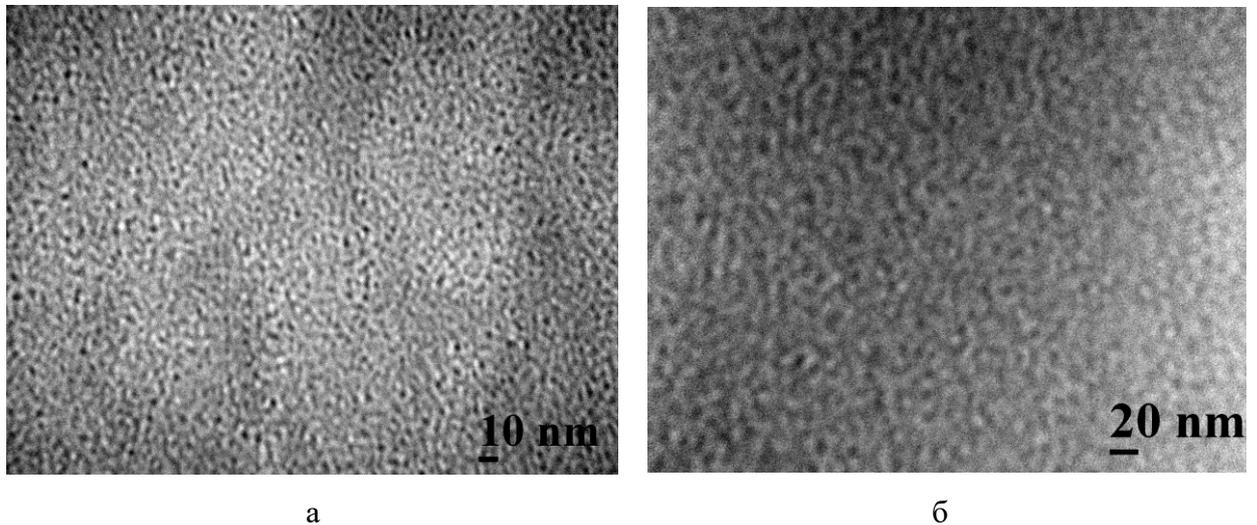


Рисунок 42 - ПЭМ микрофотографии гибридных мембран, полученных методом отливки из раствора полимера в присутствии прекурсора, на основе МФ-4СК с содержанием 1.3 (а) и 4.2 мас.% (б) оксида церия

ИОЕ гибридных мембран МФ-4СК+ CeO_2 выше (1.03 мг-экв/г при внедрении 5.5 мас.% CeO_2), чем исходной МФ-4СК (0.98 мг-экв/г) за счет участия поверхности допанта в ионообменном процессе. При внедрении оксида церия методом отливки влагосодержание

мембран МФ-4СК монотонно увеличивается с ростом содержания допанта от 16.2 мас.% для исходной МФ-4СК до 19.2 мас.% для МФ-4СК+5.5 мас.% CeO_2 (приведены значения содержания воды в образцах в протонной форме, уравновешенных при $\text{RH}=95\%$). Протонная проводимость гибридных мембран также оказывается выше, чем исходной МФ-4СК как при высокой, так и при низкой влажности (Рисунок 43). Зависимость проводимости в контакте с водой от содержания допанта проходит через максимум при 4.2 мас.% CeO_2 . При этом увеличение количества допанта до 5.5 мас.% приводит к снижению проводимости до минимальных значений среди всех гибридных мембран (Рисунок 43а). Модификация приводит также к уменьшению энергии активации протонной проводимости от 12.5 кДж/моль для МФ-4СК до 7.8-10.4 кДж/моль для гибридных. В соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембраны в результате внедрения допанта увеличивается размер пор и размер соединяющих их каналов, что приводит к сорбции дополнительного количества воды, росту протонной проводимости и снижению энергии ее активации. Однако после достижения значения 4.2 мас.% CeO_2 поры перестают увеличиваться в объеме, что приводит к формированию новых участков, лимитирующих проводимость – между поверхностью допанта и стенкой поры. В результате этого снижается проводимость.

При уменьшении влажности гибридный эффект от модификации МФ-4СК наночастицами CeO_2 возрастает и при $\text{RH}=32\%$ проводимость гибридных мембран на 2-2.5 порядка выше, чем исходной МФ-4СК (Рисунок 43б). При этом с ростом содержания допанта монотонно увеличивается протонная проводимость.

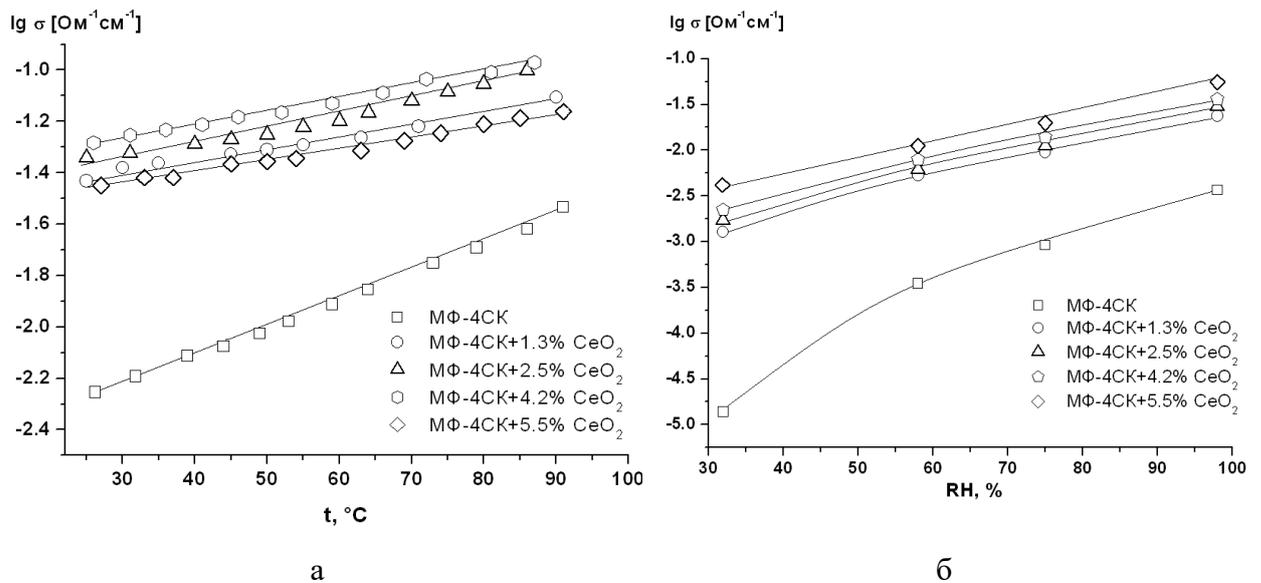


Рисунок 43 - Зависимости протонной проводимости от температуры в контакте с водой (а) и от относительной влажности при 25°C (б) для мембран МФ-4СК+ CeO_2 , полученных методом отливки. Указаны значения содержания допанта в мас.%

При введении оксида церия в матрицу мембран МФ-4СК диффузионная проницаемость монотонно уменьшается с ростом содержания допанта и при внедрении 5.2 мас.% CeO_2 ее значение снижается на 30% по сравнению с исходной МФ-4СК для 0.1 М растворов HCl и NaCl (Таблица 32).

Таблица 32 - Диффузионная проницаемость (cm^2/c) мембран МФ-4СК, содержащих оксид церия и полученных методом отливки

Диффундирующий раствор	МФ-4СК	МФ-4СК+ 1.3 мас.% CeO_2	МФ-4СК+ 2.5 мас.% CeO_2	МФ-4СК+ 4.2 мас.% CeO_2	МФ-4СК+ 5.2 мас.% CeO_2
0.1М $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
0.1М $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$

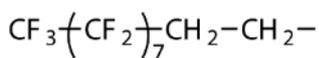
Уменьшение диффузионной проницаемости свидетельствует об уменьшении скорости переноса анионов из-за ограничения внутриволокнистого пространства в гибридных мембранах. Укрупнение наночастиц CeO_2 с ростом их содержания в гибридных ПФСП мембранах закономерно сопровождается снижением диффузионной проницаемости. Поскольку протонная проводимость при этом возрастает, то можно заключить, что при модификации мембран МФ-4СК наночастицами CeO_2 селективность переноса катионов возрастает.

На примере полимера МФ-4СК изучено влияние модификации наночастицами CeO_2 методом отливки на транспортные свойства мембран. Размер наночастиц допанта в матрице мембраны составляет от 2 до 7 нм и имеет тенденцию к увеличению с ростом содержания допанта. При внедрении CeO_2 наблюдается увеличение протонной проводимости при высокой и низкой влажности, а также снижение скорости переноса анионов. При $\text{RH}=30\%$ протонная проводимость гибридных мембран МФ-4СК+ CeO_2 в 2.5 раза выше, чем исходной МФ-4СК. Полученные результаты хорошо согласуются с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембран.

4.2. Гибридные мембраны, содержащие гидратированный оксид кремния с функционализированной поверхностью (гидрофильная протоноакцепторная и гидрофобная)

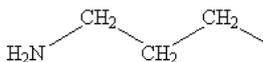
Придание поверхности гидратированных оксидов специальных свойств путем их функционализации и внедрение в матрицу ПФСП мембран будет влиять на влагосодержание и транспортные свойства. Изменение свойств поверхности оксида возможно за счет химической прививки гидрофобных или протоноакцепторных групп. При внедрении оксидов с гидрофобными группами возможна их локализация как в порах мембраны, так и частично в гидрофобной матрице. При такой модификации следует ожидать снижения влагосодержания и, вероятно, протонной проводимости по сравнению с мембраной, содержащей аналогичный оксид с немодифицированной поверхностью. При наличии протоноакцепторных групп на поверхности оксидов они будут взаимодействовать с функциональными сульфогруппами, приводя к снижению ИОЕ мембран и, вероятно, уменьшению проводимости. Наиболее подходящим оксидом для функционализации поверхности является гидратированный оксид кремния. Прекурсорами для его получения являются простые эфиры ортокремниевой кислоты. Замена одной эфирной группы на какую-либо модифицирующую группу позволяет получать оксид кремния с функционализированной поверхностью.

Методом отливки из раствора полимера в присутствии прекурсоров для дальнейшего получения допантов были получены гибридные мембраны, содержащие гидратированный оксид кремния с функционализированной поверхностью. Функционализацию поверхности оксида проводили путем химической прививки групп различной природы: гидрофобных (1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецил, ПДФ)) (Формула 11) и протоноакцепторных (углеводородные фрагменты, содержащие амино-группы: 3-аминопропил (Формула 12), 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил) (Формула 13)). Также исследовали свойства гидратированного оксида кремния с функционализированной поверхностью вне мембраны.



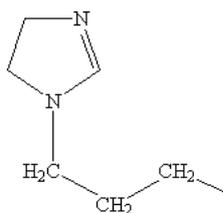
1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецил

Формула 11



3-аминопропил-

Формула 12



3-(2-имидазолин-1-ил)-

Формула 13

4.2.1. Гидратированный оксид кремния с функционализированной поверхностью

Методом ЯМР спектроскопии подтверждена эффективность модификации гидратированного оксида кремния. При модификации углеводородными фрагментами с протоноакцепторными группами по данным ^1H ЯМР спектроскопии, расчётное и полученное содержание модифицированных групп совпадают. Для образцов, содержащих группы 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецила (SiO_2 -ПФД), содержание модифицирующей группы найдено из сопоставления площади сигнала в спектре ^{19}F ЯМР, соответствующего CF_3 -группе ПФД (-79.9 м.д.) (Рисунок 44). Оно составило 2.6 и 3.3 мольн.% при расчетном 5 и 10 мольн.%, соответственно. Снижение доли модифицирующих групп ПФД, вероятно, связано с меньшей склонностью прекурсора (1Н,1Н,2Н,2Н-перфтородецилтриэтоксисилана) к гидролизу из-за экранирования атома кремния большим гидрофобным заместителем.

С точки зрения создания гибридных мембран, важным вопросом является локализация функциональных групп – на поверхности наночастиц и/или в их объеме. Для ответа на него методом ЯМР спектроскопии были исследованы образцы оксида кремния с функционализированной поверхностью, полученные соосаждением, и образцы, полученные путем смешения чистого оксида кремния и соответствующего прекурсора для получения функциональных групп в заданном соотношении (Рисунок 44). Во втором случае функциональные группы являются подвижными, поскольку они химически не связаны, что проявляется в появлении узких пиков на спектрах ЯМР. В образцах, полученных соосаждением, линии уширяются и подвижность функциональных групп снижается (Рисунок 44 а, б). Ширина линии CF_3 -группы (-79.3 м.д.) для смеси SiO_2 и 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтородецилтриэтоксисилана в 4 раза меньше (1580 Гц), чем оксида кремния с 3.3 мольн.% ПФД групп (6330 Гц). Подтверждением того, что группы находятся на поверхности также является увеличение их подвижности при нагревании. Так ширина сигнала при -79.3 м.д. уменьшается от 6330 до 4130 Гц при нагревании от комнатной температуры до 100°C.

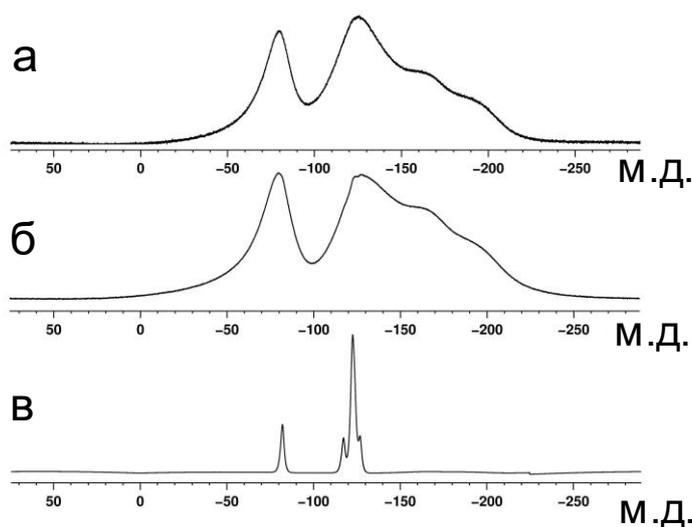


Рисунок 44 - ^{19}F ЯМР спектры гидратированного оксида кремния, содержащего 2.6 (а) и 3.3 мольн.% (б) ПФД, и смеси немодифицированного оксида кремния и 3 мольн.% 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецил-триэтоксисилана (в)

Функционализация поверхности оксида кремния приводит к снижению ее удельной площади поверхности от $442 \text{ м}^2/\text{г}$ для SiO_2 до 236 и $121 \text{ м}^2/\text{г}$ для SiO_2 , содержащего 10 мольн.% 3-аминопропила и 3-(2-имидазолин-1-ил)а, соответственно. Увеличение размера функциональной группы приводит к уменьшению развитости поверхности. Гидрофобизация поверхности оксида приводит к уменьшению $S_{\text{уд}}$ по сравнению с SiO_2 , однако в меньшей степени (до $282 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца, содержащего 3.3 мольн.% ПФД). По данным ПЭМ получены сферические частицы размером 5-15 нм для немодифицированного оксида кремния и 5-500 нм для оксида кремния с функционализированной поверхностью (Рисунок 45). Функционализация поверхности оксида кремния гидрофобными фрагментами ПФД предотвращает агломерацию и приводит к получению частиц маленького размера (5-10 нм), однако встречаются и сравнительно крупные агломераты (150-200 нм) (Рисунок 45г).

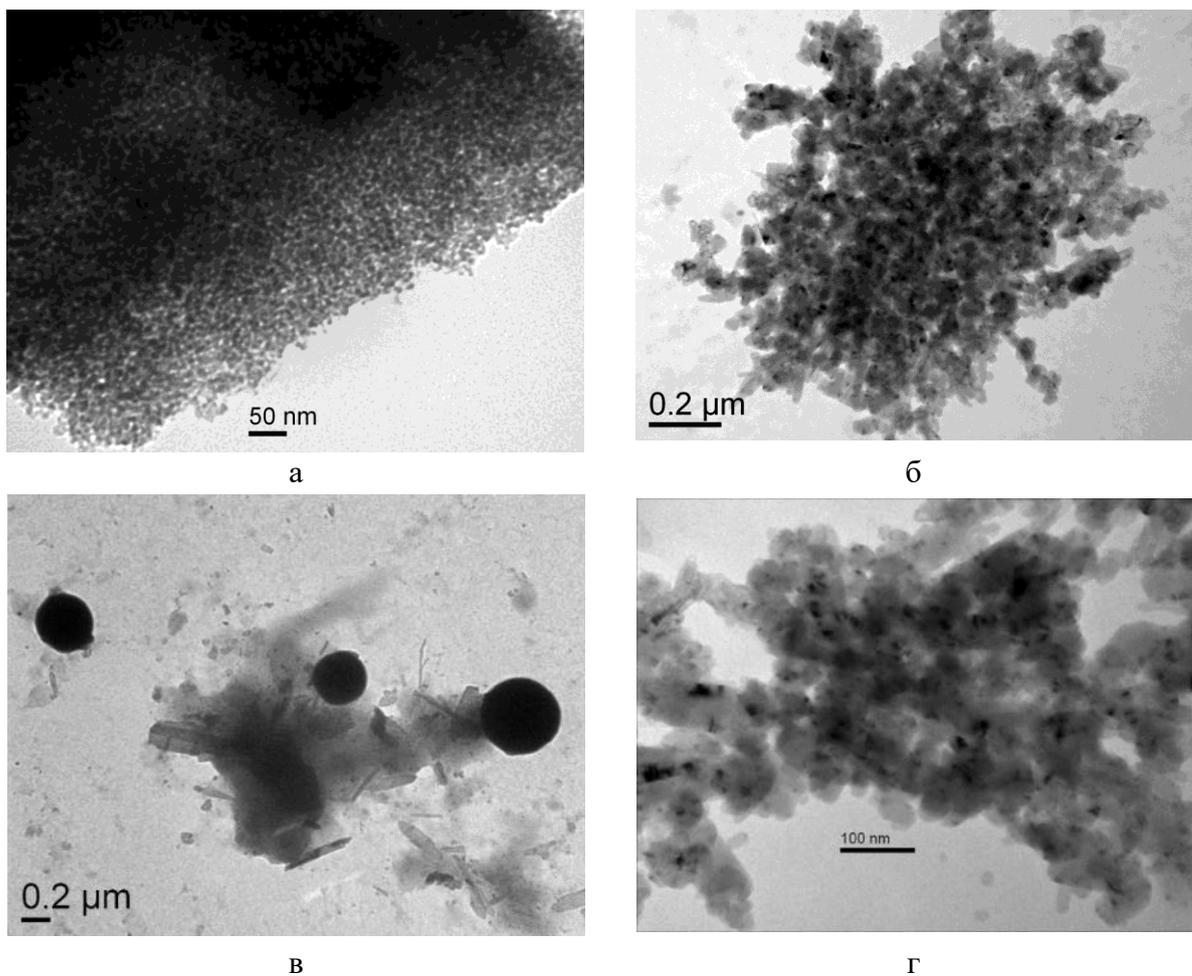


Рисунок 45 - ПЭМ микрофотографии гидратированного оксида кремния: немодифицированного (а); содержащего 10 мольн.% 3-аминопропила (б) и 3-(2-имидазолин-1-ил)а (в) и 3.3 мольн.% ПФД (г)

По данным ТГА при нагревании оксида кремния его разложение происходит в одну ступень с интенсивным выделением сорбированной воды в диапазоне 50-180°C (Рисунок 46а,в). Процесс разложения оксида кремния с функционализированной поверхностью происходит в две ступени (Рисунок 46, Рисунок 47). Выделение сорбированной воды ($M/z=17, 18$) происходит в диапазоне температур от 50 до 200°C. При модификации поверхности гидратированного оксида кремния протоноакценторными азотсодержащими группами происходит выделение углекислого газа ($M/z=44$) и монооксида азота ($M/z=30$) (Рисунок 47б,в). После проведения ТГА оксида с функционализированной поверхностью в аргоне, в котором присутствует небольшое количество кислорода, остаток в тиглях имеет серый цвет из-за неполного сгорания фрагментов органических функциональных групп. При проведении ТГА на воздухе происходит полное сгорание органического фрагмента. На воздухе потеря массы при температуре более 150°C интенсивнее, чем в аргоне (Рисунок 47). На второй ступени выше 300°C в воздушной среде и выше 390°C в среде аргона

выделяется некоторое количество воды в результате разложения и сгорания функциональных групп. Вторая ступень разложения оксида кремния, содержащего гидрофобные группы ПФД, начинается при температуре около 500°C и сопровождается интенсивным выделением углекислого газа ($M/z=44$) и фтора ($M/z=19$) (Рисунок 46б,г). Большая прочность С- F связей по сравнению с С- H связями приводит к более высокой термической стабильности оксида кремния с гидрофобными группами ПФД на поверхности.

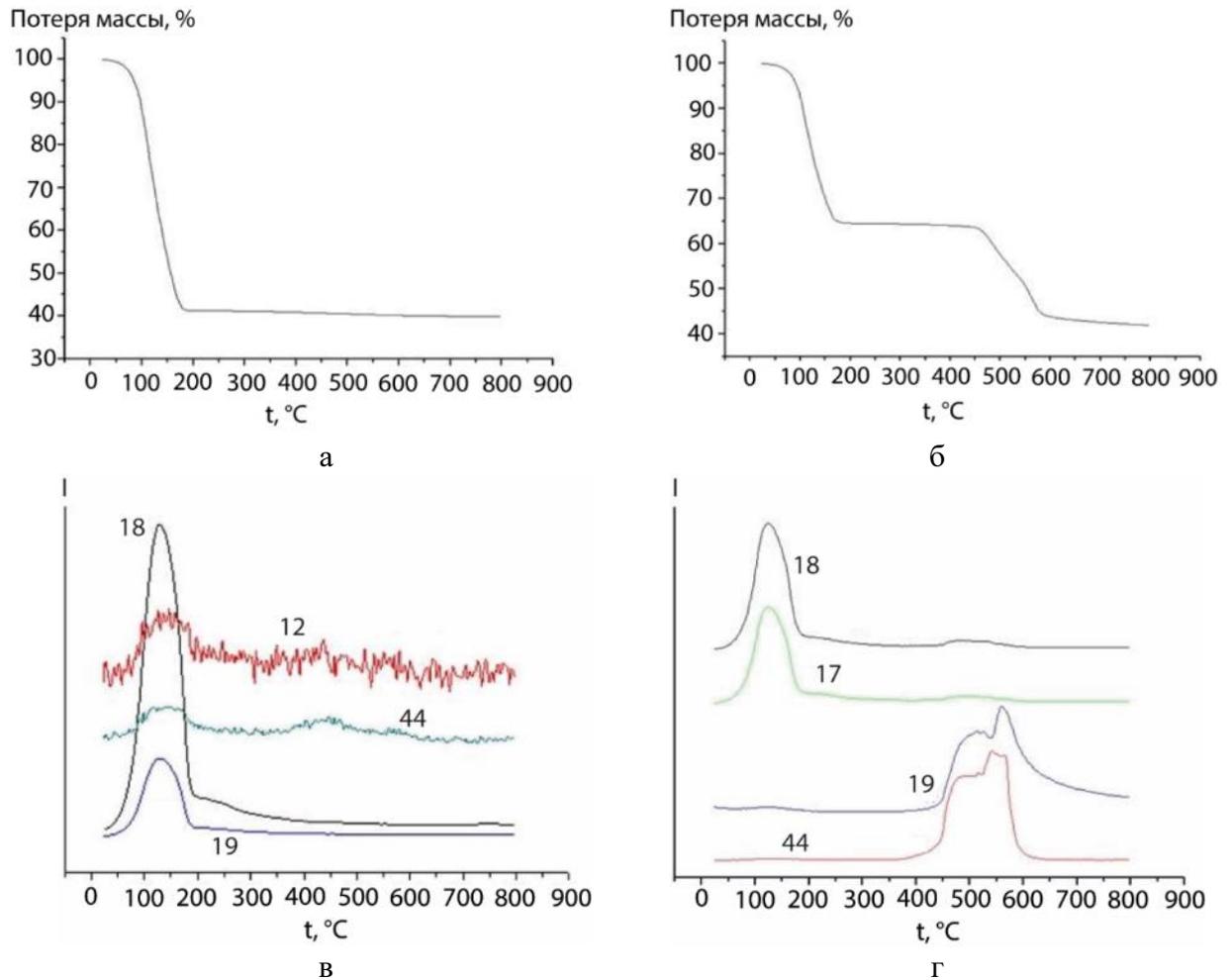
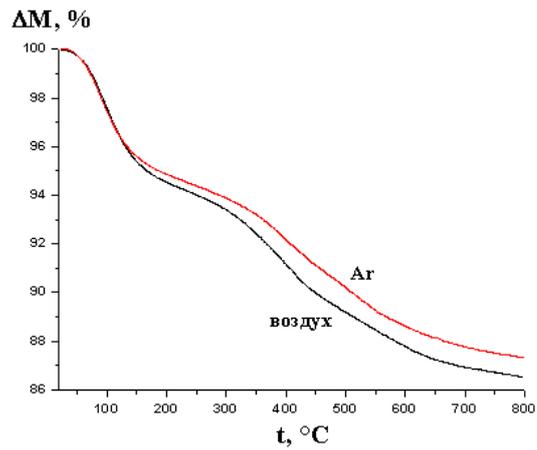
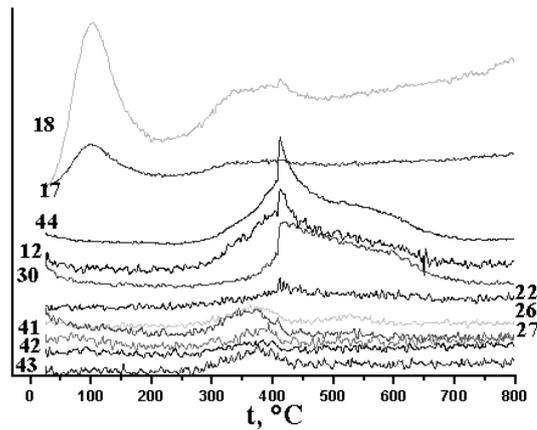


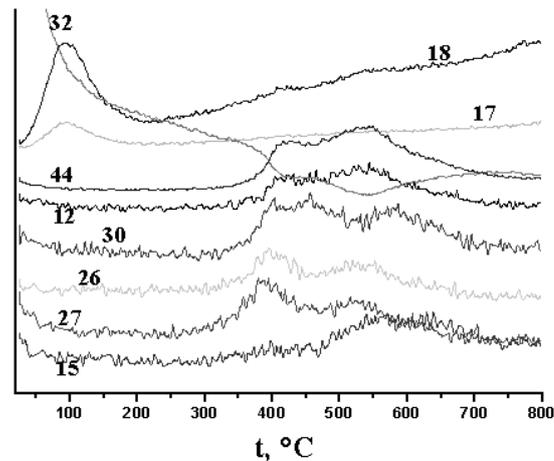
Рисунок 46 – Зависимости потери массы (а,б) и интенсивности выделения газовых потоков (в,г) от температуры для гидратированного оксида кремния (а,в) и гидратированного оксида кремния, содержащего 3.3 мольн.% ПФД



а



б



в

Рисунок 47 - Зависимости потери веса, полученные в среде аргона и воздуха (а), и интенсивности газовых потоков в воздушной (б) и аргоновой (в) среде от температуры для образца SiO_2 с поверхностью, модифицированной группами 3-(2-имидазолин-1-ил) (15 мольн.%). Цифры рядом с кривыми указывают массовое число для соответствующего иона

Показано, что функционализация поверхности гидратированного оксида кремния приводит к образованию химически связанных с поверхностью оксида групп. Термическая устойчивость всех исследуемых образцов существенно выше рабочих температур перфторированных сульфосодержащих мембран, что позволяет использовать их в качестве допантов.

4.2.2. Гибридные мембраны, полученные методом отливки их раствора полимера в присутствии прекурсора для получения частиц оксида кремния с функционализированной поверхностью

Методом отливки из раствора полимера МФ-4СК в H^+ -форме в изопропиловом спирте (ОАО “Пластполимер”, 10.0 мас.%, ОЕ=0.9 мг-экв/г) в присутствии прекурсора для получения допанта были получены мембраны, содержащие 3 мас.% оксида кремния и 5 и 10 мольн.% (от содержания SiO_2) модифицирующих групп: 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецила (ПФД), 3-аминопропила и 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила. На основании ранее полученных данных была выбрана концентрация оксида кремния, при которой достигается максимальная проводимость. По данным ПЭМ размер внедренных частиц варьируется в пределах от 4 до 10 нм (Рисунок 48).

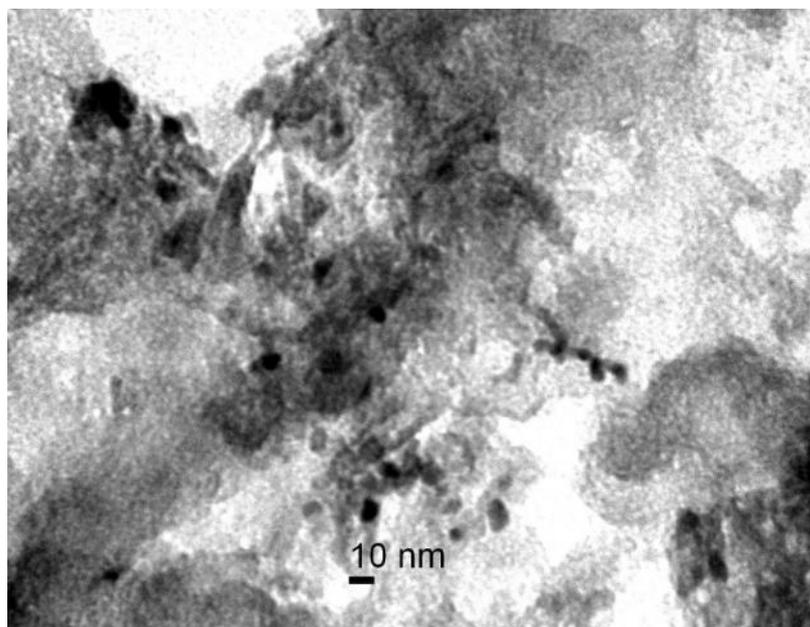


Рисунок 48 - ПЭМ микрофотография гибридных мембран МФ-4СК, содержащих 3 мас.% SiO_2 и 5 мольн.% 3-аминопропила

При введении оксида кремния с гидрофобными группами на поверхности величина ИОЕ практически не меняется относительно исходной мембраны МФ-4СК (Таблица 33). Более низкая ИОЕ получена для мембран, содержащих оксид с протоноакцепторными группами, причем с ростом их содержания ИОЕ дополнительно снижается. Снижение ИОЕ мембран связано с взаимодействием функциональных сульфогрупп с аминогруппами на поверхности оксида с образованием водородных связей ($NH_x^+ \cdots SO_3^-$). В результате этого часть протонов сульфогрупп не участвует в процессах ионного обмена, что приводит к

снижению ИОЕ. Присутствие более объемных модифицирующих групп на поверхности оксида кремния снижает ее доступность и препятствует участию SiO_2 в ионообменном процессе. Несмотря на вдвое большее содержание атомов азота, ИОЕ мембран, содержащих SiO_2 с группами 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила, существенно выше, чем с группами 3-аминопропила. Значительная часть атомов азота в объемных группах оказывается труднодоступной, что препятствует взаимодействию с протонами сульфогрупп.

Таблица 33 – ИОЕ (в пересчете на массу сухой мембраны) и влагосодержание (W, % при RH=95%) гибридных мембран МФ-4СК в H^+ -форме, содержащих гидратированный оксид кремния с функционализированной поверхностью

Допант	ИОЕ, мг-экв/г	W, %
-	0.93	14.2
3 мас.% SiO_2	0.95	19.5
3 мас.% SiO_2 +5 мольн.% 3-аминопропил	0.74	18.5
3 мас.% SiO_2 +10 мольн.% 3-аминопропил	0.65	13.7
3 мас.% SiO_2 +5 мольн.% 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил	0.88	12.6
3 мас.% SiO_2 +10 мольн.% 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил	0.73	10.5
3 мас.% SiO_2 +5 мольн.% ПФД	0.92	13.8
3 мас.% SiO_2 +10 мольн.% ПФД	0.91	12.7

Снижение ИОЕ сопровождается и уменьшением влагосодержания мембран. Присутствие оксида кремния с гидрофобными группами на поверхности приводит к снижению влагосодержания на 5-7% по сравнению с мембраной, содержащей немодифицированный оксид кремния (Таблица 33). При модификации оксидом кремния с протоноакцепторными группами на поверхности влагосодержание мембран уменьшается при увеличении количества групп и их размера. Наибольшим сродством к молекулам воды в перфторированных сульфокислотных мембранах обладают кислые протоны, концентрация которых определяет влагосодержание. Поэтому образцы, содержащие оксид кремния с протоноакцепторными группами на поверхности, имеют меньшее влагосодержание по сравнению с МФ-3СК+3мас.% SiO_2 (Таблица 33). Так как влагосодержание мембран, допированных SiO_2 с объемными группами 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила, значительно ниже, чем мембран, допированных SiO_2 с группами 3-аминопропила, а величина ИОЕ, наоборот, выше, то можно сделать вывод о том, что свойства определяются не только концентрацией носителей заряда (свободных протонов). В соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембраны, описанной

выше, влагосодержание и проводимость в модифицированных мембранах МФ-4СК, определяются изменением размера пор и, как следствие, размера соединяющих их каналов. Частицы оксида кремния с модифицированной поверхностью имеют больший размер, чем немодифицированный SiO_2 , поэтому объем раствора внутри поры в таких мембранах меньше. Так как амино-группы образуют прочные связи с сульфогруппами мембраны, то эластичность стенок пор снижается. Это препятствует сорбции дополнительного количества воды. Поэтому влагосодержание в мембранах, допированных SiO_2 с более объемными фрагментами 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил на поверхности, значительно ниже, чем с фрагментами 3-аминопропил, несмотря на более высокую концентрацию свободных протонов.

Протонная проводимость всех гибридных мембран выше, чем исходной МФ-4СК, а модификация поверхности оксида приводит к дополнительному росту проводимости по сравнению с мембраной МФ-4СК+3 мас.% SiO_2 (Рисунок 49). При модификации протоноакцепторными группами более высокая проводимость достигается в случае 3-аминопропила и с ростом его количества на поверхности SiO_2 проводимость дополнительно растет. При увеличении концентрации 3-(2-имидазолин-1-ил)пропила, проводимость, напротив, снижается. Изменение проводимости при модификации поверхности допанта с протоноакцепторными группами на поверхности определяется двумя конкурирующими факторами: с одной стороны, снижение количества свободных протонов, участвующих в ионном переносе из-за взаимодействия с группами допанта, должно приводить к уменьшению проводимости. С другой стороны – стерический фактор (расширение пор и каналов сопровождается ростом проводимости, а закупоривание - снижением). Аналогичный эффект наблюдается при модификации мембран МФ-4СК полианилином, имеющим протоноакцепторные атомы азота [292]. Зависимость протонной проводимости таких мембран от количества полианилина проходит через максимум при небольшой его концентрации.

Наиболее высокие значения проводимости получены для образцов, содержащих гидрофобные группы ПФД (Рисунок 49б). Среди исследуемых в данной группе материалов наиболее высокая проводимость получена для мембраны МФ-4СК+3 мас.% SiO_2 +5 мольн.% ПФД. Данный факт является не вполне тривиальным, принимая во внимание, что влагосодержание таких мембран ниже, чем МФ-4СК и МФ-4СК+3 мас.% SiO_2 (Таблица 33). Поскольку получение мембран проводили методом отливки, в случае внедрения оксида кремния с гидрофобными группами на поверхности можно предположить два варианта локализации допанта. В первом случае частица одновременно находится внутри гидрофильной поры (основная ее часть) и в

перфторированной матрице (гидрофобные группы на поверхности частицы) (Рисунок 50а). Однако в этом случае маловероятно ожидать увеличение протонной проводимости мембран, поскольку объем свободного внутрипорового пространства ограничен из-за того, что гидрофобные группы стягивают стенки пор, и транспорт ионов стерически ограничен. Второй вариант – частицы допанта с гидрофобными группами полностью локализованы внутри пор (Рисунок 50б). В этом случае гидрофобные группы на поверхности частицы будут отталкиваться от функциональных сульфогрупп мембраны, локализованных на внутренней поверхности стенок пор. Это приведет к дополнительному расширению пор и каналов мембран, и к увеличению их протонной проводимости несмотря на снижение влагосодержания.

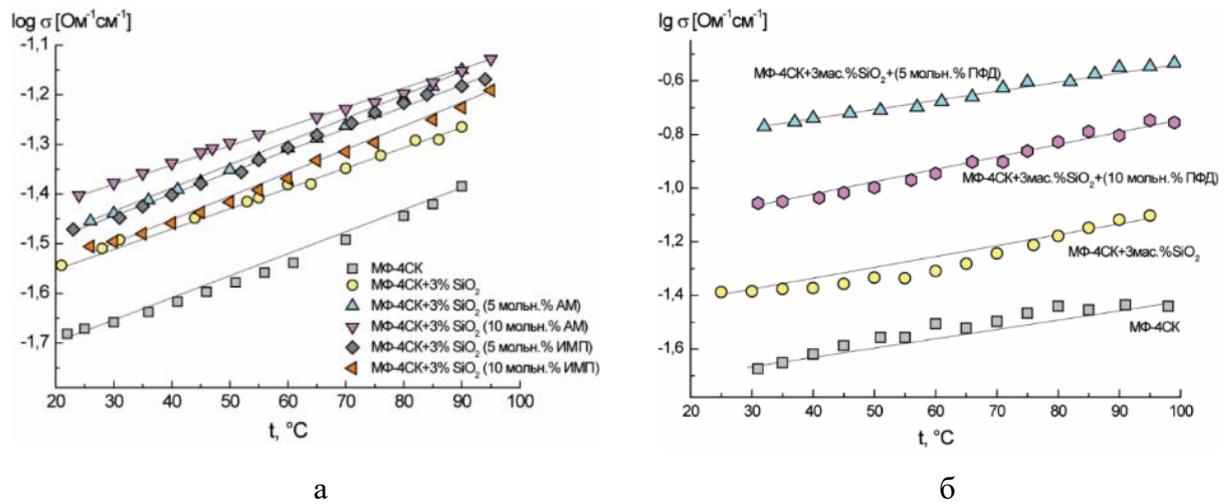


Рисунок 49 – Температурная зависимость протонной проводимости гибридных материалов на основе мембраны МФ-4СК, содержащих 3 мас.% гидратированного оксида кремния и протонноакцепторные [3-аминопропил (АМ) и 3-(2-имидазолин-1-ил)-пропил (ИМП)] (а) и гидрофобные (б) группы на поверхности

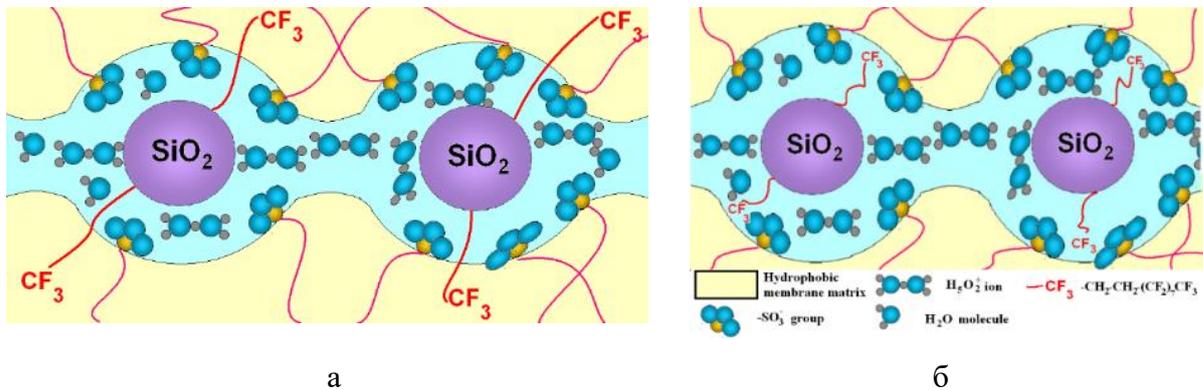


Рисунок 50 – Две возможные схемы локализации наночастиц оксида кремния с гидрофобными группами на поверхности: в гидрофильной и гидрофобной области (а) и в гидрофильной области (б)

Модификация поверхности оксида кремния протоноакцепторными и гидрофобными группами приводит к значимому изменению диффузионной проницаемости и взаимной диффузии катионов через мембрану (Таблица 34). При содержании 5 мольн.% модифицирующих групп на поверхности оксида кремния диффузионная проницаемость растворов HCl и NaCl, а значит и скорость диффузии анионов, уменьшаются по сравнению с мембраной МФ-4СК+3% SiO₂. Поскольку для таких мембран наблюдается увеличение протонной проводимости (Рисунок 49а), то можно заключить, что модификация мембран оксидом кремния с небольшим содержанием модифицирующих групп на поверхности приводит к улучшению селективности переноса катионов. Причиной уменьшения диффузионной проницаемости является понижение объема свободного раствора внутри пор мембраны и уменьшение пространства для переноса анионов. При модификации оксидом кремния с гидрофобными группами на поверхности снижение влагосодержания и объема электронейтрального раствора ограничивает скорость переноса анионов. При модификации оксидом кремния с протоноакцепторными группами взаимодействие допанта с функциональными группами мембраны стягивает стенки пор и поверхность частиц, создавая стерические препятствия для переноса анионов.

Увеличение размера модифицирующей группы при переходе от 3-аминопропила к 3-(2-имидазолин-1-ил)-пропила сопровождается понижением диффузионной проницаемости в 2 раза и более (Таблица 34). Однако при увеличении концентрации модифицирующих групп на поверхности оксида кремния до 10 мольн.% происходит увеличение диффузионной проницаемости. Причем если в случае модификации гидрофобными группами это отличие не столь существенно, то при внедрении частиц с протоноакцепторными группами наблюдается резкое увеличение диффузионной проницаемости и взаимной диффузии. Протонная проводимость при этом меняется не столь существенно (Рисунок 49). Причиной этого может быть формирование в таких образцах сквозных пор или каверн, через которые скорость диффузии анионов очень высокая. В процессе формирования мембран методом отливки при высокой концентрации прекурсоров они могут образовывать ассоциаты. Гидролиз прекурсоров сопровождается существенным уменьшением объема, а уже сформированная полимерная перфторированная матрица сохраняет структуру. Также можно полагать, что из-за высокой концентрации модифицирующих групп в мембране образуются участки с высоким внутренним напряжением, которые могут перерасти в микротрещины. Наличие каверн практически не влияет на проводимость мембран, однако перенос анионов по ним происходит с высокой скоростью, что и приводит к значительному росту диффузионной проницаемости и коэффициента взаимной диффузии.

Таблица 34 - Диффузионная проницаемость (P , $\text{см}^2/\text{с}$) растворов NaCl и HCl и коэффициенты взаимной диффузии H^+/Na^+ (D , $\text{см}^2/\text{с}$) для гибридных мембран МФ-4СК, содержащих гидратированный оксид кремния с протоноакцепторными группами на поверхности

Диффундирующий раствор Допант	0.1 М NaCl / H_2O	0.1М HCl / H_2O	0.1 М HCl / 0.1 М NaCl
-	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$5.5 \cdot 10^{-7}$	$6.34 \cdot 10^{-6}$
3 мас.% SiO_2	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	$1.02 \cdot 10^{-5}$
3 мас.% SiO_2 +5 мольн.% 3-аминопропил	$8.8 \cdot 10^{-8}$	$4.7 \cdot 10^{-7}$	$8.97 \cdot 10^{-6}$
3 мас.% SiO_2 +10 мольн.% 3-аминопропил	$4.5 \cdot 10^{-7}$	$2.79 \cdot 10^{-6}$	$5.15 \cdot 10^{-5}$
3 мас.% SiO_2 +5 мольн.% 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил	$4.6 \cdot 10^{-8}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$6.62 \cdot 10^{-6}$
3 мас.% SiO_2 +10 мольн.% 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил	$2.9 \cdot 10^{-7}$	$1.28 \cdot 10^{-6}$	$5.15 \cdot 10^{-5}$
3 мас.% SiO_2 +5 мольн.% ПФД	$8.6 \cdot 10^{-8}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$4.8 \cdot 10^{-6}$
3 мас.% SiO_2 +10 мольн.% ПФД	$9.2 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$

Введение в матрицу ПФСП мембран наночастиц гидратированных оксидов с функционализированной поверхностью позволяет варьировать их влагосодержание и транспортные свойства за счет изменения объема внутрипорового пространства и распределения ионов внутри пор. Несмотря на снижение влагосодержания удается достичь увеличение протонной проводимости и роста селективности переноса катионов.

4.3. Гибридные мембраны, содержащие ГПК и их кислые соли

ГПК и их кислые соли обладают высокой кислотностью и собственной протонной проводимостью. Можно ожидать, что внедрение таких допантов в матрицу ПФСП мембран будет приводить к увеличению их проводимости как при высокой, так и при низкой влажности. С другой стороны, увеличение концентрации протонов в порах мембраны должно способствовать снижению скорости переноса анионов и неполярных молекул. Таким образом, гибридные ПФСП мембраны с ГПК и их кислыми солями являются перспективными материалами для использования в качестве электролитов ТЭ. Преимуществом кислых солей ГПК является легкость синтеза частиц небольшого размера. Это позволяет получать гибридные мембраны с небольшими частицами наиболее удобным с технологической точки зрения методом отливки из раствора полимера. В зависимости от типа ГПК и аниона меняются размер частиц, количество кислых протонов и проводимость. На примере мембран Nafion и МФ-4СК изучено влияние модификации ГПК и их кислыми солями методом *in situ* и отливки. Изучено влияние количества допанта и его состава на влагосодержание и транспортные свойства мембран. Также получены образцы с неравномерным распределением кислых солей ГПК по толщине, обладающие асимметрией ионного переноса. Дополнительно изучены свойства кислых солей ГПК в зависимости от катиона и атомов, входящих в состав аниона.

4.3.1. Исследование кислых солей ГПК

Кислые соли ГПК образованы матрицей на основе средних солей, пустоты в плотной упаковке которой хорошо подходят для крупных катионов щелочных металлов. Это обеспечивает их низкую растворимость. При этом на поверхности частиц катионы могут легко обмениваться на протоны, что обеспечивает высокую проводимость данных соединений. В зависимости от состава аниона и типа катиона свойств солей могут меняться. Поэтому были получены кислые соли ГПК следующих составов: $Rb_xH_{3-x}PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, $Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, $Cs_xH_{4-x}SiMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$. Образцы являются кристаллическими и имеют кубическую сингонию (пространственная группа $I23$) (Рисунок 51). При переходе от рубидия к цезию, а также при переходе от вольфрама к молибдену при уменьшении радиусов уменьшается параметр элементарной ячейки и наблюдается сдвиг рефлексов в область больших углов (Таблица 35).

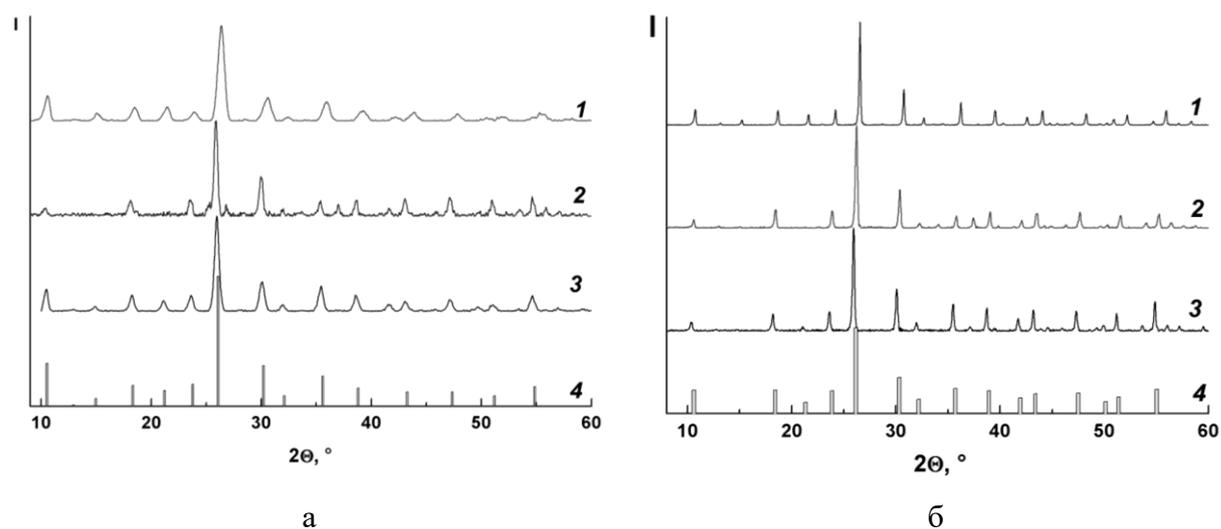
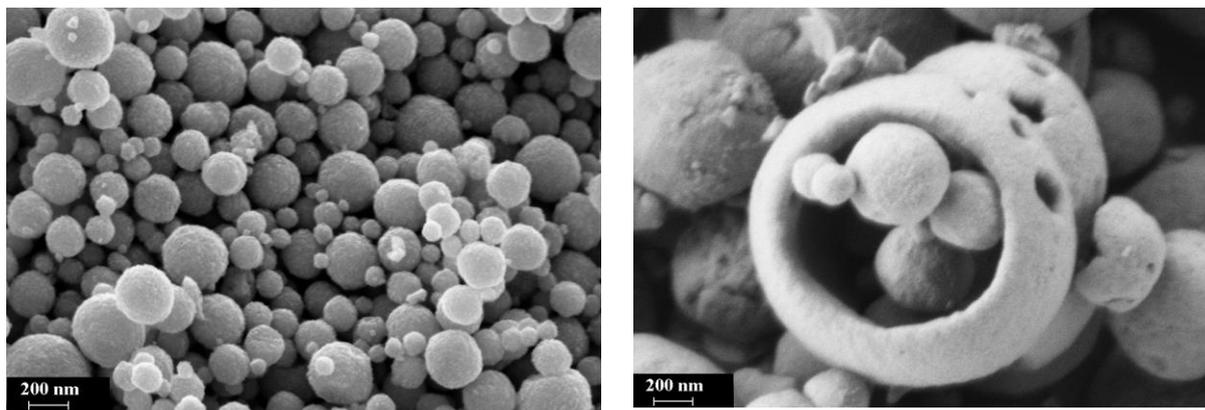


Рисунок 51 – Рентгенограммы кислых солей фосфорно-вольфрамовой и фосфорно-молибденовой ГПК (а): $\text{Rb}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (1) $\text{Cs}_{2.3}\text{H}_{0.7}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2), $\text{Cs}_{2.4}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (3) и штрих-диаграмма $\text{Cs}_{1.7}\text{H}_{1.3}\text{PW}_{12}\text{O}_{30}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ карта 51-0417 (4) и кремний-вольфрамовой и кремней-молибденовой ГПК (б): $\text{Rb}_{2.3}\text{H}_{1.7}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (1), $\text{Cs}_{3.3}\text{H}_{0.7}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2), $\text{Cs}_{2.7}\text{H}_{1.3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (3) и штрих-диаграмма $\text{Cs}_3\text{HSiW}_{12}\text{O}_{30}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, карта 51-0416 (4)

По данным СЭМ полученные образцы представляют собой достаточно крупные частицы сферической формы, размер которых варьируется от нескольких сотен нм до 2 мкм, а минимальные получены для кислых солей $\text{Rb}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{Cs}_{2.3}\text{H}_{0.7}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Рисунок 52). В то же время эти частицы являются сростками из более мелких частиц, размер которых варьируется от 10 до 60 нм. Это хорошо согласуется с размером кристаллов, рассчитанным по ОКР, который варьируется в пределах 12-60 нм (Таблица 35).

Таблица 35 – Значения параметров элементарной ячейки (Å) и размер кристаллов по ОКР (нм) кислых солей ГПК, полученные из рентгенограмм

Состав	a, Å	Размер кристаллов по ОКР, нм
$\text{Rb}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	11.63±0.03	12
$\text{Cs}_{2.4}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	11.835±0.008	17
$\text{Cs}_{2.3}\text{H}_{0.7}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	11.81±0.01	23
$\text{Rb}_{2.3}\text{H}_{1.7}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	11.768±0.04	63
$\text{Cs}_{2.7}\text{H}_{1.3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	11.777±0.003	40
$\text{Cs}_{3.3}\text{H}_{0.7}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	11.763±0.008	36



а

б

Рисунок 52 - СЭМ микрофотографии кислых солей ГПК: $\text{Cs}_{2.4}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (а) и $\text{Rb}_{2.3}\text{H}_{1.7}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (б)

На СЭМ микрофотографиях солей $\text{Rb}_{2.3}\text{H}_{1.7}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{Cs}_{2.7}\text{H}_{1.3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ присутствует большое количество полых частиц (Рисунок 52б). О том, что частицы являются полыми, можно судить и по разнице насыпной и рентгеновской плотности образцов. Насыпная плотность кислых солей ГПК варьируется в пределах 0.8-2.1 г/см³ и составляет 19-45% от рентгеновской плотности. При медленном добавлении раствора, содержащего ионы щелочного металла, в процессе осаждения средних солей ГПК на границе происходит быстрое образование внешней «корки» с последующим образованием слоя продукта реакции за счет диффузии реагента в капле от центра к поверхности. Удельная площадь поверхности кислых солей ГПК практически не отличается в зависимости от состава и для всех образцов находится в пределах 100-135 м²/г¹. Небольшая разница связана с тем, что за счет срастания большая доля поверхности частиц малого размера не участвует в процессе сорбции.

С увеличением ионного радиуса катиона щелочного металла уменьшается растворимость средних солей ГПК и при образовании осадка раствор более пересыщен [293]. В таких условиях формирование зародышей происходит быстрее, чем рост частиц. С этой точки зрения размер частиц цезий содержащих солей ГПК должен быть меньше, чем рубидий содержащих. Однако размер кристаллов по ОКР соли $\text{Rb}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ оказался на 30% меньше, чем соли $\text{Cs}_{2.4}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Таблица 35). В данном случае различие обусловлено составом растворов, используемых при осаждении. При использовании раствора RbNO_3 при осаждении было меньшее значение pH, чем при использовании раствора Cs_2CO_3 . В таких условиях наблюдается обратимая диссоциация гетерополианиона [293], что может приводить к перекристаллизации и росту размера кристаллитов.

По данным ТГА кислые соли ГПК сорбируют 4.5-5.5 молекул воды на формульную единицу. Наибольшая потеря массы происходит при температуре <100°C за счет удаления

с поверхности сорбированной воды (Рисунок 53), после этого сохраняется H_3O^+ вплоть до 400°C .

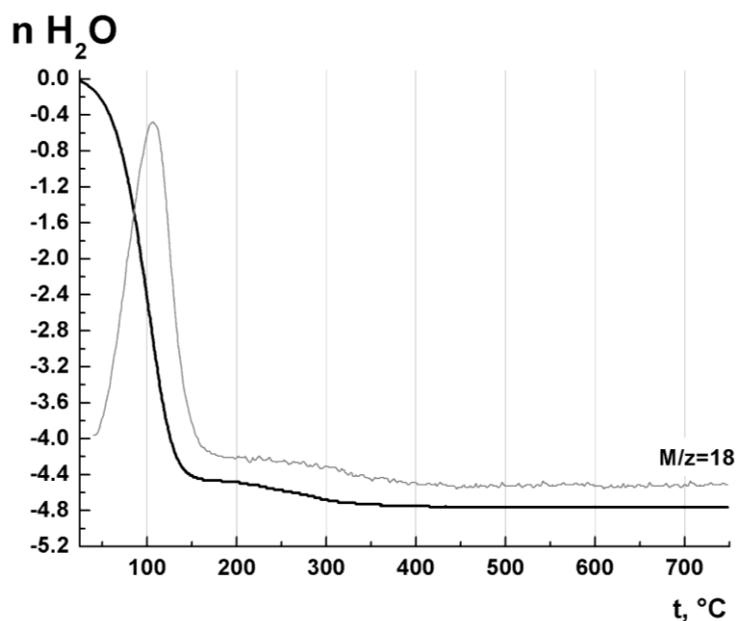


Рисунок 53 - Зависимости потери воды и интенсивности газового потока с массовым числом $M/z=18$ для образца $\text{Cs}_{2.4}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$

Температурная зависимость ионной проводимости кислых солей ГПК имеет перегиб при температуре $t \sim 0^\circ\text{C}$ (Рисунок 54), который можно отнести к кристаллизации сорбированной воды и снижению ее подвижности. Поскольку температура перехода близка к температуре замерзания жидкой воды, вода в солях является слабосвязанной. При температурах $t < 0^\circ\text{C}$ энергия активации ионной проводимости кислых солей ГПК практически не зависит от их состава и для всех образцов составляет около $150 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, хотя значения проводимости сохраняются достаточно высокими (до $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $t = -20^\circ\text{C}$). Энергия активации ионной проводимости в области положительных температур значительно ниже и изменяется от $E_a = 25 \pm 1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $\text{Rb}_{2.3}\text{H}_{1.7}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ до $E_a = 12.9 \pm 0.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $\text{Cs}_{2.7}\text{H}_{1.3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

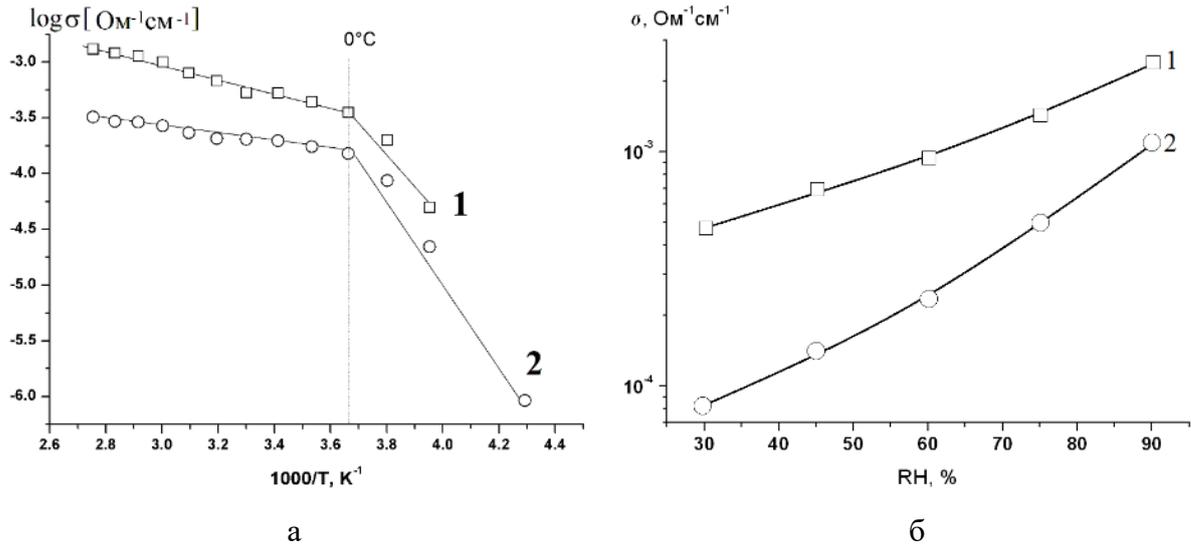


Рисунок 54 - Зависимости ионной проводимости от температуры при RH=30% (а) и от относительной влажности при $t=30^\circ\text{C}$ (б) для $\text{Rb}_{2,3}\text{H}_{1,7}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (1) и $\text{Cs}_{3,3}\text{H}_{0,7}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2)

В отличие от ГПК, ионная проводимость их кислых солей меньше зависит от изменения влажности (Рисунок 54б, Таблица 36). При высокой влажности степень гидратации солей ГПК выше и в материале формируется непрерывная сетка водородных связей, способствующая росту скорости переноса протонов. Значения ионной проводимости при переходе от RH=90% к RH=30% соли $\text{Rb}_{2,3}\text{H}_{1,7}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ уменьшаются в 5 раз, а соли $\text{Rb}_{1,5}\text{H}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ – в 12 раз.

Таблица 36 – Ионная проводимость (σ , Ом⁻¹·см⁻¹) кислых солей ГПК при 30°C и RH=30 и 90%

Образец	RH=30%	RH=90%
$\text{Rb}_{1,5}\text{H}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cs}_{2,4}\text{H}_{0,6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cs}_{2,3}\text{H}_{0,7}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$
$\text{Rb}_{2,3}\text{H}_{1,7}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cs}_{2,7}\text{H}_{1,3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cs}_{3,3}\text{H}_{0,7}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	$7.2 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$

На примере нерастворимой кислой соли таллия фосфорно-вольфрамовой ГПК с применением метода ЯМР на ядрах водорода и таллия было установлено, что процесс ионного переноса в нерастворимых кислых солях ГПК происходит за счет высокой подвижности ионов $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ на поверхности частиц, а не за счет транспорта однозарядных

катионов [294]. С этой точки зрения с увеличением степени замещения ионов щелочных металлов на протон возрастает их проводимость (Таблица 36). Вместе с тем, размер частиц кислых солей ГПК и кристаллов по ОКР также должен влиять на степень замещения ионов щелочных металлов и ионную проводимость образцов. Существенная корреляция между размером кристаллов по ОКР и количеством кислых протонов наблюдается для солей на основе фосфорно-вольфрамовой и фосфорно-молибденовой ГПК.

Исследование ионной проводимости нерастворимых кислых солей Rb^+ и Cs^+ различных ГПК в зависимости от влажности и температуры показало, что максимальные значения проводимости достигаются для образцов с высокой степенью замещения протонов (в частности, $\sigma=5.3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для $Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ при 30°C и $RH=30\%$). Методики получения кислых солей ГПК приводят к формированию достаточно мелких частиц, что позволяет использовать их в качестве допантов для создания гибридных материалов на основе ПФСП мембран. Преимуществом кислых солей ГПК по сравнению с соответствующими ГПК является увеличение стабильности и менее выраженная зависимость ионного транспорта от влажности, что делает использование их в качестве допантов для ПФСП мембран более предпочтительным.

4.3.2. Гибридные материалы на основе ПФСП, содержащие гидратированный оксид кремния, ГПК и их кислые соли, полученные методом *in situ*

Ввиду высокой растворимости ГПК существует риск их вымывания из мембран. В качестве способов стабилизации ГПК можно рассматривать их совместное введение с оксидом кремния, либо формирование в мембране наночастиц нерастворимых солей ГПК, поверхность которых после обработки в кислотах содержит большое число легкодиссоциирующих протонов, обеспечивающих высокую проводимость.

4.3.2.1. Гибридные мембраны $\text{Nafion 117} + \text{SiO}_2 + \text{M}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (M=H, K, Rb, Cs)

Методом *in situ* на основе мембраны Nafion 117 (Aldrich, толщина 180 мкм, ЭМ 1100) получены гибридные материалы, содержащие гидратированный оксид кремния и фосфорно-вольфрамовую ГПК или ее кислые соли $\text{M}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (M=K, Rb, Cs). Получено и сопоставлено 5 образцов гибридных мембран следующих составов: Nafion 117+SiO₂, Nafion 117+SiO₂+H₃PW₁₂O₄₀, Nafion 117+SiO₂+K_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, Nafion 117+SiO₂+Rb_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, Nafion 117+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀. Эффективность модификации мембран подтверждена с помощью метода РСМА. По данным элементного анализа образец Nafion 117+SiO₂ содержит 1 мас.% оксида кремния, а образцы, модифицированные ГПК или ее кислыми солями – 2.9 мас.% допанта (из которых 1 мас.% - SiO₂). По данным ПЭМ гибридные мембраны содержат частицы размером 3-7 нм.

ИОЕ гибридных мембран выше (0.95-0.97 мг-экв/г), чем исходной Nafion 117 (0.95 мг-экв/г) за счет участия протонов на поверхности допанта в процессах ионного обмена. Введение допантов приводит к увеличению влагосодержания мембран по сравнению с исходной Nafion 117 (Таблица 37). Введение фосфорно-вольфрамовой ГПК и ее кислых солей приводит к некоторому снижению влагосодержания мембран по сравнению с Nafion 117+SiO₂.

Таблица 37 - Влагосодержание гибридных мембран Nafion 117+SiO₂+M_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (M=H, K, Rb, Cs), полученных методом in situ. Образцы были предварительно выдержаны при RH=95%

Образец	Влагосодержание, %
Nafion 117	19.5
Nafion 117+SiO ₂	22.6
Nafion 117+SiO ₂ +H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	20.2
Nafion 117+SiO ₂ +K _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀	21.4
Nafion 117+SiO ₂ +Rb _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀	22.4
Nafion 117+SiO ₂ +Cs _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀	21.1

Введение кислых солей ГПК приводит к снижению проводимости по сравнению с мембраной Nafion 117+SiO₂ при высокой влажности (Рисунок 55а). Наиболее низкая проводимость среди трёхкомпонентных мембран достигнута для образца Nafion 117+SiO₂+Rb_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, а максимальная проводимость – для Nafion 117+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (0.119 Ом⁻¹см⁻¹ в контакте с водой при 90°C). При введении допантов энергия активации протонной проводимости, измеренная в контакте с водой, не меняется по сравнению с исходной мембраной Nafion 117 (9.1±0.3 кДж/моль для Nafion 117+SiO₂+Rb_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ и Nafion 117+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀) или увеличивается (до 11.5±0.5 кДж/моль для Nafion+SiO₂ и Nafion+SiO₂+K_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀). Проводимость мембран Nafion 117+SiO₂+H₃PW₁₂O₄₀ в контакте с водой не измеряли из-за вымывания допанта из мембраны. Снижение проводимости в контакте с водой для трехкомпонентных мембран по сравнению с двухкомпонентными Nafion 117+SiO₂ является результатом нескольких факторов. ГПК и ее соли находятся на поверхности частиц SiO₂, поэтому в трехкомпонентных гибридных мембранах размер частиц больше. Из-за ограниченной эластичности стенок пор мембраны между поверхностью допанта и стенкой поры образуется участок, ограничивающий ионный транспорт. С другой стороны, результатом одновременного присутствия протонов и катионов щелочных металлов в мембране является снижение скорости ионного переноса (полищелочной эффект).

Величина ионной проводимости кислых солей фосфорно-вольфрамовой ГПК увеличивается с ростом ионного радиуса щелочного металла (см. раздел 4.3.1), поэтому более низкая проводимость, измеренная в контакте с водой, мембраны Nafion 117+SiO₂+Rb_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, по сравнению с Nafion 117+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ неожиданна. При получении гибридных мембран методом in situ размер частиц солей ГПК определяется количеством предварительно сорбированной кислоты и не должен значимо

зависеть от катиона. Можно полагать, что из-за большей растворимости калиевая соль может частично вымываться из матрицы мембран и размер частицы в таком случае будет меньше, чем в соли рубидия и цезия.

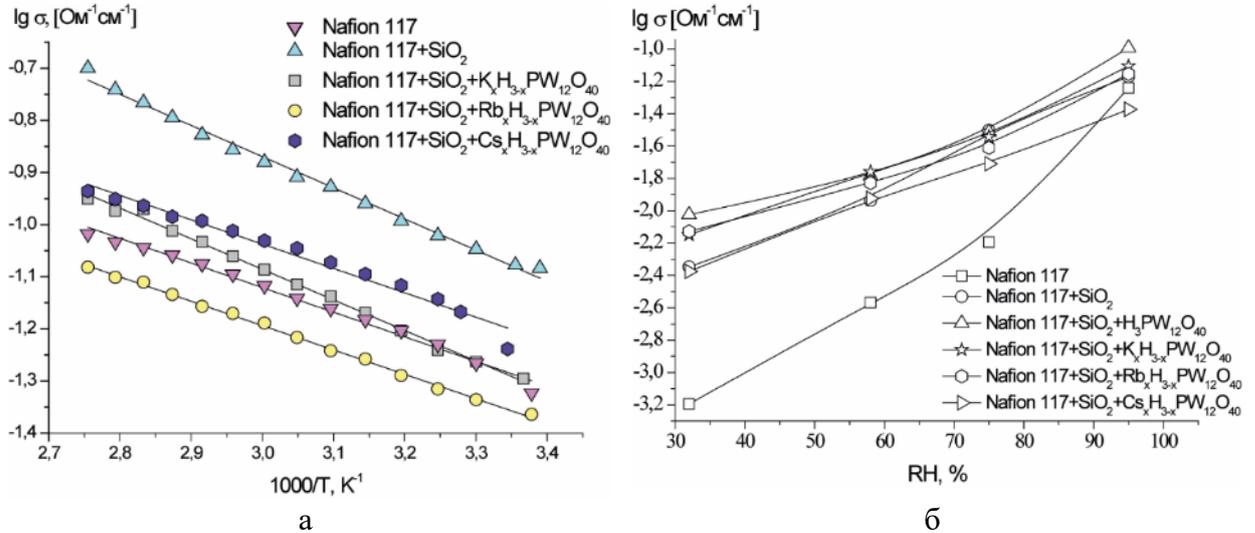


Рисунок 55 – Протонная проводимость гибридных мембран

Nafion 117+SiO₂+M_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (M=H, K, Rb, Cs), полученных методом *in situ*, в зависимости от обратной температура в контакте с водой (а) и от относительной влажности при 25°C

Модификация приводит к значимому увеличению протонной проводимости при низкой влажности (Рисунок 55б). Гибридный эффект возрастает с понижением влажности. При $\text{RH}=32\%$ наиболее высокая проводимость получена для мембраны Nafion 117+SiO₂+H₃PW₁₂O₄₀ ($9.45 \cdot 10^{-3} \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ее значение более чем на порядок выше, чем проводимость исходной Nafion 117 в аналогичных условиях ($6.38 \cdot 10^{-4} \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$). При переводе фосфорно-вольфрамовой ГПК в нерастворимую солевую форму проводимость снижается на 20-25% для солей калия и рубидия и на 55% для солей цезия. Рост протонной проводимости при низкой влажности для гибридных мембран связан с участием атомов кислорода на поверхности допантов в протонном переносе. Введение ГПК или их солей приводит к дополнительному росту протонной проводимости при низкой влажности из-за увеличения концентрации кислых протонов, участвующих в процессе ионного переноса. Возникновение стерических препятствий при увеличении ионного радиуса от калия к цезию приводит к небольшому снижению проводимости.

Введение кислых солей фосфорно-вольфрамовой ГПК в мембраны Nafion 117+SiO₂ приводит к уменьшению диффузионной проницаемости (Таблица 38). При внедрении гидратированного оксида кремния с нейтральной поверхностью увеличивается объем свободного пространства внутри пор, в котором может происходить перенос анионов. В

трёхкомпонентных мембранах Nafion 117+SiO₂+M_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (M=K, Rb, Cs) на поверхности допанта появляется дебаевский слой, протоны в котором направлены на встречу дебаевскому слою вблизи стенок пор мембраны. Он ограничивает перенос анионов, что приводит к снижению диффузионной проницаемости. При переходе от калия к цезию с ростом ионного радиуса наблюдается снижение диффузионной проницаемости в 1.5 раза и коэффициентов взаимной диффузии H⁺/Na⁺ в 3.5 раза. Как и в случае протонной проводимости увеличение размера катионов уменьшает пространство для диффузии аниона из-за стерических препятствий.

Таблица 38 – Диффузионная проницаемость 0.1М HCl и коэффициенты взаимной диффузии H⁺/Na⁺ (P, см²/с) гибридных мембран Nafion 117+SiO₂+M_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (M= K, Rb, Cs), полученных методом *in situ*.

Контактирующий раствор Образец	0.1М HCl / H ₂ O	0.1М HCl / 0.1М NaCl
Nafion 117	5.50·10 ⁻⁷	1.33·10 ⁻⁵
Nafion 117+SiO ₂	5.60·10 ⁻⁷	1.43·10 ⁻⁵
Nafion 117+SiO ₂ +K _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀	4.81·10 ⁻⁷	1.04·10 ⁻⁵
Nafion 117+SiO ₂ +Rb _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀	4.38·10 ⁻⁷	1.05·10 ⁻⁵
Nafion 117+SiO ₂ +Cs _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀	3.20·10 ⁻⁷	3.98·10 ⁻⁶

4.3.2.2. Гибридная мембрана Nafion 212+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, полученная методом *in situ*

Для снижения сопротивления МЭБ целесообразно использовать тонкие мембраны. Для тестирования в МЭБ методом *in situ* были получены гибридные материалы на основе мембраны Nafion 212 (толщина в сухом состоянии 50 мкм), содержащие 1.0 мас.% оксида кремния и 1.9 мас.% кислой цезиевой соли фосфорно-вольфрамовой ГПК. Выбор допанта был обусловлен двумя причинами. Во-первых, для обеспечения хороших характеристик МЭБ без дополнительного увлажнения вводимые наночастицы должны иметь высокую проводимость при низкой влажности. Во-вторых, они не должны вымываться. Наименьшей растворимостью среди ГПК и ее кислых солей обладает соль цезия, поэтому для тестирования в МЭБ исследовали образцы, содержащие в качестве допанта SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀. Согласно ПЭМ микрофотографиям размер внедренных частиц не превышает 8 нм и в среднем составляет 2-5 нм, что хорошо согласуется с размером пор немодифицированных мембран в гидратированном состоянии, который составляет около 5 нм (Рисунок 56).

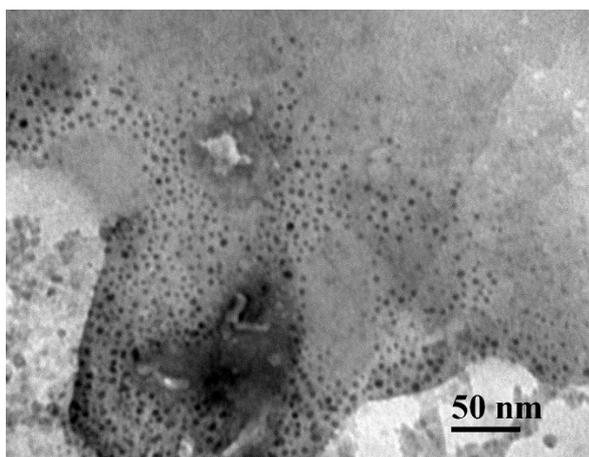


Рисунок 56 - ПЭМ микрофотография гибридной мембраны Nafion 212+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, полученной методом in situ

Модификация мембраны Nafion 212 приводит к увеличению протонной проводимости во всем диапазоне влажности. Увеличение проводимости при введении оксида кремния и кислой цезиевой соли фосфорно-вольфрамовой ГПК связано с увеличением концентрации кислых протонов в мембране, выступающих в качестве носителей заряда. Одновременно гидрофильность частиц допантов и повышение концентрации протонов в мембране приводит к повышению ее влагосодержания. Различие проводимостей исследуемых мембран растет с понижением влажности. Так при RH=32% проводимость мембраны Nafion+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ составляет $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и почти на 2 порядка выше, чем исходной Nafion 212.

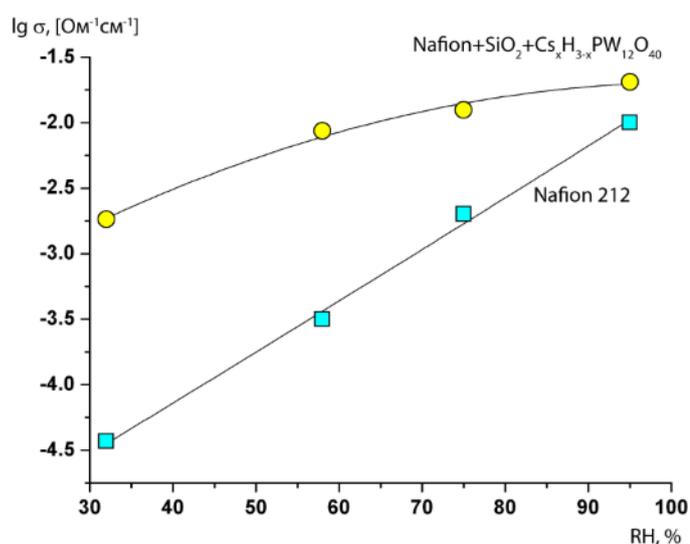


Рисунок 57 - Зависимость протонной проводимости (при 25°C) от относительной влажности для мембран Nafion 212 и Nafion+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, полученной методом in situ

4.3.3. Гибридные мембраны Nafion, содержащие кислые соли ГПК

$M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, $M_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ ($M=Rb, Cs$), полученные методом отливки

Исследовано влияние количества кислых солей ГПК на свойства мембран Nafion, полученных методом отливки из раствора полимера (5 мас.% раствор в смеси низших алифатических спиртов, ЭМ 1100, Sigma Aldrich) содержащего расчетное количество допанта. Раствор полимера, содержащий различные навески допанта, помещали в УЗ ванну на 1 час для гомогенизации. После этого из полученных смесей отливали мембраны.

РФА спектр гибридных мембран представляет собой комбинацию спектра немодифицированной мембраны Nafion и кислой соли ГПК (Рисунок 58). По данным ОКР размер частиц $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ в мембране в два раза меньше (31 нм), чем в порошке. При получении мембран при УЗ обработке возможно разложение агломератов и даже кристаллов. Поскольку с уменьшением размера частиц солей ГПК увеличивается степень замещения катионов щелочных металлов на протоны, можно ожидать, что в гибридных мембранах количество протонов в солях ГПК больше, чем в порошке. На микрофотографиях, полученных с помощью ПЭМ, средний размер частиц $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ в матрице мембраны составляет около 10 нм и не зависит от концентрации допанта, однако встречаются и более крупные частицы размером до 20 нм (Рисунок 59). Уменьшение размера частиц $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ при формировании мембран связано как с предварительной УЗ обработкой, так и с предотвращением агломерации наночастиц за счет снижения сил поверхностного натяжения в растворе Nafion.

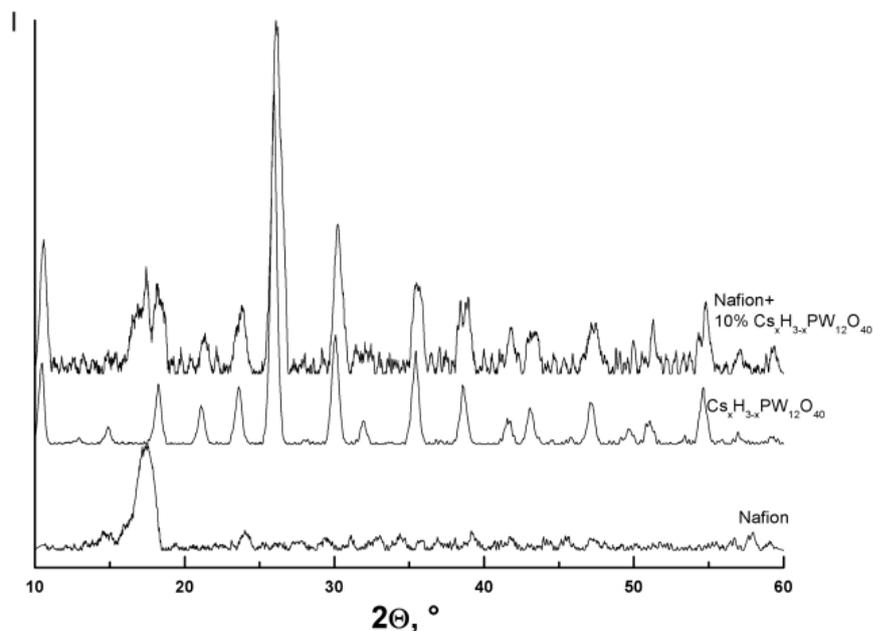


Рисунок 58 – РФА спектры мембран Nafion, Nafion+10 мас.% $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ и порошка



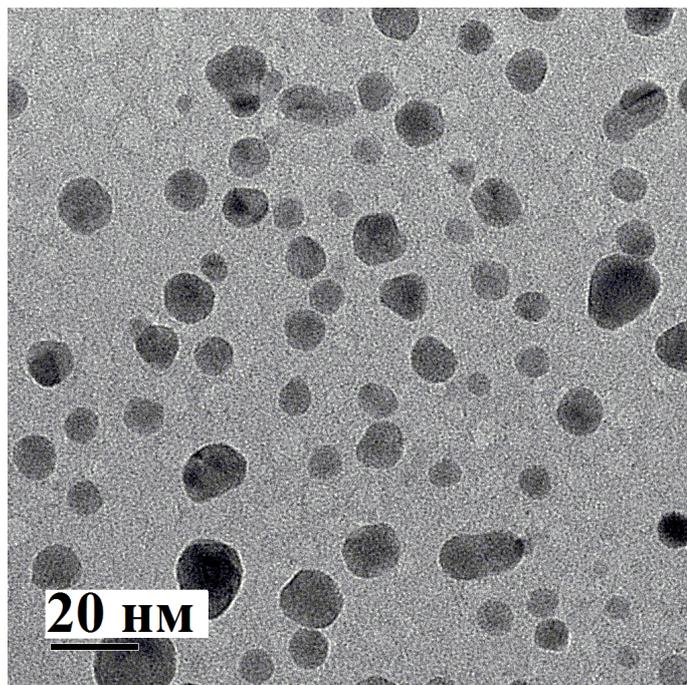


Рисунок 59 – ПЭМ микрофотография мембраны Nafion+3 мас.% $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$

Состав допанта не влияет на влагосодержание мембран: для исходной мембраны Nafion и для всех образцов, содержащих 3 мас.% соли ГПК оно составляет 20% и уменьшается до 17% при введении 7 мас.% допанта (значения влагосодержания, полученные при RH=95%).

Зависимость протонной проводимости от количества кислой соли ГПК в мембране проходит через максимум при 3-5 мас.%, а при содержании 7 и более мас.% проводимость гибридных мембран снижается и для образца, допированного $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, становится ниже, чем немодифицированной Nafion (Рисунок 60). При модификации мембраны кислыми солями ГПК увеличивается количество кислых протонов, являющихся носителями заряда, что приводит к увеличению проводимости. Однако если бы проводимость определялась только концентрацией протонов, то ее зависимость от количества допанта была бы линейной. Экстремальная зависимость проводимости при 100%-ной относительной влажности от состава хорошо согласуется с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембраны. В ходе формирования мембран из раствора полимера, содержащего соли ГПК, гидрофильные функциональные сульфогруппы локализуются вблизи их поверхности. В результате, частица оказывается внутри гидрофильной поры, вызывая как увеличение ее размера, так и размера соединяющих пор каналов. Это приводит к повышению проводимости при низких концентрациях допанта. Однако при высокой его концентрации возможность беспрепятственной деформации

системы пор и каналов оказывается ограниченной, что приводит к снижению проводимости.

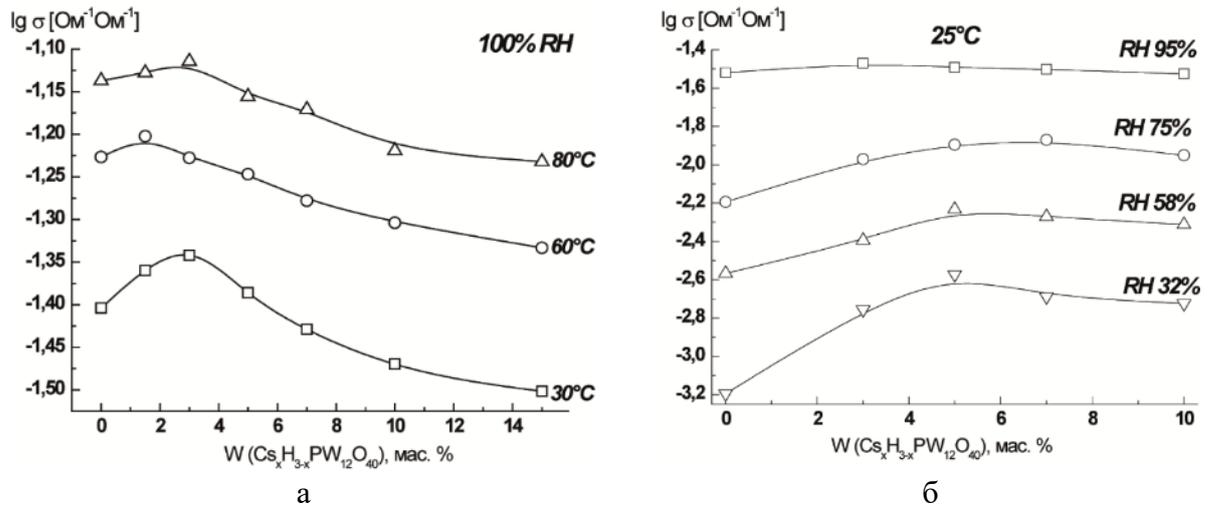


Рисунок 60 - Зависимость протонной проводимости от содержания $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ в мембранах Nafion, полученных методом отливки из раствора, содержащего готовые наночастицы допанта: в контакте с водой (а) и при различной влажности при $t=25^\circ\text{C}$ (б)

Более высокая проводимость мембран получена при их модификации солями кремний-вольфрамовой ГПК (Таблица 39). Максимальной проводимостью обладают мембраны, содержащие $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Ее значение в 1.7 раз выше, чем проводимость исходной мембраны Nafion из-за большего количества кислых протонов. Столь существенный рост проводимости объясняется высокой степенью замещения катионов Cs^+ на протоны из-за маленького размера частиц.

Таблица 39 – Протонная проводимость (σ , $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$) мембран Nafion, содержащих 3 мас.% кислых солей ГПК. Приведены значения, полученные в контакте с водой при 40°C

Допант	$\sigma \cdot 10^3$, $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$
-	39.5
$\text{Rb}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	48.5
$\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	45.5
$\text{Rb}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	61.6
$\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	68.9

Протонная проводимость гибридных мембран при низкой влажности существенно выше, чем исходной Nafion, причем, чем ниже влажность окружающей среды, тем больше разница (Рисунок 60б). Зависимость проводимости от количества допанта так же как и при высокой влажности проходит через максимум при 3-5 мас.%. При модификации мембран

наночастицами $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ максимальная проводимость при низкой влажности достигается при 5 мас.% и ее величина составляет $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $RH=32\%$ и $t=25^\circ\text{C}$. Это значение более чем в три раза выше, чем проводимость немодифицированной мембраны Nafion. При низкой влажности частицы кислых солей ГПК участвуют в процессе переноса как за счет увеличения концентрации кислых протонов в мембране, так и за счет атомов кислорода, которые выступают в качестве центров переноса, число которых в мембране падает с уменьшением влагосодержания. Поэтому гибридный эффект гораздо сильнее проявляется при низкой влажности. Можно отметить также, что в отличие от 100%-ной RH проводимость мембран с высоким содержанием $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ выше, чем немодифицированной Nafion (Рисунок 60).

Отливка мембран Nafion с наночастицами кислых солей ГПК приводит к снижению их диффузионной проницаемости (Рисунок 61, Таблица 40). Внедрение наночастиц $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ в матрицу мембран Nafion приводит к постепенному снижению диффузионной проницаемости раствора HCl с ростом концентрации допанта (Рисунок 61). Диффузионная проницаемость 0.1M HCl раствора через мембрану Nafion+7 мас.% $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ($0.89 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) в 5.5 раз ниже, чем через Nafion ($4.9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$). Снижение диффузионной проницаемости в гибридных мембранах с кислыми солями ГПК связано как с уменьшением объема электронейтрального раствора, через который диффундируют анионы, так и образованием дебаевского слоя вблизи поверхности допанта за счет диссоциации кислых протонов. Анионы исключаются из этой области, что приводит к снижению скорости их переноса в гибридных мембранах и уменьшению диффузионной проницаемости электролитов. При получении мембран методом отливки в присутствии готовых частиц, их размер существенно выше, чем размер пор немодифицированной мембраны, поэтому в мембранах с небольшой концентрацией допантов частицы располагаются не в каждой поре и транспорт анионов происходит по незанятым порам. Это приводит к тому, что в случае некоторых допантов ($Rb_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ и $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$) отличие диффузионной проницаемости от исходной мембраны Nafion невелико (Таблица 40). Однако при увеличении концентрации соли ГПК в мембране до 7 мас.% при формировании пленки возможно образование каверн, через которые происходит быстрый транспорт анионов. Это приводит к непредсказуемому изменению диффузионной проницаемости с ростом количества допанта. В случае мембран Nafion+7мас.% $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ наблюдается рост диффузионной проницаемости по сравнению с исходной Nafion.

Поскольку проводимость гибридных мембран Nafion, содержащих 1.5-5 мас.%, превышает проводимость исходной мембраны Nafion (Рисунок 60а, Таблица 39), можно

заключить, что селективность переноса катионов в гибридных мембранах, содержащих кислые соли ГПК, выше.

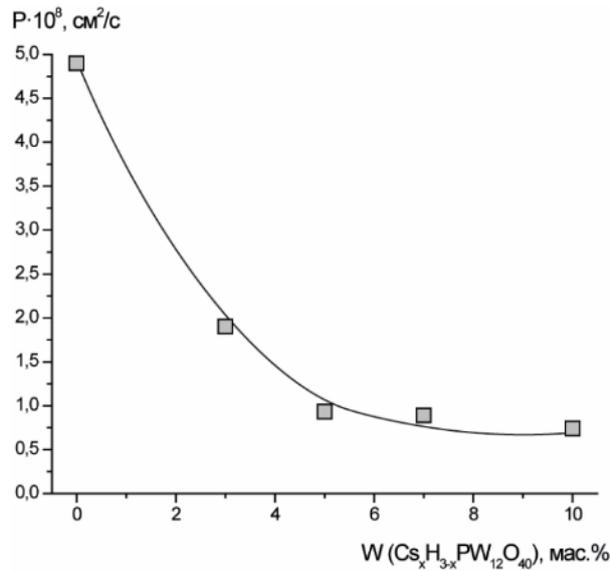


Рисунок 61 - Диффузионная проницаемость (P , $\text{см}^2/\text{с}$) 0.1 М раствора HCl через мембраны Nafion, полученные методом отливки из раствора, содержащего готовые наночастицы $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Таблица 40 - Диффузионная проницаемость ($P \cdot 10^7$ $\text{см}^2/\text{сек}$) 0.1 М раствора HCl в воду через мембраны Nafion, содержащие кислые соли ГПК различного состава

Допант	$P \cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{сек}$	
	3 мас.%	7 мас.%
-	4.9	
$\text{Rb}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	4.1	4.1
$\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1.9	0.89
$\text{Rb}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	3.6	4.0
$\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	4.3	7.7

Изучены механические свойства гибридных мембран, содержащих 3 мас.% кислых солей ГПК. Образцы были предварительно выдержаны при RH=95 и 32% (Таблица 41). Уменьшение влагосодержания мембран приводит к снижению эластичности мембран. Например, для образца Nafion, деформация на разрыве меняется от 80-120% при RH=95% до 20-70% при RH=30% для Nafion), Изменение прочности менее значимо (от 12.3 ± 0.5 до 10.1 ± 1.6 МПа при уменьшении влажности от RH=95% к RH=30% для мембраны Nafion). Механические свойства гибридных мембран практически не меняются по сравнению с исходной Nafion. Наиболее значимое отличие получено для образцов

Nafion+3мас.% $Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ (увеличивается модуль Юнга) и Nafion+3мас.% $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (уменьшается предел вынужденной эластичности при RH=32%). При внедрении небольшого количества допанта он не оказывает негативного влияния полимерную матрицу и механические свойства не ухудшаются.

Таблица 41 - Модуль Юнга и предел вынужденной эластичности мембран Nafion, содержащих 3 мас.% кислых солей ГПК, полученных методом отливки. Образцы были выдержаны при RH=95 и 32%

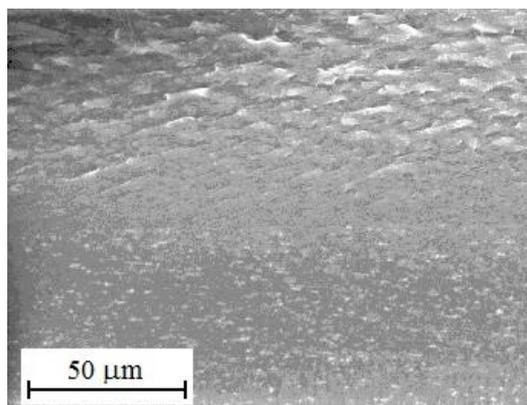
Допант	Модуль Юнга, МПа	Предел вынужденной эластичности, МПа
RH=95%		
-	192±11	8.0±0.9
$Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	210±12	8.7±0.2
$Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	198±6	8.3±0.5
$Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	247±17	8.5±0.7
RH=30%		
-	267±16	7.4±0.2
$Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	265±23	6.8±0.4
$Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	267±19	7.8±0.9
$Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	277±14	7.5±0.8

4.3.4. Мембраны с асимметрией ионного переноса, полученные методом послойной отливки

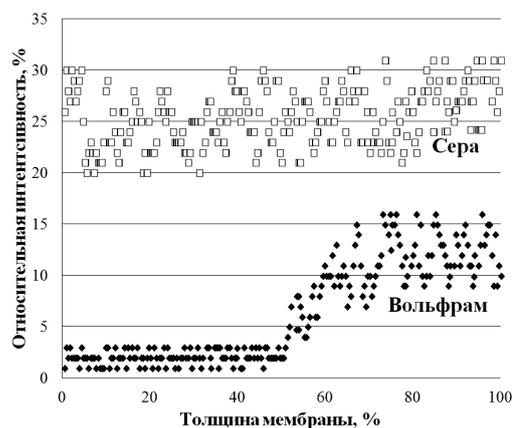
Распределение воды в ПФСП мембране в режиме работы ТЭ неоднородно. Вода переносится вместе с протонами в сторону катода. Со стороны катода в результате взаимодействия водорода и кислорода образуется вода. Избыточное количество воды приводит к затоплению катализатора и снижению мощности ТЭ. Дополнительное увлажнение мембраны необходимо только со стороны анода. Таким образом, вопрос контроля водного баланса в ТЭ является важной задачей. С этой точки зрения интересным представляется использование мембран с градиентным распределением допанта по толщине. Такие мембраны могут обладать асимметрией и их свойства будут меняться в зависимости от ориентации модифицированного слоя. Формирование двухслойных материалов путем модификации приповерхностных слоев ПФСП мембран наночастицами полианилина, гидратированных оксидов кремния и циркония приводит к появлению асимметрии вследствие пространственной неоднородности распределения заряда в порах [283; 295; 296]. С этой точки зрения, можно ожидать, что в мембранах с градиентным распределением кислых солей ГПК, имеющих кислые протоны, будет наблюдаться асимметрия ионного переноса, а также различия в характеристиках МЭБ на их основе в зависимости от ориентации модифицированного слоя к катоду. Варьирование толщины слоя и количества вводимого допанта будет влиять на асимметрию свойств.

Для формирования гибридных материалов, обладающих анизотропией ионного переноса, методом послойной отливки формировали мембраны с градиентным распределением допанта по толщине. В качестве ПФСП полимера использовали водно-спиртовой раствор Nafion (ЭМ 1100), в качестве допантов - кислые соли $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, $Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ и $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$. Для получения таких мембран расчетное количество раствора полимера (5 мас.% раствор Nafion в смеси низших алифатических спиртов, Sigma Aldrich) выливали на чашку Петри и сушили при комнатной температуре 24 часа. На поверхность полученной пленки выливали смесь, содержащую раствор полимера и допант (из расчета 3 мас.% от количества ПФСП), которую предварительно гомогенизировали путем длительного перемешивания на магнитной мешалке на высокой скорости (1400 об./мин). Затем пленки сушили в обычном режиме. Были получены образцы с толщиной модифицированного слоя от 20 до 65% от толщины всей пленки.

СЭМ и РСМА подтверждают формирования двухслойных мембран с градиентным распределением допанта по толщине (Рисунок 62). Частицы допанта отсутствуют в немодифицированной части гибридной мембраны.



а



б

Рисунок 62 - СЭМ микрофотография скола гибридной мембраны Nafion, содержащей 3 мас.% $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ в модифицированном слое (50% от всей толщины, находится снизу), (а) и распределение содержания атомов S и W по толщине образца (б)

Влагосодержание гибридных мембран при высокой влажности не отличается от исходной Nafion, однако при RH=32% модифицированные образцы содержат около 5% воды, в то время как немодифицированная Nafion лишь 3.3%.

Протонная проводимость гибридных мембран выше, чем исходной Nafion (Рисунок 63). При толщине модифицированного слоя 20 %, она превышает проводимость исходной Nafion в 2.5-2.7 раз и практически не зависит от состава соли (Рисунок 63а). Максимальная проводимость получена для образца, содержащего соль $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$. Зависимость протонной проводимости от толщины модифицированного слоя имеет максимум при 35% (Рисунок 63б). При увеличении толщины слоя на начальном этапе наблюдается рост проводимости из-за увеличения концентрации носителей заряда за счет наночастиц допанта. При увеличении толщины модифицированного слоя >35% возможно формирование тупиковых пор на границе двух слоев, что приводит к снижению протонной проводимости. Если толщина первого из наносимых слоев (немодифицированного) меньше, он лучше высыхает и менее склонен к набуханию при контакте со вторым слоем. Это приводит к тому, что связанность пор на границах двух слоев в мембранах с большой толщиной модифицированного слоя невелика, что увеличивает сопротивление мембран и приводит к снижению проводимости.

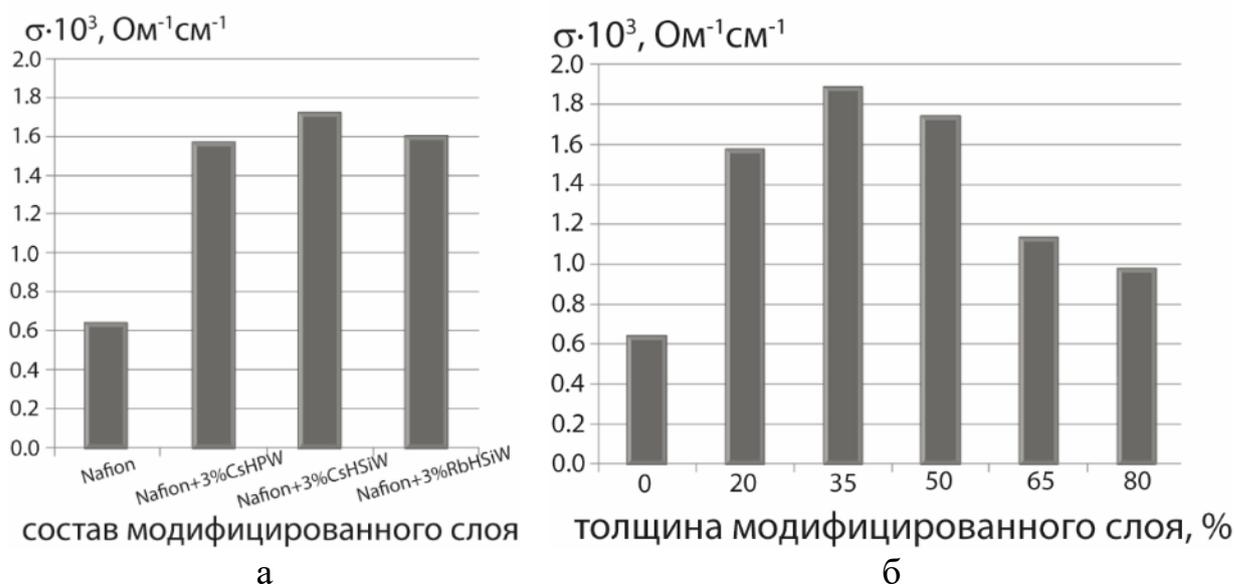


Рисунок 63 - Протонная проводимость гибридных мембран Nafion с градиентным

распределением кислых солей ГПК: (а) в зависимости от состава (толщина модифицированного слоя – 20%, содержание допанта в нем – 3 мас.%) и (б) от толщины модифицированного слоя, содержащего 3 мас.% $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Приведены значения при $\text{RH}=30\%$ и $t=25^\circ\text{C}$. CsHPW – $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, CsHSiW – $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, RbHSiW – $\text{Rb}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

Диффузионная проницаемость модифицированных образцов понижается по сравнению с исходной Nafion (Таблица 42,

Таблица 43) в результате внедрения кислых солей ГПК. Полученные образцы обладают асимметрией диффузионной проницаемости. Диффузионная проницаемость выше, когда раствор электролита диффундирует с немодифицированной стороны ($P_{\text{немод.}}$, модифицированная сторона обращена к воде), чем с модифицированной стороны ($P_{\text{мод.}}$, модифицированная сторона обращена к электролиту). Коэффициент асимметрии ($\chi=(P_{\text{немод.}}-P_{\text{мод.}})/P_{\text{мод.}} \cdot 100$) практически не меняется в зависимости от состава соли в модифицированном слое (Таблица 42). Рост общей концентрации допанта за счет увеличения толщины модифицированного слоя приводит к более выраженной асимметрии (

Таблица 43). Асимметрия ионного переноса в мембранах с неоднородным распределением допанта по толщине наблюдается из-за градиента концентрации анионов, который направлен он модифицированной стороны к немодифицированной. С модифицированной стороны допant с кислотными группами на поверхности при диссоциации дает отрицательно заряженные группы. Это приводит к формированию второго дебаевского слоя с тем же зарядом на частицах внутри пор и сдерживает переход

анионов в мембрану, что приводит к снижению диффузионной проницаемости в этом направлении.

Таблица 42 - Диффузионная проницаемость ($P \cdot 10^7$ см²/сек) 0.1 М раствора HCl и коэффициенты асимметрии (χ , %) для мембран Nafion с анизотропным распределением допанта по толщине (толщина модифицированного слоя – 20%)

Состав модифицированного слоя	$P_{\text{немод}}$	$P_{\text{мод}}$	χ , %
Nafion	1.99±0.01		0
Nafion + 3% $C_{S_x}H_{3-x}PW_{12}O_{40}$	1.32±0.02	1.06±0.01	19±2
Nafion + 3% $C_{S_x}H_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	1.71±0.02	1.22±0.02	18±2
Nafion + 3% $Rb_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	1.28±0.02	1.13±0.01	14±3

Таблица 43 - Диффузионная проницаемость ($P \cdot 10^7$ см²/сек) 0.1 М раствора HCl и коэффициенты асимметрии (χ , %) для мембран Nafion с разной толщиной модифицированного слоя и 3 мас.% содержания $C_{S_x}H_{3-x}PW_{12}O_{40}$ в нем

Толщина модифицированного слоя, %	$P_{\text{немод}}$	$P_{\text{мод}}$	χ , %
0 (Nafion)	1.99±0.01		0
20	1.32±0.01	1.06±0.01	19±2
50	1.47±0.01	1.24±0.02	16±2
65	1.98±0.03	1.43±0.02	28±3

Показано, что формирование гибридных мембран с градиентным распределением по толщине кислых солей ГПК методом послойной отливки приводит к снижению диффузионной проницаемости по сравнению с немодифицированной мембраной и возникновению асимметрии диффузионной проницаемости от 15 до 30 %, которая имеет тенденцию к возрастанию с ростом толщины модифицированного слоя. При этом протонная проводимость таким мембран выше, чем исходной Nafion. В разделе 5.1.5 будет описано использование подобных материалов в качестве электролита в МЭБ.

4.4. Гибридные мембраны, модифицированные углеродными нанотрубками с функционализированной поверхностью

Актуальным направлением модификации ПФСП мембран является внедрение в их матрицу гидрофобных УНТ [207; 297]. Использование такого допанта должно способствовать улучшению механических свойств мембран, однако их протонная проводимость зачастую понижается. Ввиду своей природы наиболее вероятно, что УНТ локализуются в гидрофобной перфторированной матрице. Развитием подхода, основанного на использовании в качестве допанта для ПФСП мембран наночастиц с функционализированной поверхностью, может являться внедрение УНТ, содержащих гидрофильные фрагменты различной природы, например, с кислотными карбоксильными или сульфогруппами или протоноакцепторными группами. Присутствие на поверхности УНТ гидрофильных групп при формировании гибридных мембран будет влиять на организацию пор и каналов. Вероятна локализация УНТ с функционализированной поверхностью внутри пор мембраны и их участие в ионном транспорте. В качестве допантов будут рассмотрены многостенные УНТ, как модифицированные группами $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$.

4.4.1. УНТ с функционализированной поверхностью

Изучены свойства УНТ после очистки, а также после функционализации сульфогруппами (УНТ- SO_3H) и аминогруппами (УНТ- NH_2). Данные ИК спектроскопии подтверждают эффективность модификации поверхности УНТ. В спектрах всех образцов присутствуют полосы поглощения в области валентных колебаний О-Н ($3700\text{--}3500\text{ см}^{-1}$), интенсивность и ширина которых возрастают при сульфировании и карбоксилировании УНТ из-за увеличения числа молекул воды в образцах в результате гидратации кислотных центров. Слабоинтенсивная полоса поглощения при 1364 см^{-1} , присутствующая в спектре очищенных УНТ, соответствует колебаниям О-Н карбоксильной группы. Таким образом, можно заключить, что в образце УНТ присутствует небольшое количество гидроксильных и карбоксильных групп, появляющихся в результате обработки УНТ раствором азотной кислоты в ходе их предподготовки. В спектре УНТ- SO_3H появляются новые полосы поглощения, соответствующие колебаниям $-\text{SO}_3\text{H}$ группы (986 и 1178 см^{-1}). На ИК спектре карбоксилированных УНТ присутствуют сигналы карбонильной группы (1740 см^{-1}) и карбоксилат-аниона (1575 см^{-1}), свидетельствующие о появлении $-\text{COOH}$ групп на поверхности УНТ. При модификации УНТ протоноакцепторными группами присутствует

сигнал карбонильной группы и появляется полосы, соответствующие деформационным колебаниям первичных аминов (1585 см^{-1} , $900\text{--}800\text{ см}^{-1}$) и связи Si-O (1200 см^{-1}). По данным потенциометрического титрование даже исходные УНТ имеют небольшое количество кислотных групп. ИОЕ образцов УНТ составляет 0.014 мг-экв/г за счет появления карбоксильных групп в ходе предподготовки. ИОЕ образца УНТ-SO₃H она составила 0.27 мг-экв/г . В образце УНТ-NH₂ ИОЕ, определенная титрованием раствором соляной кислоты, составила 0.65 мг-экв/г .

В соответствии с данными ТГА, при нагреве несulfированного образца УНТ до 600°C в атмосфере аргона потеря массы незначительна и, вероятно, соответствует протеканию процессов дегидратации и разложения небольшого количества карбоксильных групп, присутствующих в образце, а также частичному окислению УНТ за счет присутствия следовых количеств кислорода в аргоне. При нагреве образцов УНТ с функционализированной поверхностью потеря массы происходит в несколько ступеней (Рисунок П 11). В образцах УНТ-SO₃H и УНТ-NH₂ на начальном этапе до $\sim 110^\circ\text{C}$ удаляется сорбированная вода ($M/z = 18$) и теряется около $\sim 2.8\%$ массы, что согласно данным масс-спектрометрии выделяющихся газов соответствует удалению сорбированной воды с поверхности образца. При нагревании образца УНТ-SO₃H в диапазоне температур от 125 до 250°C происходит выделение небольшого количества воды ($M/z=18$) и CO₂ ($M/z=44$) в результате разложения карбоксильных и карбоксилатных групп, а в диапазоне температур $220\text{--}310^\circ\text{C}$ происходит выделение SO₂ $M/z=64$, что соответствует разложению сульфогрупп (Рисунок П 11в). Разложение модифицирующего фрагмента в образце УНТ-NH₂ начинается при температуре выше 150°C и сопровождается разложением углеводородного фрагмента, содержащего аминогруппы ($M/z= 15, 26$ и 44 , Рисунок П 11г). При температурах выше 300°C во всех образцах наблюдается выделение небольшого количества CO₂ ($M/z=44$) в результате протекания процессов окисления УНТ за счет присутствия следовых количеств кислорода в аргоне. Таким образом, данные термического анализа подтверждают эффективность sulfирования УНТ. При 600°C процесс разложения не прекращается. Таким образом, функционализированные УНТ обладают достаточной термической устойчивостью для их использования в качестве допанта для ПФСП мембран, поскольку диапазон рабочих температур таких материалов ограничивается 120°C .

4.4.2. Гибридные ПФСП мембраны, модифицированные УНТ

По данным ПЭМ внешний диаметр УНТ, внедренных в матрицу мембраны, составляет 7-10 нм, однако встречаются и более крупные (Рисунок 64). Наиболее вероятно, что при диспергировании УНТ в ходе получения мембран при использовании УЗ обработки происходит дезинтеграция агрегатов, в результате чего их средний размер заметно понижается. Аналогичная тенденция по уменьшению размера УНТ после их УЗ обработки отмечалась в некоторых работах [203]. Кроме того, матрица мембраны изолирует УНТ друг от друга и препятствует их агломерации.

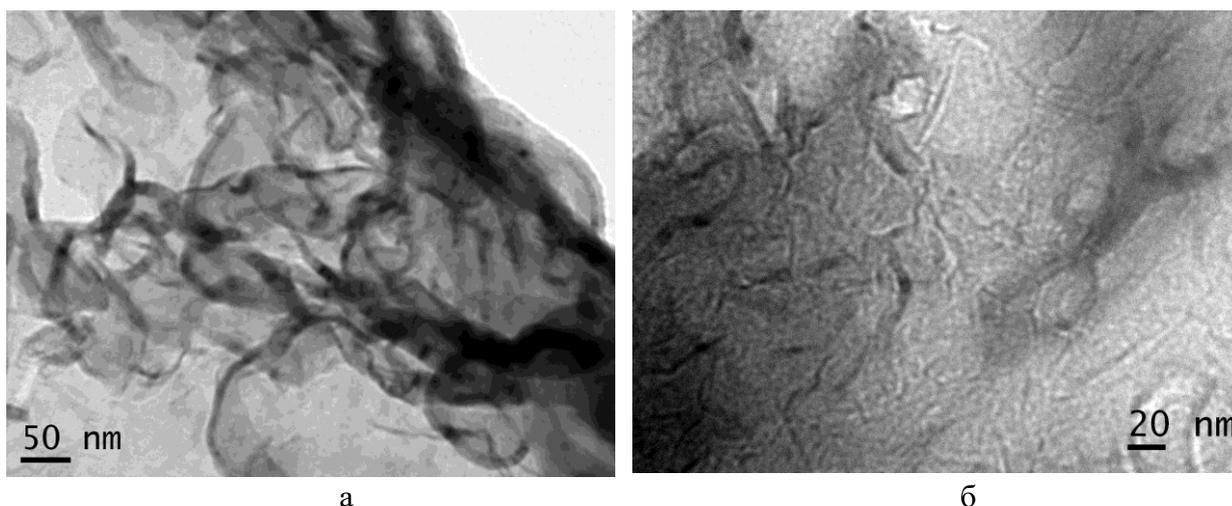


Рисунок 64 - ПЭМ микрофотографии мембран МФ-4СК-УНТ-3% (а) и МФ-4СК-УНТ-SO₃H-3% (б)

Модификация мембраны МФ-4СК наночастицами УНТ приводит к снижению ее ИОЕ, причем с ростом концентрации добавки величина ИОЕ продолжает снижаться (Таблица 44). В то же время ИОЕ мембраны МФ-4СК-УНТ-SO₃H-3% оказывается немного выше, чем МФ-4СК-УНТ-3%, за счет сульфогрупп, присутствующих на поверхности допанта. Снижение ИОЕ при модификации связано с уменьшением массовой доли ПФСП за счет добавления УНТ, обладающих меньшей ИОЕ. В результате модификации мембраны наночастицами УНТ-NH₂ наблюдаются наиболее низкие величины ИОЕ, что свидетельствует о взаимодействии amino-групп допанта и функциональных сульфогрупп мембраны, в результате которого часть протонов исключается из процесса ионного обмена. Модификация мембран УНТ, как функционализированными, так и нет, приводит к некоторому снижению влагосодержания с увеличением количества допанта (Таблица 44). Наиболее низкое влагосодержание получено для образца МФ-4СК-УНТ-NH₂-3%, что хорошо согласуется с низкими значениями ИОЕ таких мембран.

Таблица 44 - ИОЕ в пересчете на сухой образец и влагосодержание мембран (при RH=95%) МФ-4СК, содержащих УНТ

Образец	ИОЕ, мг-экв/г	Влагосодержание, %
МФ-4СК	0.75	13.6
МФ-4СК-УНТ-1%	0.75	12.7
МФ-4СК-УНТ-3%	0.71	12.7
МФ-4СК-УНТ-SO ₃ H-1%	0.75	13.4
МФ-4СК-УНТ-SO ₃ H-3%	0.73	13.0
МФ-4СК-УНТ-NH ₂ -1%	0.73	13.6
МФ-4СК-УНТ-NH ₂ -3%	0.68	11.2

Зависимость проводимости мембран МФ-4СК от содержания допанта проходит через максимум при 0.5-1.0 мас.% (Рисунок 65). Пренебрежимо низкие (менее 1%) значения электронной проводимости, измеренной на постоянном токе, свидетельствуют об отсутствии перколяции для переноса электрона в исследуемом диапазоне концентраций УНТ. При модификации небольшими количествами допантов всех типов наблюдается повышение протонной проводимости по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК. При введении >1 мас.% допантов проводимость снижается. Так проводимость мембраны МФ-4СК-УНТ-3 ниже, чем исходной МФ-4СК почти в 2 раза. Необходимо отметить, что эффект увеличения ионной проводимости на фоне снижения влагосодержания и ИОЕ мембран МФ-4СК-УНТ является не вполне тривиальным. Проводимость мембран в зависимости от типа допанта увеличивается в ряду УНТ<УНТ-NH₂<УНТ-SO₃H. В случае модификации мембраны сульфированными УНТ эффект повышения проводимости выражен гораздо более ярко и достигает максимума при содержании допанта, равном 1%. Проводимость МФ-4СК-УНТ-SO₃H более чем на 50% превышает проводимость исходной мембраны (0.060 и 0.039 Ом⁻¹см⁻¹ при 30°C и в контакте с водой).

При низкой относительной влажности (RH=32%) зависимость протонной проводимости от содержания допанта также проходит через максимум (Рисунок 66). В таких условиях эффект влияния УНТ на транспортные свойства мембраны МФ-4СК становится более существенным, однако вклад электронной проводимости по-прежнему остается пренебрежимо малым. Во всем диапазоне исследуемых концентраций значение проводимости мембран, содержащих УНТ-SO₃H, выше, чем мембран, содержащих УНТ, а проводимость мембран, содержащих УНТ-NH₂ наименьшая среди исследованных. При модификации мембраны МФ-4СК небольшим количеством УНТ (до 1-1.5 мас.%) наблюдается рост проводимости с увеличением количества допанта при низкой влажности.

Проводимость образца МФ-4СК-УНТ-SO₃H-1% в 2.4 раза выше, чем проводимость немодифицированной мембраны МФ-4СК в аналогичных условиях и достигает значения $5.45 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. При введении 3% допанта, как и при высокой влажности, происходит заметное падение проводимости, однако ее значения для гибридных мембран, содержащих как УНТ, так и УНТ-SO₃H остаются выше, чем исходной МФ-4СК, в отличие от образца, содержащего УНТ-NH₂.

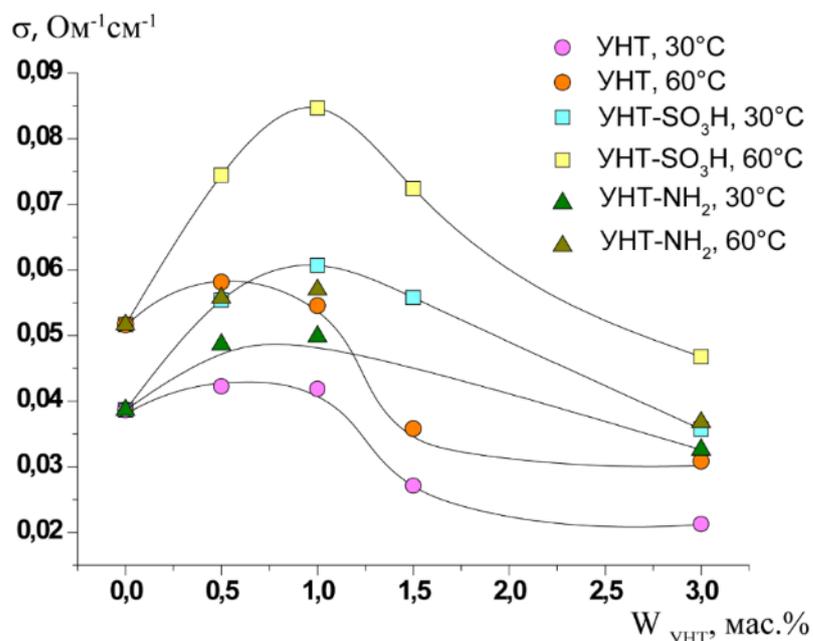


Рисунок 65 - Зависимость протонной проводимости от массовой доли УНТ при 30 и 60°C.

Измерения в контакте с водой

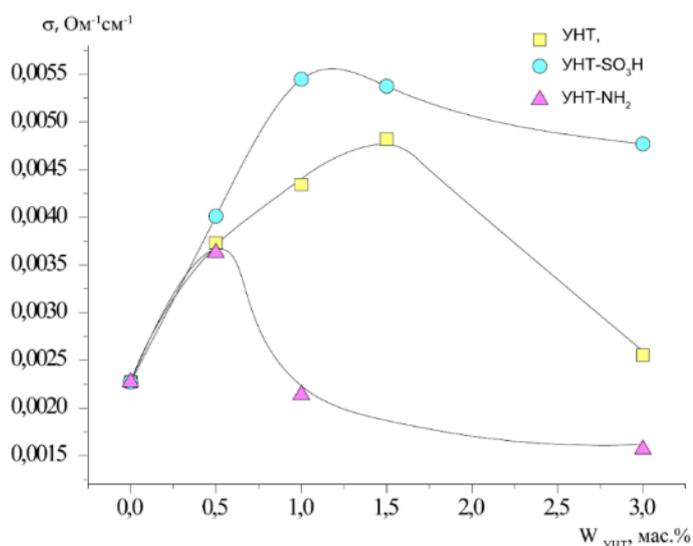


Рисунок 66 - Зависимость протонной проводимости от массовой доли допанта для мембран МФ-4СК, содержащих УНТ и УНТ с функционализированной поверхностью.

Измерения при 25°C и влажности RH=32%

При введении УНТ в матрицу мембраны МФ-4СК происходит снижение диффузионной проницаемости раствора HCl (Таблица 45). В случае модификации мембраны немодифицированными УНТ величина диффузионной проницаемости снижается с увеличением количества введенной добавки от 0 до 1 мас.%. Более низкие значения диффузионной проницаемости получены для мембран, содержащих УНТ-SO₃H. При модификации мембраны МФ-4СК УНТ-SO₃H зависимость диффузионной проницаемости от количества введенной добавки проходит через минимум при 1 мас.%. При введении УНТ-NH₂ зависимость диффузионной проницаемости от содержания добавки проходит через максимум при 0.5 мас.%.

Таблица 45 - Диффузионная проницаемость 0.1 М раствора HCl через гибридные мембраны МФ-4СК, содержащие УНТ

Массовая доля допанта, %	Диффузионная проницаемость, $P \cdot 10^7$, см ² /с		
	УНТ	УНТ-SO ₃ H	УНТ-NH ₂
0	4.9		
0.5	3.5	0.85	5.9
1.0	1.9	0.75	3.5
3.0	1.9	1.2	2.9

Поскольку при модификации мембран МФ-4СК небольшим количеством допанта наблюдается увеличение протонной проводимости мембран (Рисунок 65) и снижение диффузионной проницаемости (Таблица 45), можно заключить, что полученные гибридные мембраны обладают более высокой селективностью переноса катионов по сравнению с немодифицированной МФ-4СК.

Для понимания причин изменения свойств ПФСП мембран при их модификации УНТ принципиально важным вопросом является определение расположения допанта в матрице мембраны. Согласно принципу «подобное растворяется в подобном» следовало ожидать, что при введении в мембрану УНТ, они будут располагаться в гидрофобной перфторированной матрице. В этом случае увеличение проводимости может объясняться более быстрым переносом заряда на некоторых участках мембраны за счет вклада электронной проводимости самих УНТ. Однако ввиду того, что порог перколяции не достигается, суммарная электронная проводимость мембраны остается пренебрежимо малой. Вместе с тем не исключена вероятность того, что присутствие на поверхности УНТ небольшого количества карбоксильных групп может привести к локализации их отдельных

участков и в гидрофильной области мембраны. Подтверждением этого предположения является влияние присутствия УНТ в матрице мембраны МФ-4СК на диффузионную проницаемость. Ее понижение может быть связано только с влиянием добавки на формирование системы гидрофильных пор и каналов. В гибридных мембранах при условии локализации наночастиц в гидрофильной области часть электронеутрального раствора вытесняется внедряемой наночастицей. Таким образом, перенос аниона становится затруднённым, и диффузионная проницаемость снижается.

Дополнительный рост проводимости при введении УНТ-SO₃H как при высокой, так и при низкой влажности связан с увеличением концентрации носителей заряда (протонов), а также расширением каналов, соединяющих поры. Увеличение гидрофильности поверхности УНТ за счет присутствия -SO₃H групп обеспечивает более вероятную их локализацию в порах и участие протонов, присутствующих на поверхности УНТ, в процессе переноса. При этом вблизи поверхности УНТ-SO₃H формируется второй дебаевский слой, противоположно направленный образованному фиксированными функциональными сульфогруппами. За счет него дополнительно снижается концентрация анионов внутри пор, что приводит к еще большему понижению диффузионной проницаемости мембран.

При введении УНТ-NH₂ с высокой ИОЕ наиболее вероятна его локализация в гидрофильной области и несмотря на снижение количества носителей заряда в мембране при добавлении допанта, обладающего протоноакцепторными свойствами, проводимость увеличивается. Вместе с тем УНТ-NH₂ являются более объёмными, чем УНТ и УНТ-SO₃H, поэтому при их введении в матрицу мембраны дополнительный вклад в изменение свойств будет давать изменение объёма свободного раствора в поре. Именно поэтому с увеличением количества добавки наблюдается снижение диффузионной проницаемости.

Снижение проводимости при концентрации допантов >1 мас.%, вероятно, определяется тем, что в результате введения УНТ матрица мембраны становится более жесткой, осмотическое давление, создаваемое за счет диссоциации функциональных групп мембраны и сульфогрупп на поверхности в случае допирования УНТ-SO₃H, становится недостаточным для дальнейшего расширения пор, что приводит к понижению степени набухания при гидратации (влагосодержания) и частичному перекрытию каналов проводимости. Когда влагосодержание мембран становится низким, возможен перенос протона с участием сульфогрупп на поверхности модифицированных УНТ, что способствует дополнительному увеличению проводимости.

Модификация мембран МФ-4СК УНТ влияет на их механические свойства (Таблица 46). Для гибридных мембран величина прочности на разрыве меньше (от 8.8 до 15.1 МПа),

чем для исходной МФ-4СК в аналогичных условиях (около 16 МПа), причем наименьшие значения наблюдаются для образца с малым содержанием УНТ, а с ростом концентрации добавки величина прочности на разрыве возрастает. Причиной снижения прочности гибридных мембран может быть не вполне однородное распределение допанта в образце. В ионообменных мембранах поры и каналы играют роль дефектов в твердых телах, причем, чем больше их размер и количество, тем ниже прочность. Поэтому разрыв образца происходит в результате роста микротрещин, аналогами которых являются поры мембраны. Можно полагать, что уменьшение прочности мембран при введении УНТ является еще одним косвенным подтверждением их присутствия в гидрофильных порах, что увеличивает дефектность материала. Деформация на разрыве гибридных мембран в 2-3 раза меньше, чем немодифицированной мембраны МФ-4СК, причем, чем выше концентрация добавки, тем меньше способность мембраны к растяжению. Несмотря на уменьшение деформации и прочности на разрыве, величина предела вынужденной эластичности для гибридных мембран меняется слабо и даже имеет тенденцию к повышению при увеличении концентрации УНТ в мембране (Таблица 46). Величина модуля Юнга для гибридных мембран также повышается. При этом максимальное значение достигается для образцов МФ-4СК-УНТ-1 и МФ-4СК-УНТ-NH₂-3, и на 20% превышает таковое для исходной мембраны МФ-4СК в аналогичных условиях. Перечисленные факты свидетельствует об увеличении жесткости мембраны при введении УНТ.

Таблица 46 - Предел вынужденной эластичности и модуль Юнга мембран МФ-4СК, содержащих различное количество УНТ. Образцы были предварительно выдержаны при относительной влажности RH=32%

Образец	Предел вынужденной эластичности, МПа	Модуль Юнга, МПа
МФ-4СК	10.6±0.6	338±25
МФ-4СК-УНТ-0.5	10.0±0.3	376±15
МФ-4СК-УНТ-1	10.2±0.2	408±28
МФ-4СК-УНТ-1.5	11.4±0.6	371±35
МФ-4СК-УНТ-3	12.0±0.6	379±26
МФ-4СК-УНТ-NH ₂ -0.5	10.4±1.3	403±26
МФ-4СК-УНТ-NH ₂ -1	11.6±1.3	504±76
МФ-4СК-УНТ-NH ₂ -3	11.2±0.9	575±19

Наиболее вероятной причиной увеличения модуля Юнга при введении немодифицированных УНТ является «сшивка» полимерной матрицы УНТ, выполняющими роль своеобразной армирующей сетки. Нельзя исключить и роль расширения пор при введении в них наночастиц. Это приводит к увеличению осмотического давления, деформирующего поры, что фактически равносильно некоторому изначальному напряжению матрицы мембраны. Поэтому для ее дальнейшей деформации требуется приложить большие усилия.

Модификация ПФСП мембран методом отливки небольшими количествами УНТ (0.5-1.0 мас.%) приводит к повышению протонной проводимости при высокой и при низкой влажности наряду со снижением диффузионной проницаемости, что свидетельствует об улучшении селективности переноса катионов. Функционализация поверхности УНТ протонодорными и протоноакцепторными группами позволяет изменять морфологию мембран и их сорбционные и транспортные свойства. Гидрофильность поверхности допанта определяет его локализацию в гибридной мембране и ее свойства. Наиболее высокая протонная проводимость получена для гибридных мембран, содержащих УНТ с сульфированной поверхностью. Введение УНТ приводит к увеличению жесткости мембран МФ-4СК. На основании совокупности полученных экспериментальных данных сделано предположение о влиянии УНТ на формирование системы пор и каналов мембраны.

4.5. Заключение к главе 4

Проведено систематическое исследование влияния способа получения гибридных ПФСП мембран, количества и типа вводимых допантов, их морфологии и сорбционных свойств на влагосодержание, механические и транспортные свойства (Таблица 47). Изменение свойств гибридных мембран соотнесено с влиянием модификации на внутрипоровое пространство: размер пор и соединяющих их каналов, объем свободного раствора и распределение ко- и противоионов.

Гибридные материалы с равномерным распределением допанта и частицами несколько нанометров удается получить методом *in situ*. Размер вводимых частиц в этом случае составляет 3-7 нм и соответствует размеру пор ПФСП мембраны в гидратированном состоянии. Однако сформированные стенки пор мембраны ограничивают сорбцию большого объема прекурсора, поэтому внедрить большое количество допанта невозможно (не более 6 мас.%, а для некоторых допантов – до 3 мас.%). Кроме того, метод *in situ* не позволяет внедрить некоторые допанты, например, УНТ или оксиды с функционализированной поверхностью.

На основе ПФСП можно получить растворы и дисперсии в различных жидкостях, из которых можно получать мембраны методом отливки. Поэтому более технологичным представляется модификация мембран методом отливки. Однако при получении гибридных ПФСП мембран методом отливки в присутствии готовых наночастиц допанта существует проблема их агломерации, что приводит к снижению эффективности модификации и ухудшению механических свойств. Для достижения равномерности распределения неорганической фазы с частицами малого размера можно использовать предварительную УЗ обработку раствора полимера в присутствии допанта. Это эффективный способ, который в том числе позволяет повысить протонную проводимость, однако он требует тщательного подбора и контроля условий, поскольку УЗ обработка влияет на химический состав ПФСП и может приводить к взаимодействию с допантом. При продолжительном УЗ воздействии на раствор полимера понижается проводимость и селективность мембран. Важно отметить, что при модификации ПФСП мембран некоторыми типами допантов, в частности, УНТ, отливка мембран в присутствии готовых частиц является единственным возможным способом.

Эффективным способом модификации является отливка ПФСП мембран из растворов полимера в присутствии прекурсоров для получения допанта. В этом случае матрица мембран формируется при удалении растворителя, макромолекулы самоорганизуются с образованием пор, в которых находится гидрофильный прекурсор. Данный подход

позволяет внедрить допанты разнообразной природы, в том числе с функционализированной поверхностью, а также варьировать их концентрацию вплоть до 10 мас. %.

Таблица 47 – Обобщение исследований гибридных мембран с различными допантами

Допант	ПФСП	Способ получения пленки	Основные результаты	Раздел
MO ₂ (M=Ti, Si, Zr)	Nafion 212	In situ	SiO ₂ : увеличение влагосодержания, протонной проводимости и проницаемости водорода. ZrO ₂ : связывание части сульфогрупп, улучшение механической прочности. TiO ₂ : улучшение химической стабильности.	4.1.1 5.1.1 5.1.3
CeO ₂	МФ-4СК	In situ	Увеличение протонной проводимости на 0.5 порядка и снижение энергии ее активации	4.1.1
SiO ₂	МФ-4СК	Отливка в присутствии прекурсора	Увеличение влагосодержания, протонной проводимости, модуля Юнга и предела вынужденной эластичности при ~3 мас.% SiO ₂ . Предложена модель ограниченной эластичности стенок пор мембраны для объяснения изменения свойств при внедрении допантов	4.1.2.1
SiO ₂	Nafion	Отливка из раствора полимера после УЗ обработки в присутствии SiO ₂	Увеличение влагосодержания и протонной проводимости гибридных мембран при высокой и низкой влажности, снижение проницаемости водорода. Взаимодействие SiO ₂ с -SO ₃ H группами.	4.1.2.2
TiO ₂	Nafion	Отливка в присутствии прекурсора и готовых частиц	Зависимость проводимости от содержания TiO ₂ проходит через максимум при 1.5-3.0 мас.% допанта. При высокой влажности более высокая проводимость получена при внедрении оксида с более развитой поверхностью, а при низкой – оксидов с большей степенью гидратации	4.1.2.3
CeO ₂	МФ-4СК	Отливка в присутствии прекурсора	Увеличение протонной проводимости при высокой и низкой влажности, снижение диффузионной проницаемости	4.1.2.4
SiO ₂ с протоноакцепторными и гидрофобными группами	МФ-4СК	Отливка в присутствии прекурсора	Увеличение протонной проводимости и снижение диффузионной проницаемости. Исключение части -SO ₃ H групп из ионообменного процесса.	4.2.2

Допант	ПФСП	Способ получения пленки	Основные результаты	Раздел
SiO ₂ + M _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀ , (M= H ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺)	Nafion 117	In situ	Увеличение влагосодержания, протонной проводимости при высокой и низкой влажности, снижение диффузионной проницаемости	4.3.2.1
SiO ₂ + C _{Sx} H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀ ,	Nafion 212	In situ	Увеличение мощности МЭБ. Гибридный эффект увеличивается при уменьшении RH	4.3.2.2 5.1.4
M _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀ , M _x H _{4-x} SiW ₁₂ O ₄₀ (M= Rb ⁺ , Cs ⁺)	Nafion	Отливка в присутствии готовых частиц	Увеличение протонной проводимости при высокой и низкой влажности. Максимальная проводимость при 3-5 мас.% содержания допанта. Снижение диффузионной проницаемости при небольшой концентрации допанта	4.3.3
C _{Sx} H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀ , Rb _x H _{4-x} SiW ₁₂ O ₄₀ , C _{Sx} H _{4-x} SiW ₁₂ O ₄₀	Nafion	Послойная отливка с готовыми частицами с градиентным распределением по толщине	Увеличение протонной проводимости и снижение диффузионной проницаемости. Асимметрия диффузионной проницаемости 14-28%. Увеличение мощности ТЭ на основе гибридных мембран	4.3.4 5.1.5
УНТ, УНТ- SO ₃ H, УНТ-NH ₂	МФ-4СК, ЭМ 1100	Отливка с готовыми частицами, УЗ диспергирование	Увеличение протонной проводимости при 0.5-1.0 мас.%. Снижение диффузионной проницаемости. Увеличение жесткости.	4.5

Влагосодержание ПФСП мембран определяется связыванием воды функциональными сульфогруппами. Поскольку при модификации их количество не меняется (исключением является пример обработки растворов ПФСП с помощью УЗ), влагосодержание мембран не должно меняться. При внедрении небольшого количества допантов влагосодержание мембран в большинстве случаев возрастает по сравнению с немодифицированной ПФСП мембраной за счет дополнительной сорбции воды гидрофильной поверхностью вводимой частицы. При введении допанта он занимает часть внутрипорового объема, вытесняя при этом электронейтральный раствор. Поэтому размер пор в такой гибридной мембране больше, чем в исходной. Расширение пор сопровождается увеличением размера соединяющих их каналов, которые ограничивают ионную проводимость. Это является причиной роста проводимости и снижения энергии ее активации при высокой влажности для ПФСП мембран при их модификации. Противодействием этому процессу является упругое напряжение, которое возникает из-за расширения стенок пор. Его преодоление происходит за счет осмотического давления, создаваемого образующимися при диссоциации функциональных групп ионами. С увеличением размера частиц при достижении некоторого размера пор осмотического давления становится недостаточно, чтобы компенсировать рост упругих сил, влагосодержание понижается. Это также приводит к понижению проводимости за счет образования новых участков, лимитирующих скорость переноса катионов – между поверхностью допанта и стенкой поры мембран. Модель ограниченной эластичности стенок пор мембраны, основанная на влиянии допанта на размер пор и каналов мембран, также объясняет наличие экстремумов на зависимостях модуля упругости и динамического модуля упругости мембран от содержания допанта в них.

Сорбция дополнительного количества воды приводит также и к нежелательному эффекту – ускорению неселективного переноса. Перенос анионов и неполярных молекул через ПФСП мембраны происходит через электронейтральный раствор в центре пор. Фиксированные сульфогруппы локализованы вдоль стенок пор мембраны, и основная часть противоионов находится вблизи них, образуя дебаевский слой, в пределах которого происходит перенос основной части положительно заряженных ионов. Увеличение объема электронейтрального раствора при росте влагосодержания будет способствовать ускорению увеличению диффузионной проницаемости и газопроницаемости. Подавить нежелательный транспорт через мембраны можно за счет изменения распределения ионов в порах. Это возможно путем функционализации поверхности наночастиц или выбора допантов с особыми сорбционными свойствами. При внедрении частиц с протондонорными свойствами (например, кислые соли ГПК, УНТ с сульфированной

поверхностью) за счет диссоциации протонов функциональных групп допанта вблизи их поверхности образуется второй дебаевский слой, противоположно направленный слою, образованную фиксированными функциональными группами мембраны. Анионы и неполярные молекулы исключаются из этой области, что приводит к росту селективности переноса катионов и снижению газопроницаемости мембран. С другой стороны, придание поверхности допанта протоноакцепторных свойств (внедрение гидратированного оксида с основными свойствами (ZrO_2), допантов с амин-содержащими группами на поверхности) приводит к взаимодействию с сульфогруппами мембраны. Поверхность допанта стягивает стенки пор и также приводит к ограничению нежелательного переноса. Еще одним способом функционализации поверхности допанта является придание ей гидрофобных свойств. Интересно, что при такой модификации возможно увеличение влагосодержания и проводимости мембран. Это происходит из-за того, что допант полностью находится внутри пор и гидрофобные группы на поверхности частицы отталкиваются от функциональных сульфогрупп мембраны, локализованных на внутренней поверхности стенок пор. За счет этого происходит дополнительное расширение пор и каналов мембран, и рост их протонной проводимости несмотря на снижение влагосодержания. Гидрофобная поверхность допанта препятствует переносу анионов, поэтому диффузионная проницаемость таких материалов снижается.

Наиболее часто в ПФСП мембраны вводят сферические наночастицы, которые полностью локализованы в порах. При модификации допантами, имеющими протяженную структуру, важным вопросом является их локализация в гибридных мембранах и возможность влияния на внутриводное пространство. Гидрофобная природа УНТ и большая по сравнению с размером пор длина предполагает, что допант будет или полностью располагаться в гидрофобной области, или какие-либо участки будут располагаться в гидрофильной области. Возможность увеличения влагосодержания и диффузионной проницаемости мембран при модификации УНТ подтверждает присутствие допанта и в гидрофильной, и в гидрофобной области.

Важным вопросом при получении гибридных мембран на основе ПФСП является увеличение проводимости при низкой влажности. При небольшом влагосодержании механизм протонного переноса в таких мембранах меняется на прыжковый и определяется расстоянием между ближайшими атомами кислорода. С точки зрения возможности увеличения протонной подвижности введение допанта в таких условиях может иметь несколько значений. Во-первых, наночастица препятствует схлопыванию и исчезновению пор. Во-вторых, модификация гидрофильным допантом, способным сорбировать и удерживать на поверхности воду, позволяет повысить влагосодержание мембран даже при

низкой влажности. В-третьих, атомы кислорода на поверхности допанта могут участвовать в переносе протонов. Таким образом, для увеличения проводимости при низкой влажности необходимо использовать гидрофильные допанты с протондонорными группами на поверхности.

Таким образом, модификация ПФСП допантами различной природы позволяет варьировать влагосодержание, транспортные и механические свойства мембран. Показано, что изменение проводимости преимущественно определяется расширением пор и соединяющих их каналов. Скорость переноса анионов и неполярных молекул можно варьировать за счет перераспределения ионов в порах мембран за счет введения допантов с различными сорбционными свойствами поверхности.

ГЛАВА 5. О возможностях практического применения материалов на основе ПФСП с оптимизированными свойствами

Наиболее перспективные из полученных материалов были опробованы с точки зрения возможности их использования в различных устройствах: в качестве электролита в ТЭ и в качестве материала в потенциометрических сенсорах. Тестирование мембран в МЭБ проводили сотрудники отдела функциональных материалов для химических источников энергии ИПХФ РАН и лаборатории электрокатализа ИФХЭ РАН. Исследование материалов в ПД-сенсорах проводилось на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВО «ВГУ» под руководством д.х.н. Бобрешовой О.В. и д.х.н. Паршиной А.В. Обоснование выбора материалов и их получение проводилось соискателем самостоятельно или под его непосредственным руководством.

5.1. Испытание ПФСП мембран в режиме работы ТЭ

5.1.1. Исследование химической стабильности гибридных мембран в условиях работы ТЭ

Исследование причин и механизмов деградации ПФСП мембран очень важно с точки зрения практического использования для снижения себестоимости вырабатываемой энергии. Это связано с тем, что среди компонентов МЭБ ПФСП мембраны наряду с катализаторами имеют наибольшую стоимость, поэтому важным вопросом является увеличение их стабильности и срока службы МЭБ [298]. Работа ТЭ приводит к образованию пероксидных и гидроксильных радикалов за счет электрокаталитических процессов с участием водорода и кислорода, диффундирующих к противоположному электроду (кроссовер), в присутствии следов переходных металлов [299]:



Катионы M^{n+} образуются из-за коррозии катализатора или компонентов биполярных пластин. Формирующиеся радикалы атакуют наиболее уязвимые участки полимера: концевые группы макромолекул [-COOH группы на концах основной цепи макромолекул и концевые группы боковых цепей (C-S, -SO₃H группы)] и эфирные группы боковых цепей

[300]. Атака радикала HO^\bullet на концевые карбоксильные группы приводит к последовательному уменьшению количества CF_2 групп в основной цепи полимера [277]. Атака на C-S связи полимера в гидратированном состоянии приводит к отщеплению функциональных $-\text{SO}_3\text{H}$ групп и образованию на их месте $-\text{COOH}$ групп [301]. Карбоксильные группы в свою очередь могут вновь отщепляться с постепенным уменьшением длины основной цепи. Таким образом, химическая деградация мембран Nafion® приводит к уменьшению длины макромолекул, толщины пленок, а также к снижению количества функциональных групп и протонной проводимости.

Для оценки продолжительности жизни ПФСП мембран и МЭБ на их основе проводят исследования деградации как отдельных компонентов, так и МЭБ в целом. В первом случае изучают изменение параметров МЭБ *in situ* в ходе многочисленных циклов запуск-остановка, гидратация-дегидратация, нагрев-охлаждение в условиях работы ТЭ [265; 300]. Во втором случае *ex situ* изучают изменение химического состава и свойств мембран под воздействием температуры, химических реагентов и давления в условиях, приближенных к рабочим условиям ТЭ. Одним из широко используемых подходов, воспроизводящих процессы в МЭБ, является обработка пленок с помощью реагента Фентона для их ускоренной химической деградации [299]. О протекании процесса деградации судят по потере массы мембран или количеству вышедших из полимера ионов фтора.

При использовании гибридных мембран в качестве электролита важным вопросом является исследование влияния присутствия допантов в порах мембран на их химическую стабильность в ТЭ. В работе было исследовано влияние модификации мембран Nafion® 212 наночастицами гидратированных оксидов с различной кислотностью поверхности (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) на их химическую стабильность по отношению к реагенту Фентона. Свойства гибридных мембран описаны в разделе 4.1.1.

Для всех образцов после контакта с реагентом Фентона наблюдается тенденция к постепенной потере массы с увеличением времени обработки (Рисунок 67). Обработка мембран реагентом Фентона проводилась при 70°C . Активность паров воды при этом высока, а присутствие в системе кислорода делает деградацию полимера возможной даже в воде. С этой точки зрения полезно сравнивать полученные результаты деградации с мембраной Nafion H_2O , обработанной в деионизованной воде в аналогичных условиях, масса которой за время обработки понижается на 1.5%. После 240 часов обработки реагентом Фентона мембрана Nafion 212 теряет около 3.5% массы (Рисунок 67).

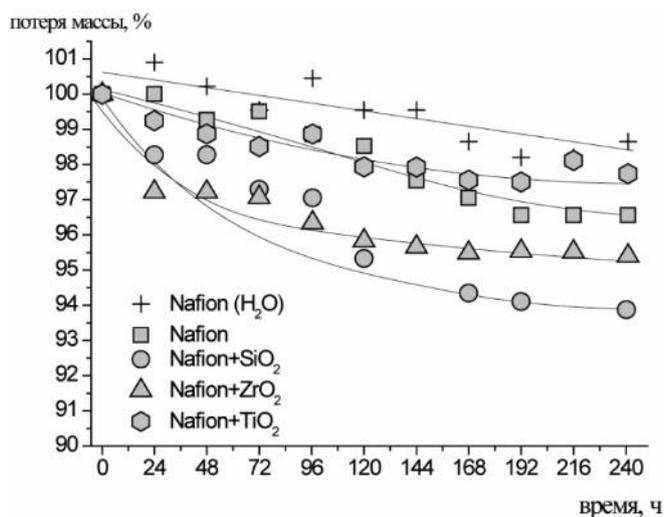


Рисунок 67 - Зависимость потери массы мембран в сухом состоянии от времени обработки реagenтом Фентона. Образец Nafion (H₂O) - мембрана Nafion 212, которую обрабатывали в тех же условиях, что и мембраны при исследовании деградации с той разницей, что вместо реagenта Фентона ее погружали в воду. Линии проведены соединением точек друг с другом

После 240 часов обработки степень деградации увеличивается в ряду: Nafion+TiO₂<Nafion<Nafion+ZrO₂<Nafion+SiO₂ (Рисунок 67). В случае мембраны Nafion+ZrO₂ уже после 24 часов обработки теряется 2.8% массы, а после 240 часов потеря массы достигает 4.5%. Наиболее существенная деградация наблюдается для мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния. После 240 часов обработки реagenтом Фентона потеря массы составила 5.8% для Nafion+SiO₂. В мембранах Nafion+SiO₂ полимерные перфторированные цепи в процессе модификации становятся более подвижными в присутствии спирта, а объем электронейтрального раствора выше, что облегчает их доступность для атаки радикалами и ускоряет химическую деградацию.

Стоит отметить, что определенную долю потери массы следует отнести к растворению самих оксидов при обработке реagenтом Фентона, имеющим кислую реакцию. Однако вклад этого эффекта, видимо, не является определяющим, так как потеря массы для мембраны, допированной оксидом титана, оказывается меньше, чем исходной Nafion (Рисунок 67). Для образца Nafion+TiO₂ изменение массы сопоставимо с образцом сравнения Nafion (H₂O), обработанным водой. Таким образом, введение наночастиц TiO₂ стабилизирует мембрану Nafion и предотвращает ее химическую деградацию в контакте с реagenтом Фентона, генерирующим пероксидные радикалы. Природа защитного эффекта сводится к захвату наночастицами оксида титана радикалов.

При обработке мембран реагентом Фентона происходит отрыв части функциональных групп, что приводит к уменьшению их ИОЕ на ~10% после 240 часов обработки. При этом влагосодержание и протонная проводимость мембран снижаются (Таблица 48). Для мембран Nafion+TiO₂ проводимость не меняется после обработки, в то время как для мембран Nafion 212 и Nafion+SiO₂ свойства существенно ухудшаются. Стоит отметить также, что проницаемость водорода через мембраны Nafion 212 после длительной обработки реагентом Фентона увеличилась на 10% (Таблица 48). В то же время деградация гибридных мембран Nafion+SiO₂ снижает их газопроницаемость до значений меньших, чем для исходной Nafion. Для образцов, допированных оксидами титана и циркония, она практически не меняется после такой обработки.

Таблица 48 - Влагосодержание (W (H₂O), %) при RH=95% $t=25^{\circ}\text{C}$ и протонная проводимость ($\sigma \cdot 10^3$, Ом⁻¹см⁻¹) в контакте с водой $t=25^{\circ}\text{C}$ и проницаемость водорода (P , см²/с) при 65°C и RH=95% для материалов на основе мембраны Nafion 212 до и после 240 часов обработки реагентом Фентона

Образец	W (H ₂ O), %		$\sigma \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ см ⁻¹		P, см ² /с (65°C и RH=95%)	
	До	После	До	После	До	После
Nafion	9.7	6.8	8.7	4.5	$(2.63 \pm 0.12) \cdot 10^{-7}$	$(2.94 \pm 0.04) \cdot 10^{-7}$
Nafion+SiO ₂	10.3	9.6	14.8	13.6	$(3.10 \pm 0.09) \cdot 10^{-7}$	$(2.82 \pm 0.08) \cdot 10^{-7}$
Nafion+ZrO ₂	7.3	6.9	3.0	2.8	$(7.28 \pm 0.04) \cdot 10^{-8}$	$(7.21 \pm 0.06) \cdot 10^{-7}$
Nafion+TiO ₂	9.5	8.6	7.6	7.7	$(1.98 \pm 0.16) \cdot 10^{-7}$	$(1.82 \pm 0.08) \cdot 10^{-7}$

Таким образом, степень деградации полученных материалов после обработки реагентом Фентона уменьшается в ряду: Nafion+SiO₂>Nafion+ZrO₂>Nafion>Nafion+TiO₂. Для мембран, содержащих гидратированный оксид титана, в результате такой обработки не наблюдается ухудшения протонной проводимости, а изменение массы оказывается значительно ниже, чем исходной мембраны Nafion. Это указывает на способность наночастиц TiO₂ к связыванию свободных радикалов. Таким образом, модификация мембран Nafion наночастицами TiO₂ позволяет повысить их химическую стабильность и улучшить характеристики ТЭ на их основе.

5.1.2. Влияние УЗ обработки раствора Nafion на характеристики МЭБ

Предварительная УЗ обработки растворов ПФСП приводит к изменению химического состава и свойств формируемых методом отливки мембран (раздел 3.4), что должно влиять на характеристики ТЭ на их основе. В связи с этим было изучено ее влияние предварительной УЗ обработки высокой мощности (с помощью погружного зонда, амплитуда 50%) водно-спиртовых растворов Nafion® в H⁺-форме (5 мас.%, ЭМ 1100) на характеристики мембранно-электродных блоков (МЭБ) на их основе. Были сопоставлены свойства мембран, полученных без УЗ обработки (образец Nafion) и после 60 минут УЗ обработки (образец Nafion US60). МЭБ с мембраной Nafion US60 характеризуется более высокими вольтамперными и мощностными характеристиками по сравнению с МЭБ с Nafion (Рисунок 68). Значения максимальной плотности мощности для МЭБ с Nafion и Nafion US60 составляют 520 и 558 мВт/см². При этом рабочее напряжение U при плотности тока 0.5 А/см² меняется незначительно (от 702 к 708 мВ).

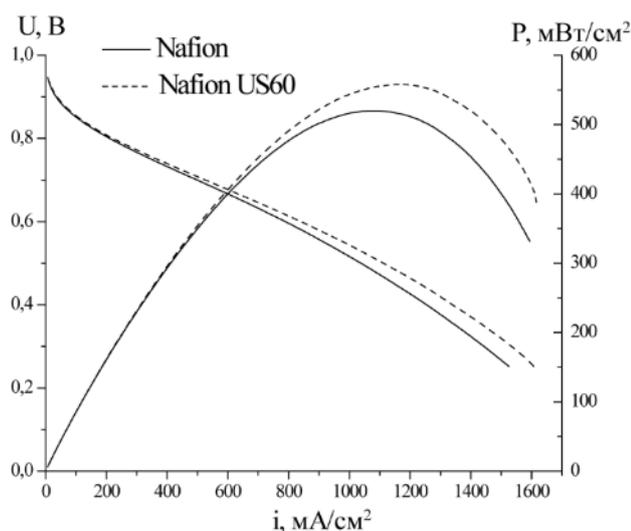


Рисунок 68 - Вольтамперные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для МЭБ на основе мембран Nafion и Nafion US60. RH=100%, t=65°C

УЗ обработка раствора Nafion® приводит к необратимому снижению вязкости спиртового раствора от $\eta=15.1$ до $\eta=6.7$ мПа·с после 60 минут УЗ обработки в результате деагломерации макромолекул и уменьшения их длины из-за разрыва С-С связей основной цепи. Вместе с тем происходит отрыв некоторой части боковых цепей и потеря функциональных сульфогрупп. Именно высокая склонность -SO₃H-групп к гидратации обеспечивает высокое влагосодержание перфторированных сульфосодержащих мембран. Поэтому вместе со снижением ИОЕ после УЗ обработки раствора влагосодержание

уменьшается от 9.6% для мембраны Nafion до 8.9% для мембраны Nafion US60 (при 25°C, RH=95%). Несмотря на уменьшение влагосодержания УЗ обработка раствора полимера приводит к росту протонной проводимости мембран и уменьшению энергии ее активации от 10.5 ± 0.7 кДж/моль для мембраны Nafion до 7.5 ± 0.5 кДж/моль для мембраны Nafion US60 (в диапазоне температур 25-75°C). Величина проводимости при 65°C и влажности RH=95% составляет $3.4 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹ для мембраны Nafion и $4.0 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹ для мембраны Nafion US60. Увеличение подвижности звеньев и боковых цепей Nafion® после УЗ обработки растворов приводит к формированию мембран с улучшенной связанностью системы пор и каналов, поэтому, несмотря на потерю части сульфогрупп, определяющих концентрацию носителей электричества, и уменьшение влагосодержания, которое должно было бы привести к понижению их подвижности, протонная проводимость мембраны Nafion US60 выше, чем Nafion. Одновременно улучшение связанности пор приводит к росту скорости переноса неполярных молекул. Проницаемость водорода через мембраны, полученные из раствора после УЗ обработки, растет на 25% по сравнению с исходной мембраной (от $(1.58 \pm 0.02) \cdot 10^{-7}$ см²/с для Nafion до $(1.96 \pm 0.04) \cdot 10^{-7}$ см²/с для Nafion US60 при RH=100%, t=30°C).

Установлено, что изменение микроструктуры мембран Nafion в результате УЗ обработки растворов способствует повышению их протонной проводимости, газопроницаемости и увеличению мощности ТЭ на их основе почти на 10%.

5.1.3. МЭБ на основе гибридных мембран Nafion 212+SiO₂ и Nafion 212+TiO₂, полученных методом in situ

На основании проведенных экспериментов по исследованию влияния модификации мембран Nafion 212 различными гидратированными оксидами методом in situ (разделы 4.1.1 и 5.1.1) для тестирования в МЭБ были выбраны мембраны Nafion+SiO₂, Nafion+TiO₂ и Nafion 212 в качестве образца сравнения. Причиной данного выбора являлось то, что проводимость образца Nafion+TiO₂ сопоставима с Nafion 212, при этом он отличается наиболее высокой стабильностью, а проводимость образца Nafion+SiO₂ – существенно выше. Максимальная мощность МЭБ на основе гибридных мембран (708 и 730 мВт/см² для мембран, допированных оксидами кремния и титана) оказывается выше, чем МЭБ на основе немодифицированной мембраны Nafion 212 (657 мВт/см²) (Рисунок 69). Мощность МЭБ с мембраной Nafion+TiO₂ не сильно отличается от мощности МЭБ с мембраной Nafion+SiO₂ несмотря на разницу в проводимости (Таблица 48). Снижение сопротивления и газопроницаемости электролита способствует увеличению мощности МЭБ, поэтому высокая газопроницаемость мембраны Nafion+SiO₂ нивелирует эффект увеличения ее проводимости.

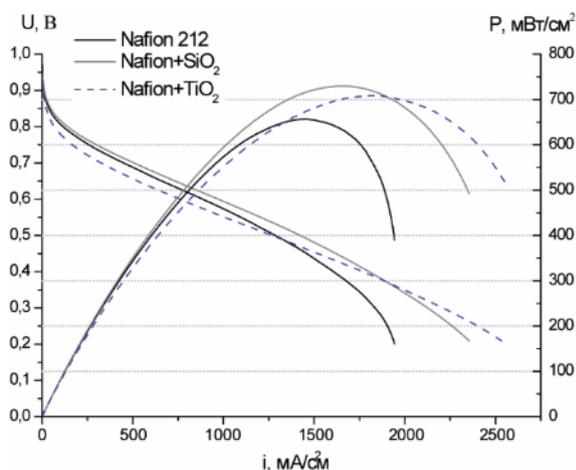


Рисунок 69 - Вольтамперные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для МЭБ на основе мембран Nafion 212 и Nafion+SiO₂ и Nafion+TiO₂, полученных методом in situ (RH=100%, t=65°C)

Проведенные исследования демонстрируют перспективность использования гибридных мембран, допированных оксидом титана, в водородно-воздушных ТЭ. Допирование приводит к некоторому повышению мощности МЭБ на основе таких мембран. Кроме того, образец Nafion+TiO₂ по сравнению с исходной Nafion® 212

демонстрирует повышенную химическую стабильность по отношению к обработке реагентом Фентона, который моделирует условия деградации мембран при работе в составе ТЭ.

5.1.4. Исследования мембран Nafion 212 и Nafion+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ в режиме работы ТЭ

Высокая протонная проводимость гибридных мембран, содержащих оксид кремния и кислые соли ГПК (Рисунок 57), обуславливает интерес к тестированию МЭБ на их основе. Максимальная мощность МЭБ на основе немодифицированной мембраны Nafion 212 достигается при 100% влажности и при напряжении 0.4 В и составляет 108 мВт/см² при 25°C (Рисунок 70а). С уменьшением степени увлажнения газов мощность МЭБ с мембраной Nafion 212 понижается. Именно этот недостаток требует обеспечения увлажнения, близкого к 100%, при работе ТЭ на основе ПФСП мембран.

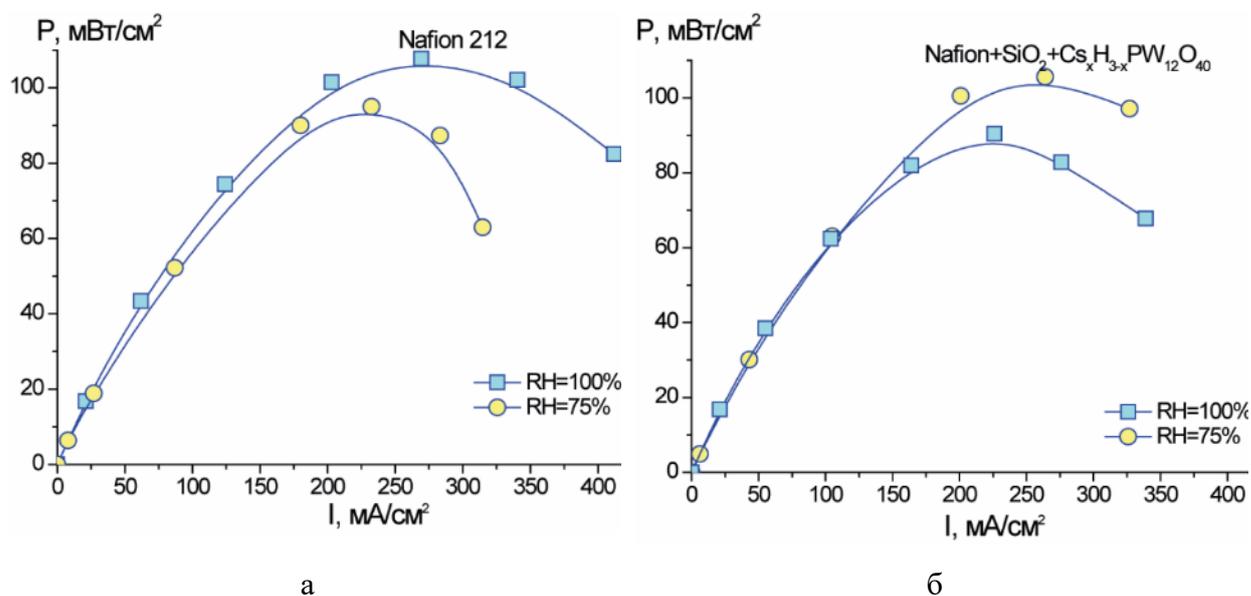


Рисунок 70 - Зависимость мощности МЭБ на основе мембран Nafion 212 (а) и Nafion+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (б) от силы тока при влажности входящих газов RH=100 и 75%. Измерения проведены при 25°C

МЭБ с мембраной Nafion+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ проявляет иную зависимость значений максимальной мощности от влажности газов (Рисунок 70б). При 100% влажности мощность МЭБ на основе гибридной мембраны вопреки ожиданию, заметно уступает мощности МЭБ на основе Nafion 212. В то же время с понижением степени увлажнения газов мощность МЭБ на основе гибридной мембраны возрастает. Уже при RH=75% RH мощность МЭБ на основе модифицированной Nafion превышает мощность ТЭ на основе исходной Nafion 212. Можно отметить, что при одних и тех же величинах напряжения (в диапазоне 0.2-0.6 В) значения плотности тока и максимальной мощности МЭБ на основе

мембраны $\text{Nafion}+\text{SiO}_2+\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ при $\text{RH}=58\%$ превосходят таковые для МЭБ с Nafion 212 при $\text{RH}=100\%$ (Рисунок 71).

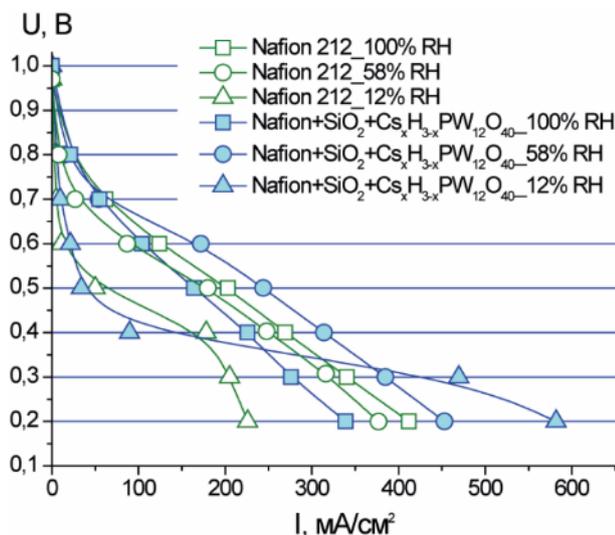


Рисунок 71 - Сравнительные вольтамперные характеристики МЭБ с мембранами Nafion 212 и $\text{Nafion}+\text{SiO}_2+\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ при различной влажности входящих газов.

Измерения проведены при 25°C

Из спектров импеданса, снятых при различной нагрузке, были получены величины сопротивления мембран (R_m) и сопротивления реакции электровосстановления кислорода (R_F) в МЭБ (Рисунок 72). При протекании больших токов и при влажности подводимых газов $\text{RH}>50\%$ измеряемое сопротивление обеих мембран близко. В то же время при низкой влажности или небольшой нагрузке (т.е. при напряжении МЭБ, близком к ЭДС) сопротивление мембраны Nafion 212 оказывается заметно выше, чем мембраны гибридной мембраны.

Зависимость сопротивления реакции электровосстановления кислорода от нагрузки проходит через минимум при $U=0.5\text{ В}$ при влажности $\text{RH}\geq 58\%$ (Рисунок 72в), с понижением влажности входящих газов положение минимума сдвигается в область меньших нагрузок ($U=0.3-0.4\text{ В}$) (Рисунок 72г). Сопоставляя значения R_m и R_F можно заметить, что сопротивление реакции электрокаталитического восстановления кислорода лимитирует скорость процессов переноса в МЭБ и определяет их эффективность работы.

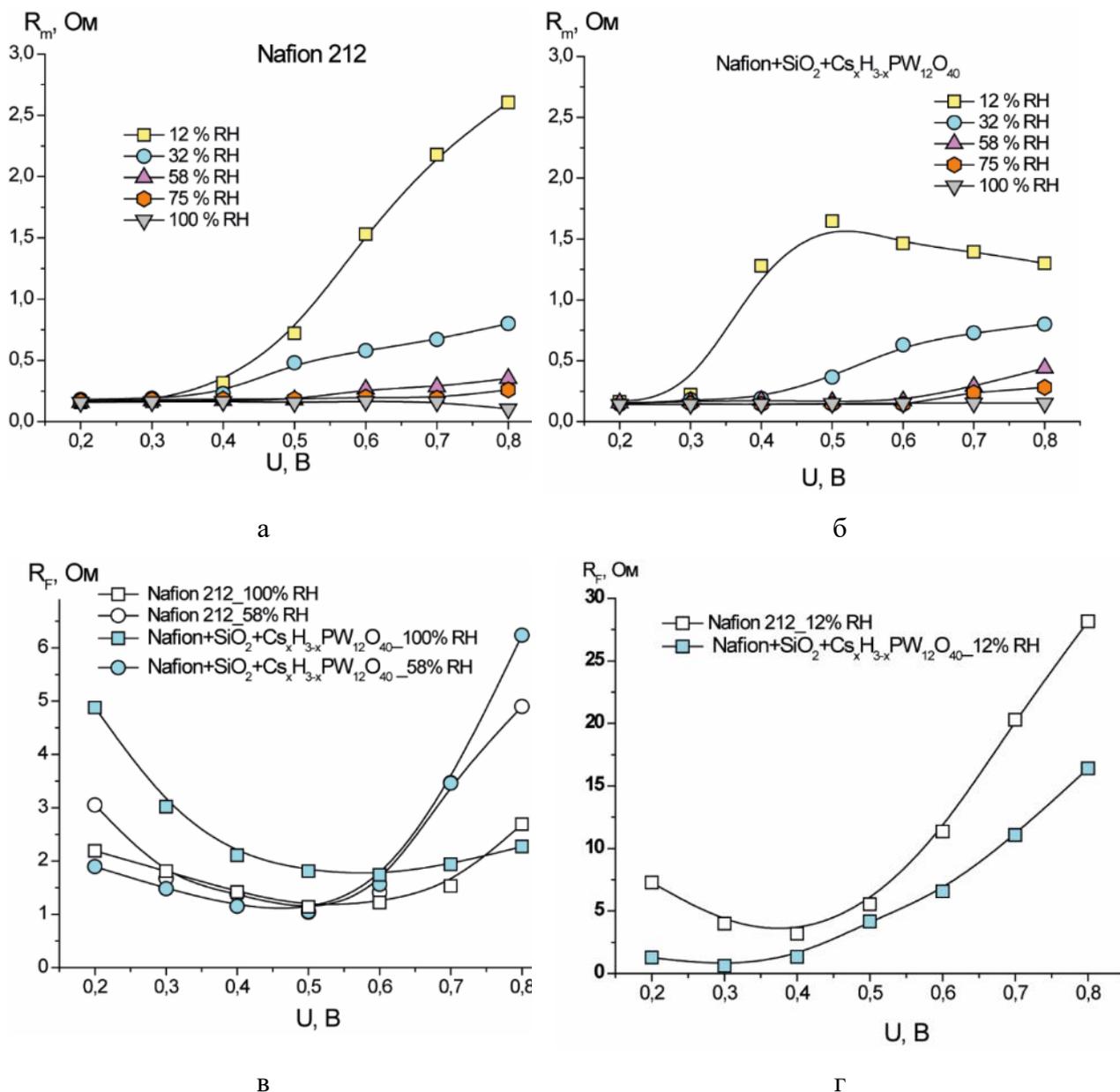


Рисунок 72 - Зависимости сопротивления мембран (R_m) Nafion 212 (а) и Nafion+SiO₂+Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (б) и сопротивления реакции электровосстановления кислорода (R_F) (в,г) в МЭБ от нагрузки и при различной влажности. Значения R_m приведены без учета толщины мембраны (при RH=100% толщина составляет 75±5мкм)

Наблюдаемый эффект повышения мощности МЭБ на основе гибридной мембраны, содержащей оксид кремния и кислую соль ГПК, по сравнению с коммерческой мембраной Nafion 212 в целом является вполне ожидаемым и закономерным (Рисунок 73). Закономерно и то, что наибольшее отличие достигается при понижении влажности подаваемых газов, поскольку именно в этих условиях повышение транспортных свойств гибридной мембраны более выражено (Рисунок 57). Однако наблюдаемое повышение

мощности в результате модификации мембраны нельзя объяснить только выигрышем в проводимости. Кроме того, основной выигрыш связан с понижением сопротивления реакции электровосстановления кислорода, которая и определяет работу МЭБ (Рисунок 72в,г). Следует отметить, что эта реакция происходит в слое, содержащем платиновый катализатор, углеродный ГДС и немодифицированный полимер Nafion. Нетривиальным представляется и факт повышения мощности МЭБ на основе мембраны $\text{Nafion}+\text{SiO}_2+\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ с понижением влажности подаваемых газов (Рисунок 73).

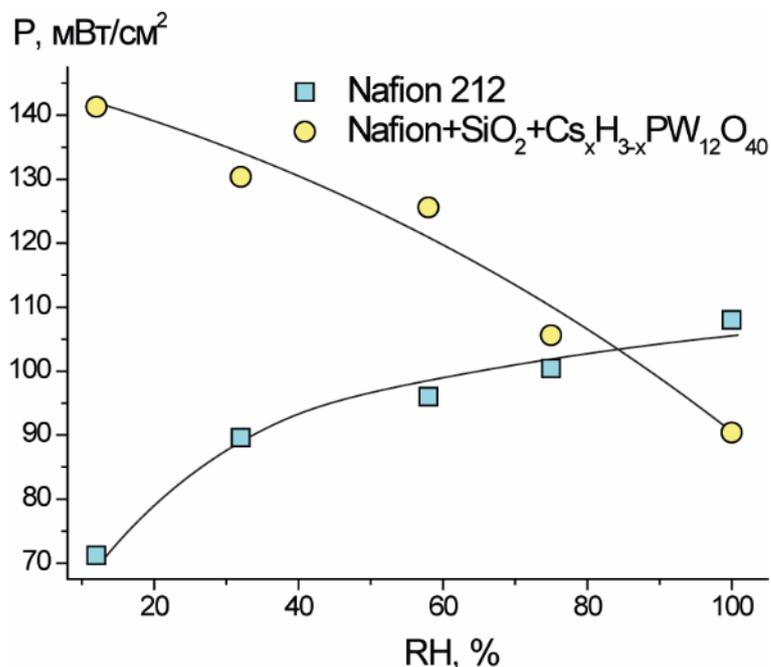


Рисунок 73 - Зависимость максимальной мощности МЭБ на основе мембран Nafion 212 и $\text{Nafion}+\text{SiO}_2+\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ от влажности входящих газов. Измерения проведены при 25°C

При высокой влажности значения проводимости коммерческой и модифицированной мембран вполне сопоставимы (Рисунок 57). В то же время наличие в порах гибридной мембраны гидрофильных частиц, содержащих значимое количество протонов, определяет ее более высокое влагосодержание. В ходе работы ТЭ вместе с протонами происходит перенос молекул воды. Вода, которая переносится в каталитический слой катодного электрода, оказывается избыточной, что, приводит к «затоплению» каталитических центров, затрудняя подвод к ним молекул кислорода и протекание реакции его электрокаталитического восстановления. Таким образом, несмотря на близкие значения протонной проводимости, МЭБ на основе гибридной мембраны с гидрофильным допантом

показывает меньшую мощность по сравнению с МЭБ на основе Nafion 212 при высокой влажности (Рисунок 73).

Понижение влажности газов приводит к уменьшению влагосодержания мембран и понижению негативного эффекта для МЭБ на основе гибридных мембран, вызванного «затоплением» каталитического слоя. Поэтому, несмотря на снижение их проводимости, мощность МЭБ на основе гибридных мембран повышается с уменьшением влажности (Рисунок 73). Следует отметить, что улучшение протонной проводимости гибридной мембраны не является единственной причиной повышения их эффективности в МЭБ. Мощность МЭБ, особенно при сравнительно низких нагрузках, понижается за счет эффекта кроссовера газов. Их перенос протекает за счет растворимости газов в растворе, содержащемся в порах мембраны. Внедрение допантов с протондонорной поверхностью способствует снижению кроссовера газов. Чем ниже влажность, тем меньше влагосодержание мембран и тем ниже должен оказываться кроссовер газов через гибридные мембраны. Это также может служить причиной повышения мощности МЭБ на основе гибридных мембран.

Модификация мембран Nafion 212 наночастицами оксида кремния и кислой солью ГПК позволяет повысить мощность МЭБ по сравнению с немодифицированной Nafion 212 при $RH < 75\%$. Разница в мощности МЭБ увеличивается с понижением влажности и при $RH = 10\%$ становится двухкратной.

5.1.5. МЭБ на основе мембран Nafion с градиентным распределением $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ по толщине

Для исследования влияния модификации мембран методом послойной отливки на характеристики МЭБ была выбрана мембрана Nafion, полученная методом отливки и гибридная мембрана с толщиной модифицированного слоя 50%, содержащая 3 мас.% $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ в модифицированном слое. При RH=100% напряжение МЭБ на основе немодифицированной Nafion выше, чем на основе гибридной (Рисунок 74а). Однако при влажности RH=30% напряжение МЭБ на основе гибридной мембраны выше для Nafion (Рисунок 74б). Ориентация мембраны влияет на характеристики МЭБ: при обращении модифицированной стороной к аноду (со стороны подачи водорода) мощность выше. При RH=30% максимальная мощность МЭБ составляет 33 и 19.5 мВт/см² при ориентации модифицированной стороны мембраны к аноду и катоду, соответственно.

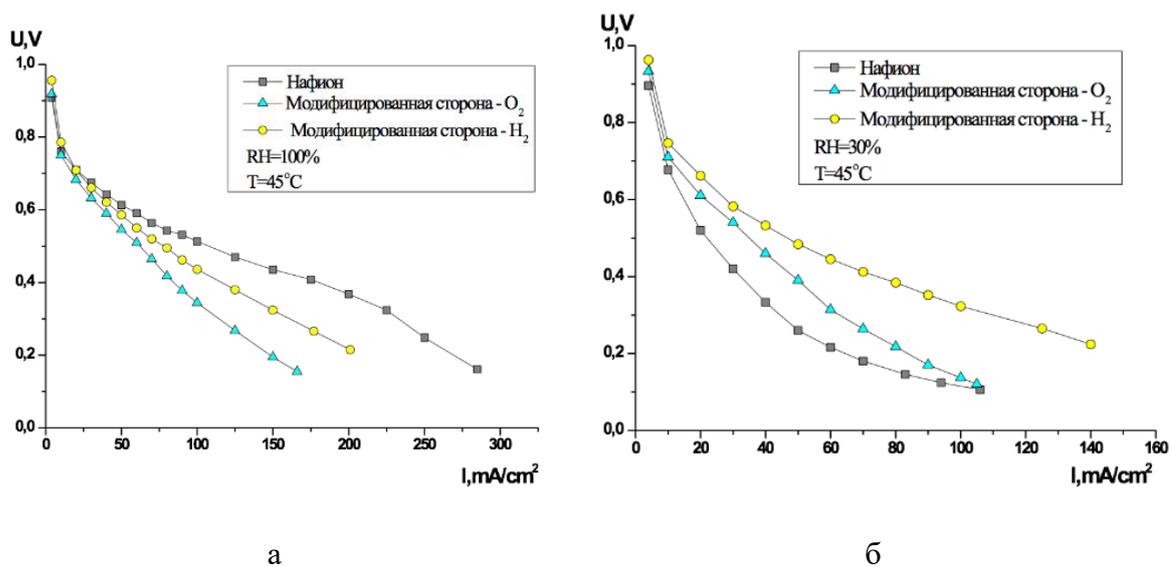


Рисунок 74 - Вольтамперные кривые для мембран, полученных методом отливки: немодифицированной Nafion и мембраны Nafion, содержащей 3 мас.% $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ в модифицированном слое (толщина модифицированного слоя - 50%). Измерения проведены при температуре 45°C и влажности подаваемых газов 100% (а) и 30% (б)

Увеличение мощности МЭБ с гибридной мембраной достигается за счет более высокого влагосодержания и протонной проводимости модифицированного слоя гибридной мембраны. Со стороны катода влагосодержание мембраны всегда выше за счет образования воды и переноса воды вместе с протонами. Со стороны анода, напротив, наблюдается понижение влагосодержание из-за направленного потока протонов и молекул воды. Присутствие допанта в слое мембраны вблизи анода приводит к увеличению

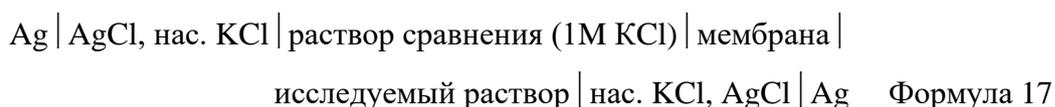
мощности МЭБ. Более низкие характеристики МЭБ, описанные в данном разделе, по сравнению с другими, вероятно, связаны с особенностями формирования МЭБ. При исследовании мембран, полученных методом отливки, нанесение каталитического слоя на ГДС проводили с помощью кисточки, что снижает равномерность распределения катализатора.

5.2. Использование ПФСП мембран с различными свойствами в ПД-сенсорах для определения органических и неорганических ионов

Научные основы создания перекрестно чувствительных сенсоров, аналитическим сигналам которых является потенциал Доннана (ПД), а также принципы их организации и функционирования при использовании ПФСП мембран для анализа полиионных растворов и количественного определения органических и неорганических ионов представлены в диссертации Паршиной А.В. на соискание ученой степени доктора химических наук [302]. В данном разделе будут отмечены лишь некоторые особенности.

В состоянии равновесия на границе ионообменной мембраны и раствора электролита возникает ПД ($\Delta\varphi_D$). Величину ПД невозможно измерить, однако ее можно оценить, измерив величину напряжения электрохимической цепи, в которую определяющий вклад вносит разность потенциалов на границе мембраны с исследуемым раствором электролита.

В классических потенциометрических мембранных электродах с внутренним раствором сравнения расстояние между раствором сравнения и исследуемым раствором соответствует толщине мембраны. Вследствие этого их аналитическим сигналом является мембранный потенциал, включающий диффузионный потенциал в фазе мембраны и два ПД на границах мембраны с внутренним раствором сравнения и исследуемым раствором. При этом трансмембранный перенос ионов обуславливает существенную погрешность значения отклика мембранного электрода, которая возрастает в полиионных растворах. Пространственное разделение границ мембраны с раствором сравнения и исследуемым раствором путем изменения конструкции потенциометрического сенсора, а также выполнение ряда требований к составу мембраны и раствора сравнения приводит к тому, что основной вклад в измеряемое напряжение цепи вносит ПД на границе мембраны с исследуемым раствором. Вследствие этого принято название ПД-сенсор. Электрохимическую цепь для исследования чувствительности ПД-сенсоров можно описать:



В конструкции ПД-сенсора мембрана длиной не менее 6 см располагается таким образом, чтобы один ее конец контактировал с исследуемым раствором, а второй – с раствором сравнения, соединяя их подобно мостику (Рисунок П 12). Такая длина мембраны обеспечивает то, что время диффузии электролита значительно больше, чем время установления неизменного значения измеряемого напряжения цепи (несколько секунд).

Благодаря этому квазиравновесия, формирующиеся на границах мембраны с исследуемым раствором и раствором сравнения, устойчивы во времени и независимы друг от друга, а ионный состав в объеме мембраны не изменяется. Поэтому диффузионный потенциал в фазе мембраны складывается из двух диффузионных потенциалов в мембране вблизи границ с исследуемым раствором и раствором сравнения. На границе мембрана/исследуемый раствор выравнивание концентраций противоионов в растворе и мембране ограничивается ее селективностью. На границе раствора сравнения и мембраны диффузионный потенциал устраняется за счет близости концентраций внешнего и внутреннего раствора (для мембран в K^+ -форме с ИОЕ~1.0 ммоль/г в качестве раствора сравнения используют 1М раствор KCl). По этой же причине величина ПД на границе мембраны с раствором сравнения мала.

В ПД-сенсорах используются ПФСП мембраны в K^+ -форме, выбор которой обусловлен рядом причин. Во-первых, перевод мембран из протонной в солевую форму снижает влияние на величину и стабильность отклика ПД-сенсора ионов H_3O^+ , которые имеют аномальную подвижность и могут участвовать как в ионообменных, так и в протолитических реакциях в фазах раствора и мембраны. Во-вторых, высокое сродство к катионам K^+ катионообменников с сильнокислотными группами облегчает процесс «регенерации» мембран после контакта с полиионными растворами органических и неорганических электролитов. В-третьих, в качестве раствора сравнения для ПД-сенсора используется 1 М раствор KCl, что обеспечивает наименьшие значения диффузионного потенциала жидкостного соединения на границе раствора сравнения ПД-сенсора и внутреннего раствора хлоридсеребряного электрода, используемого в качестве электрода сравнения. Химические формулы исследуемых аналитов приведены в Приложении (Таблица П 1).

На основе исследования ряда растворов аминокислот, отличающихся размером ионов и гидрофильностью их радикала, показано влияние способа получения ПФСП мембран на чувствительность ПД-сенсоров к родственным аналитам. С использованием коммерческой мембраны Nafion® 115 (ЭМ 1100), полученной методом экструзии, и мембраны МФ-4СК, полученной методом отливки из раствора полимера (10 мас.% раствора в ДМФА в Li^+ -форме, ЭМ 1100) изучены характеристики ПД-сенсоров в кислых растворах валина ($Val+HCl$, pH=1.73-4.78), фенилаланина ($Phe+HCl$, pH=1.62-4.96) и метионина ($Met+HCl$, pH=1.63-3.90), в которых аналиты находятся преимущественно в катонной форме и частично в цвиттерионной. При получении мембран методом отливки, размер пор выше, чем в коммерческих образцах, полученных методом экструзии. Это влияет на способность сорбции неорганических и органических ионов мембранами и определяет чувствительность

ПД-сенсоров на их основе к различным ионам. Чувствительность ПД-сенсоров с мембранами МФ-4СК к объемным катионам аминокислот слабо зависит от размера иона (Таблица 49). В случае мембран Nafion®115 размер пор которой из-за способа получения меньше, с увеличением гидрофильности радикалов аминокислот возрастает чувствительность к катионам в ряду $\text{Phe}^+ < \text{Val}^+ < \text{Met}^+$ и снижается чувствительность к мешающим ионам H_3O^+ . Снижение чувствительности ПД-сенсоров к ионам с гидрофобными радикалами (Phe^+ и Val^+) в мембранах Nafion®115 с меньшим внутрипортовым пространством сопровождается резким увеличением чувствительности к ионам H_3O^+ . Следует отметить, что сходные закономерности изменения чувствительности ПД-сенсоров к органическим катионам и ионам H_3O^+ при использовании мембран Nafion®115 и МФ-4СК, полученных методами экструзии и отливки, установлены в растворах местных анестетиков, новокаина и лидокаина, отличающихся размером и гидрофобностью.

Таблица 49 - Коэффициенты чувствительности (мВ/рС) ПД-сенсоров в растворах аминокислот Phe+HCl, Val+HCl и Met+HCl для мембраны Nafion®115 и мембраны МФ-4СК, полученной методом отливки

	Nafion®115	МФ-4СК (отливка)
Phe+HCl		
b_{Phe^+} , мВ/рС	23.5±1.3	36.8±1.2
$b_{\text{H}_3\text{O}^+}$, мВ/рС	22.6±0.9	10.3±0.8
Val+HCl		
b_{Val^+} , мВ/рС	33.8±1.2	40.0±1.3
$b_{\text{H}_3\text{O}^+}$, мВ/рС	12.1±0.9	5.0±0.8
Met+HCl		
b_{Met^+} , мВ/рС	41.0±1.2	38.4±1.2
$b_{\text{H}_3\text{O}^+}$, мВ/рС	2.4±1.0	1.1±0.4

Поскольку чувствительность ПД-сенсоров существенно меняется в зависимости от развитости системы пор и каналов мембраны, природы и размера иона аналита, можно полагать, что направленная модификация ПФСП мембран путем изменения их внутрипорового пространства за счет обработки и/или модификации неорганическими допантами, позволит существенно расширить количество объектов исследования и точность их определения. Поэтому варьируемыми факторами, влияющими на ионообменное равновесие на границе мембраны сенсора с исследуемым полиионным

раствором, могут быть тип исходного материала, способы его получения, обработки и модификации, концентрация и природа вводимых допантов. Далее будут кратко показаны примеры.

На примере мембран МФ-4СК, которые подвергались механической и термической обработке при различной влажности, показана взаимосвязь между влагосодержанием, транспортными свойствами мембран МФ-4СК и чувствительностью ПД-сенсоров к определяемым и мешающим ионам в растворах органических амфолитов (гистидин гидрохлорид, HisHCl , pH 3.63-5.02, аминокислота находится преимущественно в форме HisH^+). Свойства мембран приведены в разделе 3.2. Чувствительность ПД-сенсоров к ионам HisH^+ монотонно возрастает с увеличением влагосодержания мембран (Рисунок 75). Это обусловлено увеличением количества органических ионов, поступающих в мембрану при увеличении ее влагосодержания. В то же время зависимость чувствительности ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ от влагосодержания мембран МФ-4СК проходит через минимум (Рисунок 75). Снижение влагосодержания мембран сначала приводит к снижению чувствительности ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ , за счет исключения их из ионного обмена из-за взаимодействия объемных органических катионов с фиксированными группами мембраны при малом объеме внутрипорового пространства. Дальнейшее снижение влагосодержания мембран затрудняет переход аналита в фазу мембраны и чувствительность к ионам H_3O^+ , беспрепятственно проникающим в мембрану, возрастает.

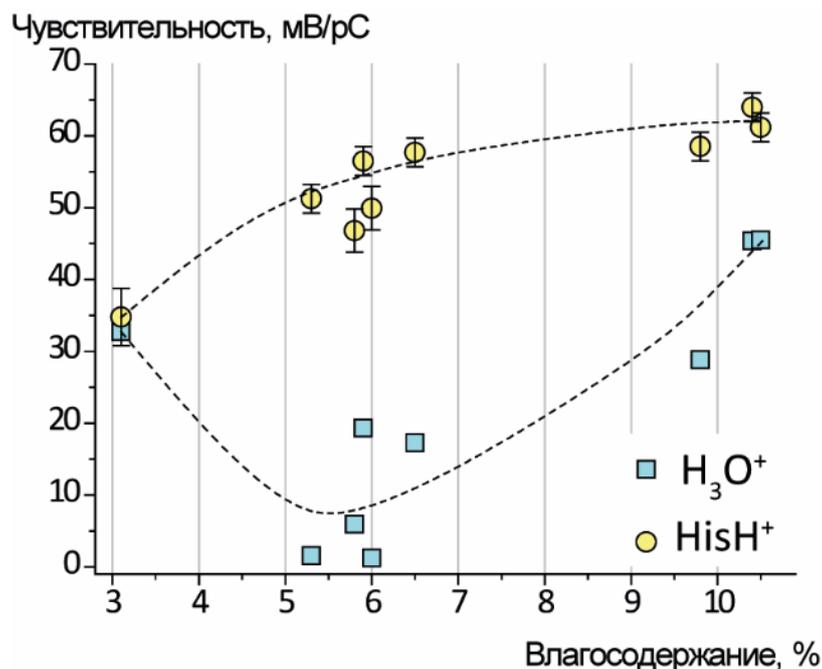


Рисунок 75 - Значения коэффициентов чувствительности ПД-сенсоров к ионам HisH^+ и H_3O^+ в зависимости от влагосодержания исследуемых мембран МФ-4СК (влагосодержание мембран в K^+ -форме)

Таким образом, эффект «памяти» ионообменных мембран, заключающийся в необратимом изменении системы пор и каналов под воздействием обработки при различной влажности, температуры и в результате механического воздействия, можно использовать для снижения влияния мешающих ионов H_3O^+ на отклик потенциометрических ПД-сенсоров в растворах органических амфолитов. Отличия в чувствительности ПД-сенсоров к катионам аминокислот и ионам H_3O^+ определяются возможностью перехода органических катионов в мембрану и объемом внутрипорового раствора. Отличия в чувствительности ПД-сенсоров к определяемым и мешающим ионам определяются объемом внутрипорового пространства и степенью гидратации мембраны, влияющих на возможность перехода органических катионов и цвиттерионов в мембрану и доступность для взаимодействия с ними фиксированных групп. Электростатическое взаимодействие аминокислот с сульфогруппами мембран и образование между ними водородных связей исключает часть протонов из ионного обмена при обеспечении оптимальных условий сорбции аналита.

Предложено использовать в ПД-сенсорах ПФСП мембраны с неоднородным распределением допанта по длине образца. Модификацию проводили таким образом, чтобы допант находился с одного конца мембраны, который контактирует с исследуемым раствором. Со стороны пленки, контактирующей с раствором сравнения, отсутствие допанта обеспечивает близость составов раствора внутрипорового раствора и раствора сравнения. Это было необходимо для устранения возможной систематической ошибки в измерении отклика, обусловленной влиянием состава мембраны на межфазный потенциал на данной границе.

Вхождение определяемых ионов в поры гибридных мембран и реализация взаимодействий с функциональными группами допанта и мембраны будут определяться стерическим фактором и сродством к ним аналита. С этой точки зрения, основаниями для выбора способа модификации мембран и природы допанта должны быть размеры определяемых ионов и их способность к электростатическим, донорно-акцепторным или иным неспецифическим взаимодействиям с компонентами материала.

Чувствительность ПД-сенсоров к аминокислотам с различной гидрофильностью радикала (Ala, Phe, Val) можно варьировать за счет использования мембран, содержащих допант с гидрофобной поверхностью (УНТ или оксид кремния с группами ПФД на поверхности). Например, при модификации мембран МФ-4СК УНТ зависимость влагосодержания от количества допанта проходит через максимум при 1.5 мас.% УНТ. Дальнейшее увеличение концентрации допанта приводит к понижению гидратации и размеров внутрипорового пространства. Это влияет на концентрацию ионов аминокислот с

гидрофобным радикалом и ионов H_3O^+ . Модификация мембран приводит к снижению чувствительности ПД-сенсоров к H_3O^+ по сравнению с исходной МФ-4СК в растворах AlaHCl , PheHCl , ValHCl (Рисунок 76). Различия в ходе зависимостей чувствительности ПД-сенсоров к ионам аминокислот, которые отличаются размером и степенью гидрофобности, являются результатом противоположного действия двух факторов: повышения сродства мембраны к гидрофобным анализам при увеличении числа сорбционных центров при внедрении допантов с гидрофобной поверхностью, а также стерических ограничений сорбции объемных катионов и цвиттерионов.

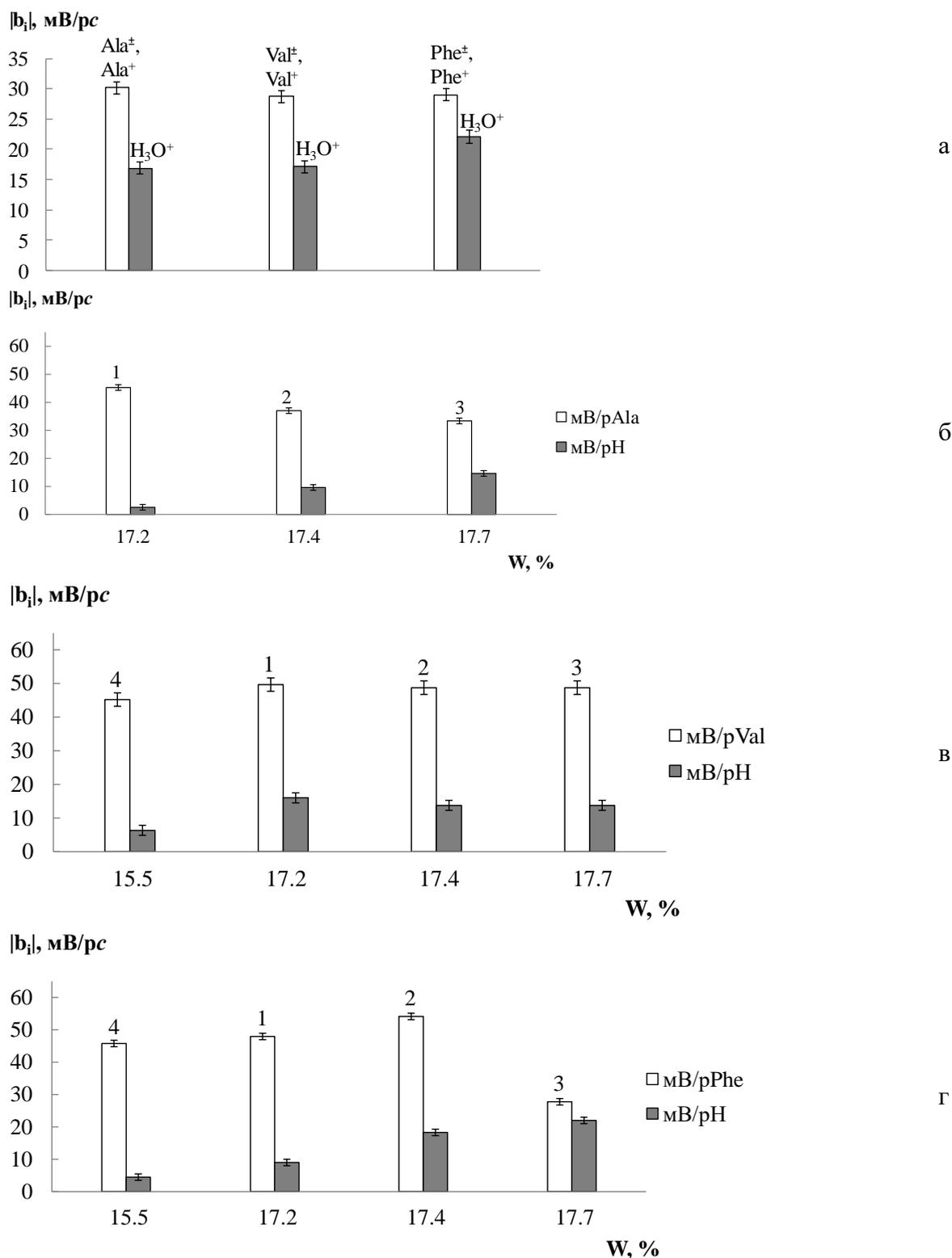


Рисунок 76 - Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембраны МФ-4СК, полученной методом отливки (влажность 16.9%) к катионам, цвиттерионам аминокислот и ионам H_3O^+ (а) и зависимость коэффициентов чувствительности ПД-сенсоров к ионам Ala^{\pm} , Ala^+ (б), Val^{\pm} , Val^+ (в), Phe^{\pm} , Phe^+ (г) и H_3O^+ от влагосодержания мембран МФ-4СК, содержащих 0.5% (1), 1.0% (2), 1.5% (3) и 3.0% (4)

При исследовании влияния модификации мембран МФ-4СК наночастицами оксида кремния с гидрофобными группами ПФД на поверхности, показано, что наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к ионам с объемным гидрофобным радикалом (Phe^+) одновременно с наименьшей чувствительностью к ионам H_3O^+ достигается для двух образцов: модифицированных оксидом кремния с гидрофильной поверхностью 3 мас.% SiO_2 и оксидом кремния с высоким содержанием гидрофобных групп (3 мас.% SiO_2 (15 мольн.% ПФД)). Присутствие объемного гидрофобного допанта в поре вытесняет электронейтральный раствор. Это обеспечивает высокую концентрацию определяемых ионов в фазе мембраны и высокую чувствительность к ним.

При модификации ПФСП мембран допантами с протондонорными свойствами (кислые соли ГПК или гидратированные оксиды с сульфированной поверхностью) удается снизить чувствительность ПД-сенсоров к мешающим ионам H_3O^+ в кислой среде, а также повысить чувствительность к анионам и цвиттерионам аминокислот в щелочной. Было изучено влияние модификации мембран МФ-4СК наночастицами $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ методом отливки на чувствительность ПД-сенсоров к ионам в растворах тиамин хлорида (ThiaminHCl , $\text{pH}=2.86-4.14$, аналит находится преимущественно в форме однозарядных катионов) (Рисунок 77). Взаимодействие объемных катионов Thiamin^+ с сульфогруппами мембраны приводит к снижению чувствительности к H_3O^+ . Это позволяет снизить ошибки определения органических ионов. В то же время чувствительность к катионам Thiamin^+ для всех исследованных образцов ниже, чем для немодифицированной мембраны за счет частичной блокировки пор объемными ионами тиамин. Аналогичные результаты были получены при исследовании растворов аминокислот (HisHCl , MetHCl) в кислой среде с помощью ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК, содержащих оксиды кремния и циркония с сульфогруппами на поверхности. На примере данных аналитов, показана возможность прогнозирования достижения наилучшего соотношения чувствительности ПД-сенсоров к определяемым и мешающим ионам на основании влияния модификации на диффузионную проницаемость мембран.

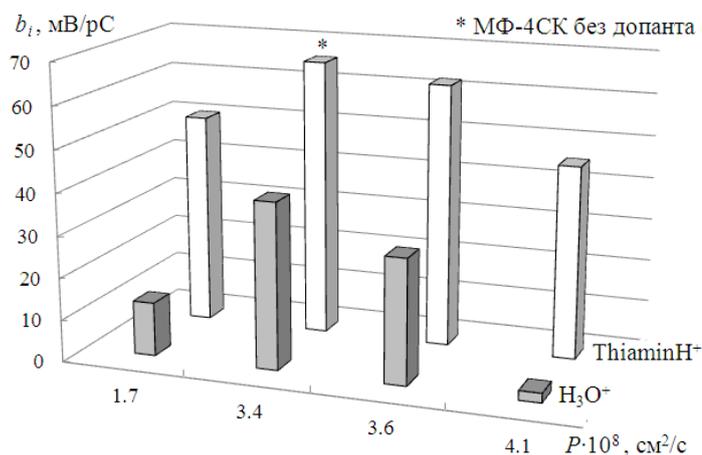


Рисунок 77 – Зависимость чувствительности ПД-сенсоров к ионам ThiaminH^+ и H_3O^+ на основе мембран МФ-4СК, модифицированных кислыми солями ГПК от диффузионной проницаемости 0.1М раствора КСl через мембраны: МФ-4СК ($P=3.4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{c}$), МФ-4СК+3 мас. % $\text{C}_{\text{S}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}}$ ($P=3.6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{c}$), МФ-4СК+10 мас. % $\text{C}_{\text{S}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}}$ ($P=1.7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{c}$) и МФ-4СК+3 мас. % $\text{C}_{\text{S}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}}$ ($P=4.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{c}$)

При введении в матрицу ПФСП мембран допантов с протоноакцепторными группами на поверхности их взаимодействие с фиксированными сульфогруппами приводит к изменению распределения ионов внутри пор и стягиванию их стенок. Мембраны МФ-4СК, содержащие оксид кремния с протоноакцепторными группами на поверхности, были использованы в ПД-сенсорах для определения аспарагиновой (Asp) и глутаминовой (Glu) аминокислот в растворах, содержащих щелочь (Asp+KOH, pH=3.84-8.67 и Glu+KOH, pH 4.60-9.13), в которых аминокислоты присутствуют в форме однозарядных анионов. Чувствительность к анионам аминокислот увеличивается с ростом количества протоноакцепторных групп на поверхности оксида и диффузионной проницаемости мембран (Рисунок 78). При этом для всех образцов чувствительность ПД-сенсоров к ионам Asp^- выше, чем к Glu^- , а при наибольшем значении диффузионной проницаемости чувствительность к ионам обеих аминокислот становится соизмерима. Различия в величинах чувствительности к ионам Asp^- и Glu^- и ее изменениях в результате модификации мембран обусловлены особенностями взаимодействия анионов и цвиттер-ионов аминокислот с азотодержащими фрагментами на поверхности допанта при пониженном объеме внутрипорового пространства (Рисунок 79). Благодаря дополнительной метиленовой группе в боковой цепи Glu^- возможны различные конформации ее структуры в пространстве. При малом объеме внутри пор это делает выгодным взаимодействие обеих карбоксильных групп анионов Glu^- и цвиттер-ионов Glu^\pm с группами допанта, а аминогрупп – с сульфогруппами мембраны. Одновременное взаимодействие ионов Glu^- и Glu^\pm с

поверхностью допанта и стенками пор стягивает их и ограничивает дальнейшую сорбцию коионов. При увеличении объема внутрипорового пространства более вероятным становится взаимодействие каждого иона глутаминовой кислоты с одной модифицирующей группой и чувствительность ПД-сенсоров к ним возрастает до значений, характерных для ионов аспарагиновой кислоты, для которой такой вариант взаимодействия является единственно возможным.

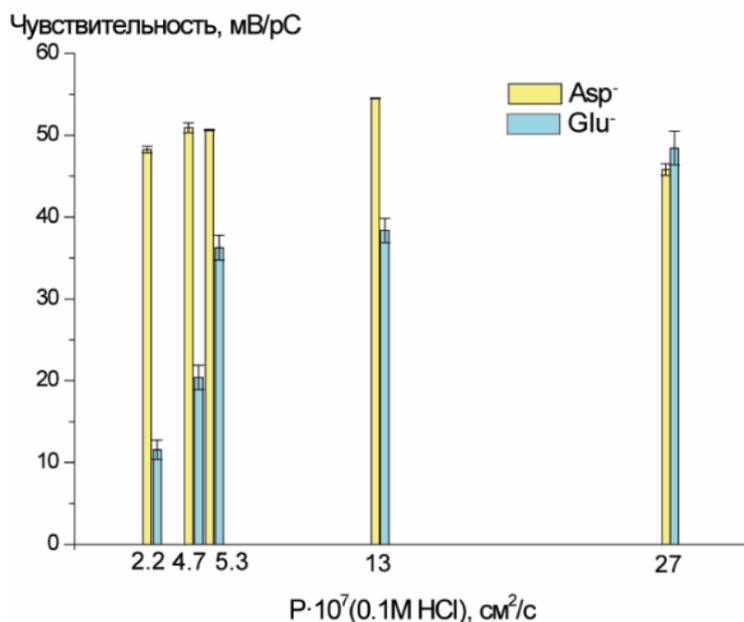


Рисунок 78 - Зависимость чувствительности ПД-сенсоров к анионам в растворах Asp+KOH и Glu+KOH от диффузионной проницаемости 0.1M раствора HCl через мембраны МФ-4СК ($P=5.3 \cdot 10^{-7}$ см²/с), МФ-4СК+3 мас. % SiO₂ + 5 мол. % 3-аминопропил- ($P=4.7 \cdot 10^{-7}$ см²/с), МФ-4СК+3 мас. % SiO₂ + 10 мол. % 3-аминопропил- ($P=27 \cdot 10^{-7}$ см²/с), МФ-4СК+3 мас. % SiO₂ + 5 мол. % 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил- ($P=2.2 \cdot 10^{-7}$ см²/с) и МФ-4СК+3 мас. % SiO₂ + 10 мол. % 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил- ($P=13 \cdot 10^{-7}$ см²/с)

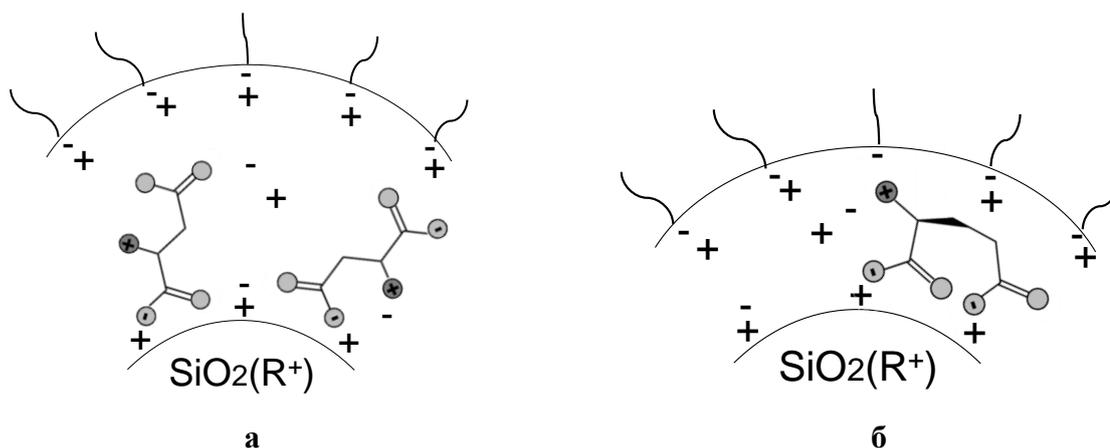
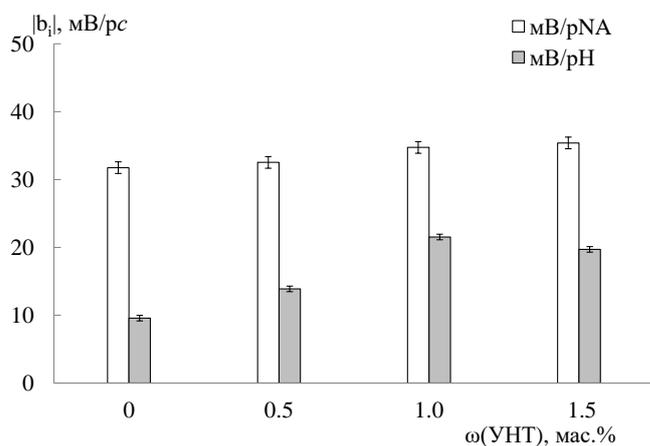
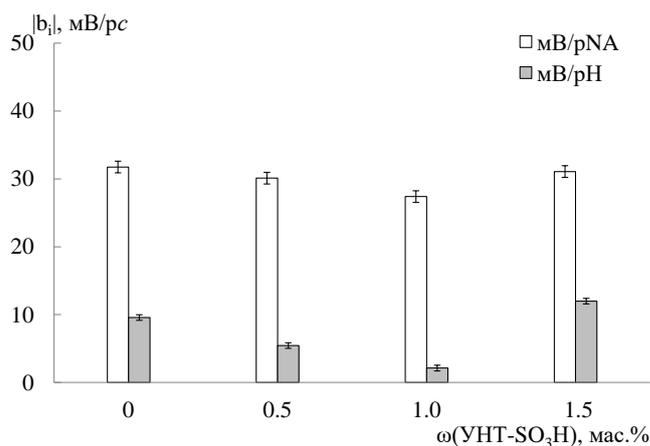


Рисунок 79 - Схемы взаимодействия ионов аспарагиновой (а) и глутаминовой (б) кислот с азотсодержащими группами допанта и сульфогруппами мембраны при малом объеме внутрипорового пространства образцов в мембранах с протоноакцепторными группами на поверхности (R)

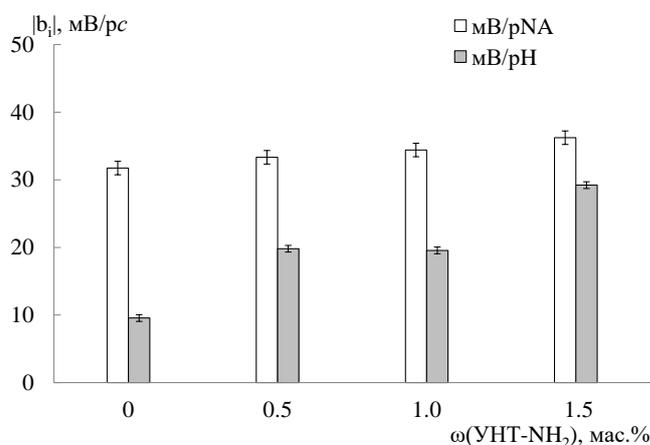
Введение многостенных УНТ в ПФСП мембраны с использованием предварительной УЗ обработки раствора полимера и допанта обеспечивает высокую чувствительность ПД-сенсоров к анализам с ароматическими свойствами благодаря формированию более развитой структуры мембран и вкладу в сорбцию анализом стэкинг-взаимодействий. Никотиновая кислота (НА, рН 3.45-4.30) находится в растворе в цвиттерионной форме, но переходит в катионную в фазе мембраны. Чувствительность ПД-сенсоров к никотиновой кислоте растет с увеличением в мембране концентрации УНТ и УНТ-NH₂ (Рисунок 80) вследствие облегчения диффузионного транспорта. Кроме того, учитывая снижение ИОЕ данных образцов, рост чувствительности ПД-сенсоров может свидетельствовать о наличии взаимодействий между пиридиновым циклом анализом и поверхностью УНТ. В тоже время повышение селективности переноса катионов для мембран, содержащих 0.5-1.0 мас.% УНТ-SO₃H, приводит к некоторому снижению чувствительности ПД-сенсоров к никотиновой кислоте и существенному снижению чувствительности к ионам H₃O⁺ (Рисунок 80) из-за одновременного увеличения числа катионообменных групп, уменьшения объема внутрипорового пространства, а также повышения жесткости матрицы мембран вследствие присутствия в ней наночастиц УНТ.



а



б



в

Рисунок 80 - Зависимость чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК+УНТ (а), МФ-4СК+УНТ-SO₃H (б) и МФ-4СК+УНТ-NH₂ (в) к ионам никотиновой кислоты и H₃O⁺ в водных растворах

Таким образом, различные способы модификации ПФСП мембран позволяют на основе небольшого числа полимеров получить материалы, обеспечивающие чувствительность к органическим ионам различной природы. Выявлено, что чувствительность ПД-сенсоров во многом определяется объемом внутрипорового пространства. Его увеличение приводит к возможности сорбции большего количества

ионов объемного аналита, хотя уменьшение влагосодержания мембран приводит к росту концентрации определяемых ионов в порах. Взаимодействие определяемых ионов с группами на поверхности допантов и стенках пор мембраны, в особенности при малом объеме внутрипорового пространства, определяет чувствительность ПД-сенсоров.

В современной аналитической химии актуальным вопросом является анализ многокомпонентных сред. Решением проблемы недостаточной селективности потенциометрических сенсоров в многокомпонентных растворах является разработка мультисенсорных систем с перекрестной чувствительностью и привлечением математических методов обработки многомерных данных. Создание мультисенсорных систем с ПД-сенсорами на основе нескольких мембран с отличающимися свойствами позволяет проводить количественный анализ полиионных растворов. Оптимизация характеристик материалов ПД-сенсоров обеспечивает перекрестную чувствительность одновременно к нескольким анализам и высокую стабильности в средах сложного состава. Один из примеров приведен ниже.

С использованием гибридных мембран различного состава разработаны мультисенсорные системы для определения ионов в водорастворимых лекарственных препаратах (растворах новокаина и лидокаина, таблетках и растворах для инъекций никотиновой кислоты, аспарагинатов, сульфаниамидов). Ниже показан пример разработки мультисенсорных систем для анализа сульфаниламидных препаратов.

Гибридные мембраны на основе МФ-4СК и многостенных УНТ, в том числе с функционализированной поверхностью, использовали для определения компонентов препарата сульфацида (SAA) (Таблица П 1). Важной задачей является совместное определение SAA не только с другими органическими и неорганическими ионами, входящими в состав препаратов, но и с простейшим представителем класса (сульфаниламидом, SA), являющимся продуктом его деградации. Деградация действующего вещества приводит к ухудшению качества фармацевтических средств, затрудняет исследование их фармакокинетики и экологический мониторинг. Градуировочные характеристики ПД-сенсоров устанавливали в растворах SA и SAA (в том числе при их совместном присутствии), содержащих NaOH, в диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ М. Значения pH растворов SA+NaOH, SAA+NaOH, SA+SAA+NaOH составляли 6.01-9.21, 4.76-10.43 и 4.68-10.56, соответственно. Сульфацид в исследуемых растворах находился в форме однозарядных анионов (SAA^-), а сульфаниламид – преимущественно в незаряженной форме (SA).

Несмотря на катионообменную природу ПФСП мембран, ПД-сенсоры имеют значимую чувствительность к необменно сорбированным SA и SAA^- (Рисунок 81), которые

способны к образованию водородных связей, как с сульфогруппами ПФСП (благодаря наличию анилийной аминогруппы), так и с гидратными оболочками противоионов, формирующих дебаевский слой с сульфогруппами ПФСП (благодаря наличию сульфонидамидной группировки). В гибридных мембранах появляется возможность для электростатических взаимодействий и формирования водородных связей между сульфаниадами и кислотно-основными группами допанта, а также для стэкинг-взаимодействий с сопряженной системой π -связей УНТ. При этом присутствие в порах мембраны органических анионов может приводить к некоторой дезактивации мембран по отношению к катионам из-за стерического фактора и связывания функциональных групп, снижая чувствительность к ним ПД-сенсоров (Рисунок 81). Коэффициенты чувствительности к анионам SAA^- оказываются существенно выше, чем к SA , что может быть обусловлено их облегченным переносом в мембрану за счет образования водородных связей между их гидратными оболочками и гидратными оболочками противоионов, который становится возможен благодаря присутствию в растворах другого минерального иона (Na^+), нежели исходная ионная форма мембраны (K^+). Чувствительность ПД-сенсоров к обоим анализам возрастает в ряду мембран $MF-4CK+УНТ\ SO_3H < MF-4CK+УНТ-NH_2 < MF-4CK+УНТ$. Диффузионная проницаемость мембран возрастает в ряду $MF-4CK+УНТ-SO_3H < MF-4CK+УНТ < MF-4CK+УНТ-NH_2$, однако поверхность УНТ, содержащая небольшое количество ковалентно связанных карбоксильных групп, имеет большую доступность для аналитов, а аминогруппы на поверхности УНТ входят в состав объемных фрагментов, экранирующих поверхность УНТ, и участвуют в образовании водородных связей с сульфогруппами ПФСП. Возрастание селективности мембран к катионам при обработке УЗ (без последующего введения допанта) и введении УНТ- SO_3H приводит к возрастанию чувствительности ПД-сенсоров к катионам Na^+ и ее снижению к сульфаниадам (Рисунок 81). При исследовании растворов, содержащих оба сульфаниамаида и щелочь, чувствительность ПД-сенсоров была к ним более низкой, а описанные закономерности были выражены слабее. Для организации мультисенсорных систем были выбраны образцы мембран, обеспечивающие высокую чувствительность к анализам, низкую чувствительность к продуктам диссоциации воды и низкую корреляцию между откликами сенсоров, объединенных в массив.

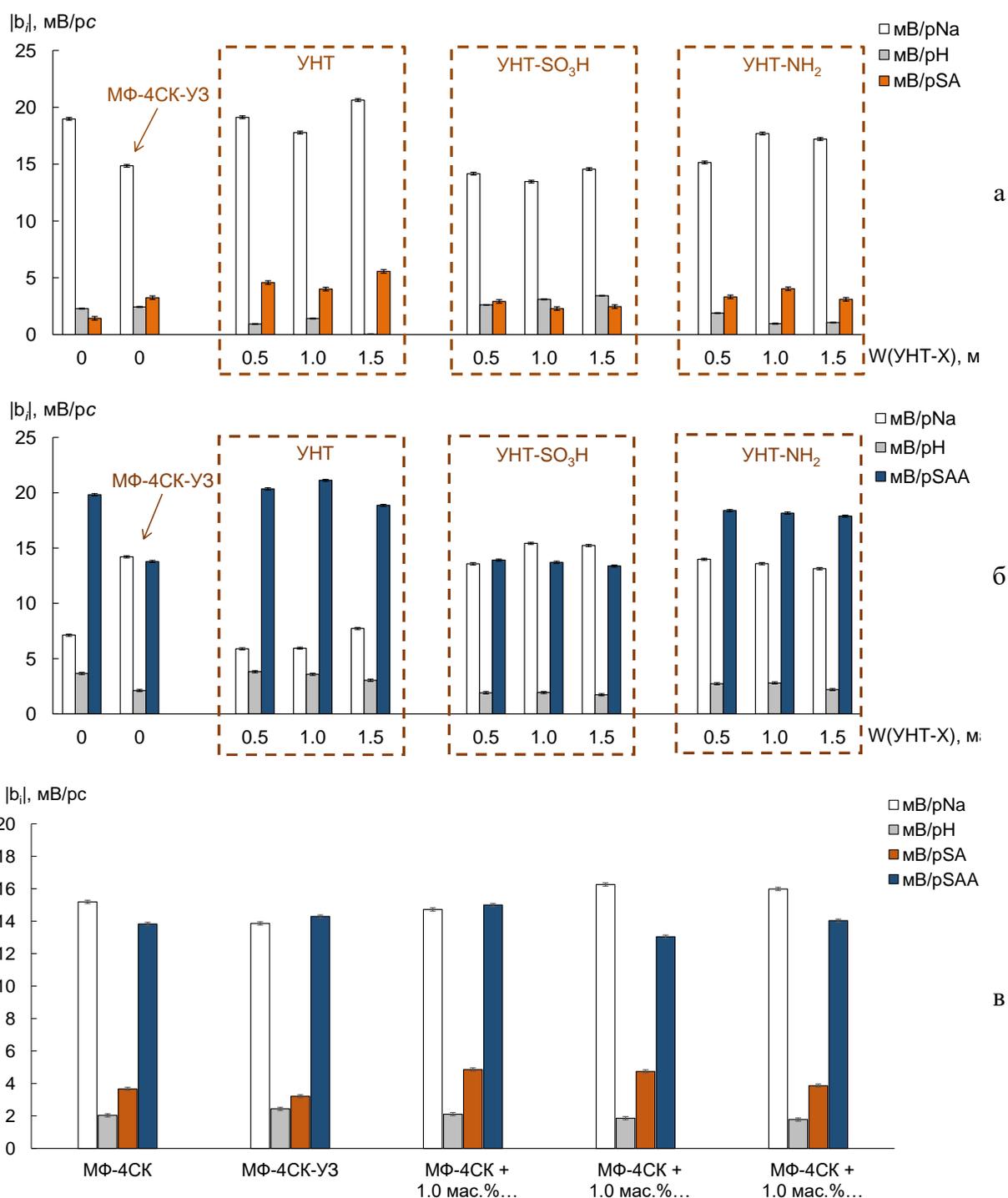


Рисунок 81 - Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе ПФСП мембран, содержащих УНТ, к ионам в растворах SA+NaOH (а), SAA+NaOH (б) и SA+SAA+NaOH

(в)

Для анализа препарата “Сульфацил натрия-СОЛОфарм” (капли глазные, ООО “Гротекс”, Россия) выбраны два массива ПД-сенсоров. Препарат содержит моногидрат сульфацила натрия (в пересчете на сульфацил натрия – 200 мг/мл), пентагидрат

тиосульфата натрия (1.0 мг/мл), HCl для коррекции pH и воду очищенную. Для потенциометрического анализа препарат разбавляли в 1000 раз. Установленная с помощью мультисенсорной системы на основе мембран МФ-4СК+1.0 мас.% УНТ и МФ-4СК+1.5 мас.% УНТ-SO₃H (массив 1) концентрация ионов SAA⁻ и Na⁺ в растворе препарата составила $(8.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ и $(9.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ М, что соответствовало концентрации сульфацетамида натрия в препарате 189 ± 5 мг/мл (Таблица 50). Концентрация ионов SAA⁻ и Na⁺ в растворе препарата, найденная с помощью массива ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК+1.0 мас.% УНТ и МФ-4СК-УЗ (массив 2) составила $(8.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ и $(8.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ М, что соответствовало концентрации сульфацетамида натрия в препарате 198 ± 6 мг/мл (Таблица 50).

Спектрофотометрическая методика, описанная в [303], была использована в качестве референтной для определения SAA в фармацевтических препаратах. Спектрофотометрию проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 при $\lambda = 269$ нм в растворах сульфацетамида, содержащих ацетатный буфер (pH 4.0). Найденная спектрофотометрически концентрация SAA в растворе, полученном разбавлением препарата в 10000 раз, составила $(8.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ М, что соответствовало концентрации сульфацетамида натрия в препарате 210 ± 8 мг/мл (Таблица 50).

Относительная погрешность потенциометрического определения сульфацетамида натрия в препарате относительно заявленной производителем концентрации составила 6% (для массива 1) и 1.1% (для массива 2), а относительно найденной спектрофотометрически – 6% (для массива 1) и 1.4% (для массива 2).

Таблица 50 - Результаты анализа препарата “Сульфацил натрия-СОЛОФарм” с помощью спектрофотометрии и ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК+1.0 мас.% УНТ, МФ-4СК+1.5 мас.% УНТ-SO₃H (массив 1) и МФ-4СК+1.0 мас.% УНТ, МФ-4СК-УЗ (массив 2)

Метод	Спектро-фотометрия	Массив 1 ПД-сенсоров	Массив 2 ПД-сенсоров
Подготовка препарата	Разбавление 1/25000	Разбавление 1/1000	Разбавление 1/1000
pH (раствор препарата)	4.0 (ацетатный буфер)	6.87±0.02	6.87±0.02
c(SAA ⁻), М (раствор препарата)	$(3.40 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$	$(8.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(8.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
c(Na ⁺), М (раствор препарата)	-	$(9.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(8.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
s _r (SAA ⁻), % (n=5, p=0.95)	9	4	4
s _r (Na ⁺), % (n=5, p=0.95)	-	4	4
c(SAANA), мг/мл (препарат)	200.6±1.2	189±5	198±6
Относит. погр.*, %	0.3	6	1.1

*относительная погрешность рассчитана относительно рецептурных данных

Правильность и воспроизводимость определения компонентов лекарственных препаратов с помощью массивов перекрестно чувствительных ПД-сенсоров находятся в тех же диапазонах, что и для методов, рекомендованных в фармакопейных статьях. В тоже время преимуществами разработанных мультисенсорных систем являются возможность совместного определения действующего и вспомогательного веществ в препарате, экспрессность анализа и отсутствие реагентов. По сравнению с описанными в литературе сенсорами для определения аналогичных аналитов ПД-сенсоры на основе ПФСП мембран лишены проблем с изменением состава мембран при длительном использовании, не требуют коррекции pH и подготовки проб, помимо относительно невысокого разбавления.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны фундаментальные подходы для направленного получения ионообменных мембран на основе ПФСП с заданным комплексом улучшенных свойств посредством физико-химической обработки и создания гибридных материалов, основанные на установлении закономерностей взаимовлияния состава, сорбционных, транспортных свойств и микроструктуры ПФСП мембран.

2. При изучении влияния механической деформации, ультразвукового воздействия и термической обработки при различной влажности установлена взаимосвязь между составом, микроструктурой, сорбционными и транспортными свойствами материалов на основе ПФСП.

3. Предложено описание наблюдаемых эффектов при механической деформации и термической обработке мембран с точки зрения изменения геометрии пор и каналов. Выявлены условия обработки мембран, влияющие на увеличение влагосодержания, ионную проводимость и рост неселективного ионного переноса в результате расширения внутривпорового пространства.

4. Установлено, что одноосное растяжение ПФСП мембран приводит к появлению анизотропии ионного переноса. Проводимость увеличивается в направлении, параллельном одноосному растяжению за счет ориентации системы пор и каналов вдоль направления приложенной нагрузки.

5. Выявлено влияние УЗ обработки растворов ПФСП на свойства мембран, получаемых методом отливки. Обработка раствора полимера способствует получению пленок с высокой степенью связанности пор и каналов и позволяет увеличить протонную проводимость на 40-45%.

6. Установлено влияние внедрения гидратированных оксидов, в том числе с функционализированной поверхностью с протондонорными, протоноакцепторными и гидрофобными группами, кислых солей ГПК и УНТ, на свойства ПФСП мембран. Разработаны материалы на основе ПФСП мембран с высокой протонной проводимостью при высокой и низкой влажности, высокой селективностью переноса катионов и низкой газопроницаемостью.

7. Установлено, что свойства гибридных мембран на основе ПФСП определяются влиянием допанта на внутривпоровое пространство. Для всех типов допантов зависимость протонной проводимости и влагосодержания от их содержания проходит через максимум при 1-5 мас. %.

8. Направленное изменение морфологии мембран на основе ПФСП путем их обработки и внедрения допантов позволяет увеличить мощность МЭБ, чему способствуют повышение связанности пор и каналов, повышение проводимости и снижение газопроницаемости мембран. Присутствие кислых солей ГПК в порах мембран оптимизирует водный баланс в режиме работы ТЭ и позволяет повысить мощность МЭБ при низкой влажности.

9. Выявлено влияние объема и распределения ионов во внутрипоровом пространстве ПФСП мембран на чувствительность потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана. Показана возможность увеличения чувствительности сенсоров в растворах аминокислот и лекарственных препаратов за счет направленной модификации ПФСП мембран.

Список сокращений

БЭТ - Брунауэр-Эммет-Теллер
ГДС – газодиффузионный слой
ГПК - гетерополикислота
ГПХ - гель-проникающая хроматография
ДМА - *N,N*-диметилацетамид
ДМФА - *N,N*-диметилформаид
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
ИГМП - импульсный градиент магнитного поля
ИПС – изопропиловый спирт
ИОЕ – ионообменная емкость
ММР - молекулярно-массовое распределение
МУРР - малоугловое рентгеновское рассеяние
ОВПБ - окислительно-восстановительные поточные батареи
ОКР – область когерентного рассеяния
ПД – потенциал Доннана
ПДФ - 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецил
ПТФЭ - политетрафторэтилен
ПФСП – перфторсульфополимер или перфторсульфополимерный
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РСМА – рентгеноспектральный микроанализ
РФА – рентгенофазовый анализ
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТГА – термогравиметрический анализ
ЭДС – электродвижущая сила
ЭМ – эквивалентная масса
УЗ – ультразвук
ЯМР – ядерный магнитный резонанс
Ala – аланин
Asp – аспаргин
Glu - глутамин
His – гистидин
Met – метионин
Phe – фенилаланин
RH – относительная влажность (Relative humidity)
SA - сульфаниламид
SAA - сульфациетамид
Thiamin - тиамин
Val – валин

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Мембранные технологии для декарбонизации / А. Ю. Алентьев, А. В. Волков, И. В. Воротынцев [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11. – № 5. – С. 283-303.
2. Kusoglu A. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers / A. Kusoglu, A. Z. Weber. – Text : electronic // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117. – № 3. – P. 987-1104.
3. Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application / Y. Prykhodko, K. Fatyeyeva, L. Hespel, S. Marais // Chemical Engineering Journal. – 2020. – P. 127329.
4. Connolly D. J. Fluorocarbon vinyl ether polymers / D. J. Connolly, W. F. Gresham. – U.S. Patent, 1964.
5. Young S. K. Small-angle neutron scattering investigation of structural changes in nafion membranes induced by swelling with various solvents / S. K. Young, S. F. Trevino, N. C. Beck Tan. – Text : electronic // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2002. – Vol. 40. – № 4. – P. 387-400.
6. Mauritz K. A. State of understanding of Nafion / K. A. Mauritz, R. B. Moore. – Text : electronic // Chemical Reviews. – 2004. – Vol. 104. – № 10. – P. 4535-4585.
7. Resnick P. R. A short history of Nafion / P. R. Resnick // Actualité Chimique. – 2006. – Vols. 301-302. – P. 144-147.
8. Alberti G. Evolution of Permanent Deformations (or Memory) in Nafion 117 Membranes with Changes in Temperature, Relative Humidity and Time, and Its Importance in the Development of Medium Temperature PEMFCs / G. Alberti, R. Narducci. // Fuel Cells. – 2009. – Vol. 9. – № 4. – P. 410-420.
9. Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions / H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, H. Takenaka. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36. – № 17. – P. 10527-10540.
10. Feng S. Proton solvation and transport in hydrated Nafion / S. Feng, G. A. Voth. // The Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – Vol. 115. – № 19. – P. 5903-5912.
11. The effect of water content on chain dynamics in nafion membranes measured by neutron spin echo and dielectric spectroscopy / K. A. Page, B. W. Rowe, K. A. Masser, A. Faraone. // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2014. – Vol. 52. – № 9. – P. 624-632.
12. dc Proton conductivity at low-frequency in Nafion conductivity spectrum probed by time-resolved SAXS measurements and impedance spectroscopy / B. R. Matos, E. I. Santiago, J. F. Q.

Rey [et al.]. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2015. – Vol. 53. – № 11. – P. 822-828.

13. Mukaddam M. Gas sorption, diffusion, and permeation in Nafion / M. Mukaddam, E. Litwiller, I. Pinnau. // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – № 1. – P. 280-286.

14. Park J.-S. Proton exchange membranes for fuel cell operation at low relative humidity and intermediate temperature: An updated review / J.-S. Park, M.-S. Shin, C.-S. Kim. // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 5. – № 1. – P. 43-55.

15. Zhang H. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells / H. Zhang, P. K. Shen // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112. – № 5. – P. 2780-2832.

16. Ezzell B. R. Preparation of vinyl ethers / B. R. Ezzell, W. P. Carl, W. A. Mod. – U.S. Patent 1980.

17. Arcella V. Hyflon ion membranes / V. Arcella, C. Troglia, A. Ghielmi // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – Vol. 44. – № 20. – P. 7646-7651.

18. Li J. Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells / J. Li, M. Pan, H. Tang. // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4. – № 8. – P. 3944-3965.

19. Berezina N. P. Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties / N. P. Berezina, S. V. Timofeev, N. A. Kononenko // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 209. – № 2. – P. 509-518.

20. Alberti G. Effects of hydrothermal/thermal treatments on the water-uptake of Nafion membranes and relations with changes of conformation, counter-elastic force and tensile modulus of the matrix / G. Alberti, R. Narducci, M. Sganappa // *Journal of Power Sources*. – 2008. – T. 178. – № 2. – C. 575-583.

21. Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion® membranes / R. Kuwertz, C. Kirstein, T. Turek, U. Kunz // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 500. – P. 225-235.

22. Structure and transport properties of solution-cast Nafion® membranes subjected to hygrothermal aging / F. M. Collette, F. ThomINETTE, H. Mendil-Jakani, G. Gebel. // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 435. – P. 242-252.

23. The effects of thermal annealing on commercial Nafion® membranes / J. E. Hensley, J. D. Way, S. F. Dec, K. D. Abney. // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – Vol. 298. – № 1-2. – P. 190-201.

24. Influences of annealing on the perfluorosulfonate ion-exchanged membranes prepared by melt extrusion / J. Wang, M. Yang, P. Dou [et al.]. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53. – № 36. – P. 14175-14182.

25. Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat

- treatment and drying protocol on sorption and transport properties / L. Maldonado, J.-C. Perrin, J. Dillet, O. Lottin. // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – Vol. 389. – P. 43-56.
26. Impact of hygrothermal aging on structure/function relationship of perfluorosulfonic-acid membrane / S. Shi, T. J. Dursch, C. Blake [et al.]. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2016. – Vol. 54. – № 5. – P. 570-581.
27. Liu L. An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis / L. Liu, W. Chen, Y. Li. // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 504. – P. 1-9.
28. Advances in proton-exchange membranes for fuel cells: an overview on proton conductive channels (PCCs) / L. Wu, Z. Zhang, J. Ran [et al.]. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15. – № 14. – P. 4870.
29. Tripathi B. P. Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications / B. P. Tripathi, V. K. Shahi. // *Progress in Polymer Science*. – 2011. – Vol. 36. – № 7. – P. 945-979.
30. Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications / H. Ahmad, S. K. Kamarudin, U. A. Hasran, W. R. W. Daud. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35. – № 5. – P. 2160-2175.
31. Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells / S. Subianto, M. Pica, M. Casciola [et al.]. // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Vol. 233. – P. 216-230.
32. Cele N. Recent progress on Nafion-based nanocomposite membranes for fuel cell applications / N. Cele, S. S. Ray. // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2009. – Vol. 294. – № 11. – P. 719-738.
33. Moore R. B. Morphology and chemical properties of the Dow perfluorosulfonate ionomers / R. B. Moore, C. R. Martin. // *Macromolecules*. – 1989. – Vol. 22. – № 9. – P. 3594-3599.
34. Investigation of ionomer structure through its dependence on ion exchange capacity (IEC) / E. Moukheiber, G. De Moor, L. Flandin, C. Bas. // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – Vol. 389. – P. 294-304.
35. Nano structure of NAFION: a SAXS study / H.-G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller. // *Electrochimica Acta*. – 2001. – Vol. 46. – № 10-11. – P. 1559-1563.
36. Hsu W. Y. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes / W. Y. Hsu, T. D. Gierke. // *Journal of Membrane Science*. – 1983. – Vol. 13. – № 3. – P. 307-326.
37. Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution / G. Gebel // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41. – № 15. – P. 5829-5838.
38. Gierke T. D. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies / T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson. // *Journal of*

Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1981. – Vol. 19. – № 11. – P. 1687-1704.

39. Gebel G. Small-angle scattering study of short pendant chain perfluorosulfonated ionomer membranes / G. Gebel, R. B. Moore. // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33. – № 13. – P. 4850-4855.
40. Proton and water transport in nano-separated polymer membranes / K. D. Kreuer, M. Ise, A. Fuchs, J. Maier. // *Le Journal de Physique IV*. – 2000. – Vol. 10. – № PR7. – P. Pr7-279-Pr7-281.
41. Структурные изменения в перфторированных мембранах в процессах омыления и ориентационной вытяжки / А. Н. Озерин, А. В. Ребров, А. Н. Якунин [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1986. – Т. 28. – № 2. – С. 254-259.
42. Изучение фазового состояния воды в перфторированных ионообменных мембранах методом малоуглового рентгеновского рассеяния / А. В. Ребров, А. Н. Озерин, А. Н. Якунин [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1987. – Т. 29. – № 7. – С. 1453-1457.
43. Schmidt-Rohr K. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes / K. Schmidt-Rohr, Q. Chen. // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7. – № 1. – P. 75-83.
44. Rubatat L. Rodlike colloidal structure of short pendant chain perfluorinated ionomer solutions / L. Rubatat, G. Gebel, O. Diat. // *Langmuir*. – 1998. – Vol. 14. – № 8. – P. 1977-1983.
45. Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells / K. D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers [et al.]. // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 178. – № 2. – P. 499-509.
46. Yakovlev S. Visualization of clusters in polymer electrolyte membranes by electron microscopy / S. Yakovlev, K. H. Downing // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15. – № 4. – P. 1052-1064.
47. Imaging and microanalysis of thin ionomer layers by scanning transmission electron microscopy / D. A. Cullen, R. Koestner, R. S. Kukreja [et al.]. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161. – № 10. – P. F1111-F1117.
48. Morphology of hydrated as-cast Nafion revealed through cryo electron tomography / F. I. Allen, L. R. Comolli, A. Kusoglu [et al.]. // *ACS Macro Letters*. – 2015. – Vol. 4. – № 1. – P. 1-5.
49. Hydration structure of strongly bound water on the sulfonic acid group in a Nafion membrane studied by infrared spectroscopy and quantum chemical calculation / T. Shimoaka, C. Wakai, T. Sakabe [et al.]. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – № 14. – P. 8843-8849.
50. Does thermal treatment merely make a H₂O-saturated Nafion membrane lose its absorbed water at high temperature? / K. Feng, L. Hou, B. Tang, P. Wu. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – № 14. – P. 9106-9115.

51. Reucroft P. J. Thermodynamics of NafionTM-vapor interactions. I. Water vapor / P. J. Reucroft, D. Rivin, N. S. Schneider. // *Polymer*. – 2002. – Vol. 43. – № 19. – P. 5157-5161.
52. Самодиффузия воды и ионная проводимость в перфторированных сульфокатионных мембранах МФ-4СК / В. И. Волков, Е. В. Волков, С. В. Тимофеев [и др.] // *Журнал Неорганической Химии*. – 2010. – Т. 55. – № 3. – С. 355-357.
53. Kreuer K.-D. The role of internal pressure for the hydration and transport properties of ionomers and polyelectrolytes / K.-D. Kreuer. // *Solid State Ionics*. – 2013. – Vol. 252. – P. 93-101.
54. Correlating Humidity-Dependent Ionically Conductive Surface Area with Transport Phenomena in Proton-Exchange Membranes / Q. He, A. Kusoglu, I. T. Lucas [et al.]. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – Vol. 115. – № 40. – P. 11650-11657.
55. Surface structure of Nafion in vapor and liquid / M. Bass, A. Berman, A. Singh [et al.]. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – Vol. 114. – № 11. – P. 3784-3790.
56. Weber A. Z. Transport in polymer-electrolyte membranes / A. Z. Weber, J. Newman. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2003. – Vol. 150. – № 7. – P. A1008.
57. Freger V. Hydration of ionomers and Schroeder's paradox in Nafion / V. Freger. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – Vol. 113. – № 1. – P. 24-36.
58. Roldughin V. I. On the Schroeder paradox for nonionogenic polymers / V. I. Roldughin, L. V. Karpenko-Jereb. // *Colloid Journal*. – 2017. – Vol. 79. – № 4. – P. 532-539.
59. Ярославцев А. Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах / А. Б. Ярославцев // *Успехи химии*. – 1997. – Т. 66. – С. 641-660.
60. Shi S. Structure-transport relationship of perfluorosulfonic-acid membranes in different cationic forms / S. Shi, A. Z. Weber, A. Kusoglu. // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 220. – P. 517-528.
61. Jalani N. H. The effect of equivalent weight, temperature, cationic forms, sorbates, and nanoinorganic additives on the sorption behavior of Nafion[®] / N. H. Jalani, R. Datta. // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – Vol. 264. – № 1-2. – P. 167-175.
62. NMR investigation of the dynamics of confined water in Nafion-based electrolyte membranes at subfreezing temperatures / I. Nicotera, L. Coppola, C. O. Rossi [et al.]. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – Vol. 113. – № 42. – P. 13935-13941.
63. Water crystallization inside fuel cell membranes probed by X-ray scattering / H. Mendil-Jakani, R. J. Davies, E. Dubard [et al.]. // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 369. – № 1-2. – P. 148-154.
64. Constitutive response and mechanical properties of PFSA membranes in liquid water / A. Kusoglu, Y. Tang, M. Lugo [et al.]. // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195. – № 2. –

P. 483-492.

65. O'Dea J. R. Surface morphology of Nafion at hydrated and dehydrated conditions / J. R. O'Dea, N. J. Economou, S. K. Buratto. // *Macromolecules*. – 2013. – Vol. 46. – № 6. – P. 2267-2274.
66. Mittelsteadt C. K. Simultaneous water uptake, diffusivity and permeability measurement of perfluorinated sulfonic acid polymer electrolyte membranes / C. K. Mittelsteadt, J. Staser. // *ECS Transactions*. – 2011. – Vol. 41. – № 1. – P. 101-121.
67. Fast water diffusion and long-term polymer reorganization during Nafion membrane hydration evidenced by time-resolved small-angle neutron scattering / M. Fumagalli, S. Lyonnard, G. Prajapati [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2015. – Vol. 119. – № 23. – P. 7068-7076.
68. Non-fickian diffusion of water in Nafion / D. T. Hallinan, M. G. De Angelis, M. Giacinti Baschetti [et al.]. // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – № 10. – P. 4667-4678.
69. Thickness dependence of water permeation through proton exchange membranes / M. Adachi, T. Navessin, Z. Xie [et al.]. // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 364. – № 1-2. – P. 183-193.
70. Zhao Q. Diffusion and interfacial transport of water in Nafion / Q. Zhao, P. Majsztik, J. Benziger. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – Vol. 115. – № 12. – P. 2717-2727.
71. Correlated interfacial water transport and proton conductivity in perfluorosulfonic acid membranes / X. Ling, M. Bonn, K. F. Domke, S. H. Parekh // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2019. – Vol. 116. – № 18. – P. 8715-8720.
72. Mekhilef S. Comparative study of different fuel cell technologies / S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – Vol. 16. – № 1. – P. 981-989.
73. Sorption and transport of methanol and ethanol in H⁺-Nafion / Q. Zhao, N. Carro, H. Y. Ryu, J. Benziger. // *Polymer*. – 2012. – Vol. 53. – № 6. – P. 1267-1276.
74. Gates C. M. Equilibrium and diffusion of methanol and water in a nafion 117 membrane / C. M. Gates, J. Newman. // *AIChE Journal*. – 2000. – Vol. 46. – № 10. – P. 2076-2085.
75. Jung B. Effect of methanol on plasticization and transport properties of a perfluorosulfonic ion-exchange membrane / B. Jung, H.-M. Moon, G. N. B. Baroña. // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – № 4. – P. 1880-1885.
76. Ab initio study of cationic polymeric membranes in water and methanol / L. Karpenko-Jereb, E. Rynkowska, W. Kujawski [et al.]. // *Ionics*. – 2016. – Vol. 22. – № 3. – P. 357-367.
77. Skou E. Water and methanol uptake in proton conducting Nafion® membranes / E. Skou, P. Kauranen, J. Hentschel. // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 97. – № 1-4. – P. 333-337.

78. Swelling and permeability of Nafion®117 in water–methanol solutions: An experimental and modelling investigation / L. Chaabane, L. Dammak, D. Grande [et al.]. // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 377. – № 1-2. – P. 54-64.
79. Liquid transport through sulfonated cation-exchange membranes for different water–alcohol solutions / M. P. Godino, V. M. Barragán, J. P. G. Villaluenga [et al.]. // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – Vol. 162. – № 2. – P. 643-648.
80. Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion™ / D. Rivin, C. E. Kendrick, P. W. Gibson, N. S. Schneider. // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42. – № 2. – P. 623-635.
81. Kreuer K.-D. Proton conduction in fuel cells / K.-D. Kreuer. // *Hydrogen-Transfer Reactions*. – Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, . – P. 709-736.
82. Paddison S. J. Proton conduction mechanisms at low degrees of hydration in sulfonic acid–based polymer electrolyte membranes / S. J. Paddison. // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – Vol. 33. – № 1. – P. 289-319.
83. Mechanisms of ion and water transport in perfluorosulfonated ionomer membranes for fuel cells / M. Saito, N. Arimura, K. Hayamizu, T. Okada. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 41. – P. 16064-16070.
84. Стенина И. А. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты / И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев // *Неорганические материалы*. – 2017. – Т. 53. – № 3. – С. 241-251.
85. Ochi S. Investigation of proton diffusion in Nafion®117 membrane by electrical conductivity and NMR / S. Ochi, O. Kamishima, J. Mizusaki. // *Solid State Ionics*. – 2009. – Vol. 180. – № 6-8. – P. 580-584.
86. Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications / T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, F. Uribe, S. Gottesfeld. // *Solid State Ionics*. – 1993. – Vol. 60. – № 1-3. – P. 199-211.
87. Mabuchi T. Relationship between proton transport and morphology of perfluorosulfonic acid membranes: a reactive molecular dynamics approach / T. Mabuchi, T. Tokumasu. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2018. – Vol. 122. – № 22. – P. 5922-5932.
88. Conductance of Nafion 117 membranes as a function of temperature and water content / M. Cappadonia, J. W. Erning, S. M. S. Niaki, U. Stimming. // *Solid State Ionics*. – 1995. – Vol. 77. – P. 65-69.
89. Impact of the solid interface on proton conductivity in Nafion thin films / Y. Ogata, T. Abe, S. Yonemori [et al.]. // *Langmuir*. – 2018. – Vol. 34. – № 50. – P. 15483-15489.
90. Jiang R. Through-plane proton transport resistance of membrane and ohmic resistance distribution in fuel cells / R. Jiang, C. K. Mittelsteadt, C. S. Gittleman // *Journal of the*

Electrochemical Society. – 2009. – Vol. 156. – № 12. – P. 1440-1446.

91. Cooper K. R. Characterizing through-plane and in-plane ionic conductivity of polymer electrolyte membranes / K. R. Cooper // *ECS Transactions*. – 2011. – Vol. 41. – № 1. – P. 1371-1380.
92. The effect of membrane thickness on the conductivity of Nafion / M. N. Tsampas, A. Pikos, S. Brosda [et al.]. // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 51. – № 13. – P. 2743-2755.
93. Seo S. H. The effects of membrane thickness on the performance and impedance of the direct methanol fuel cell / S. H. Seo, C. S. Lee. // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*. – 2010. – Vol. 224. – № 10. – P. 2211-2221.
94. The ionic conductivity of a Nafion® 1100 series of proton-exchange membranes re-cast from butan-1-ol and propan-2-ol / S. M. Slade, T. R. Ralph, C. Ponce de León [et al.]. // *Fuel Cells*. – 2010. – Vol. 10. – № 4. – P. 567-574.
95. Ionic conductivity of an extruded Nafion 1100 EW series of membranes / S. Slade, S. A. Campbell, T. R. Ralph, F. C. Walsh. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2002. – Vol. 149. – № 12. – P. A1556.
96. Depression of proton conductivity in recast Nafion® film measured on flat substrate / Z. Siroma, R. Kakitsubo, N. Fujiwara [et al.]. // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 189. – № 2. – P. 994-998.
97. Yaroslavtsev A. B. Ion conductivity of composite materials on the base of solid electrolytes and ion-exchange membranes / A. B. Yaroslavtsev // *Inorganic Materials*. – 2012. – Vol. 48. – № 13. – P. 1193-1209.
98. Investigation of low-temperature proton transport in Nafion using direct current conductivity and differential scanning calorimetry / E. L. Thompson, T. W. Capehart, T. J. Fuller, J. Jorne. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2006. – Vol. 153. – № 12. – P. A2351.
99. Siu A. Effect of water on the low temperature conductivity of polymer electrolytes / A. Siu, J. Schmeisser, S. Holdcroft. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – № 12. – P. 6072-6080.
100. The importance of water transport on short-side chain perfluorosulfonic acid membrane fuel cells operating under low relative humidity / N. Zhao, D. Edwards, C. Lei [et al.]. // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Vol. 242. – P. 877-883.
101. Morphological differences in short side chain and long side chain perfluorosulfonic acid proton exchange membranes at low and high water contents / N. J. Economou, J. R. O’Dea, T. B. McConnaughy, S. K. Buratto. // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3. – № 42. – P. 19525.
102. Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes / T. A. Zawodzinski,

C. Derouin, S. Radzinski [et al.]. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1993. – Vol. 140. – № 4. – P. 1041.

103. Ise M. Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study / M. Ise, K. D. Kreuer, J. Maier. // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 125. – № 1-4. – P. 213-223.

104. Study of electro-osmotic drag coefficients in Nafion membrane in acid, sodium and potassium forms by electrophoresis NMR / F. Xu, S. Leclerc, D. Stemmelen [et al.]. // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Vol. 536. – P. 116-122.

105. Capillary model of free solvent electroosmotic transfer in ion-exchange membranes: Verification and application / I. V. Falina, V. I. Zabolotsky, O. A. Demina, N. V. Sheldeshov // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 573. – P. 520-527.

106. Peckham T. J. Relationships of acid and water content to proton transport in statistically sulfonated proton exchange membranes: variation of water content via Control of relative humidity / T. J. Peckham, J. Schmeisser, S. Holdcroft. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – Vol. 112. – № 10. – P. 2848-2858.

107. Choi P. Thermodynamics and proton transport in Nafion / P. Choi, N. H. Jalani, R. Datta. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152. – № 3. – P. E84.

108. Structural and transport properties of Nafion in hydrobromic-acid solutions / A. Kusoglu, K. T. Cho, R. A. Prato, A. Z. Weber. // *Solid State Ionics*. – 2013. – Vol. 252. – P. 68-74.

109. Proton exchange membrane performance characterization in VRFB / Z. Tang, R. Keith, D. S. Aaron [et al.]. // *ECS Transactions*. – 2012. – Vol. 41. – № 23. – P. 25-34.

110. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. P. Gnusin. // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 139. – № 1-2. – P. 3-28.

111. Counterion Condensation in Nafion / K. M. Beers, D. T. Hallinan, X. Wang [et al.]. // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44. – № 22. – P. 8866-8870.

112. Paul R. A statistical mechanical model for the calculation of the permittivity of water in hydrated polymer electrolyte membrane pores / R. Paul, S. J. Paddison. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2001. – Vol. 115. – № 16. – P. 7762-7771.

113. Paddison S. J. Proton friction and diffusion coefficients in hydrated polymer electrolyte membranes: Computations with a non-equilibrium statistical mechanical model / S. J. Paddison, R. Paul, T. A. Zawodzinski. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2001. – Vol. 115. – № 16. – P. 7753-7761.

114. Письменская Н. Д. Использование единого набора структурно-кинетических параметров микрогетерогенной модели для описания сорбционных и кинетических свойств

- ионообменных мембран / Н. Д. Письменская, Е. Е. Невакшенова, В. В. Никоненко // Мембраны И Мембранные Технологии. – 2018. – Т. 8. – № 3. – С. 147-156.
115. High pressure NMR study of water self-diffusion in NAFION-117 membrane / J. R. P. Jayakody, P. E. Stallworth, E. S. Mananga [et al.]. // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – № 14. – P. 4260-4262.
116. Ярославцев А. Б. Перфторированные ионообменные мембраны / А. Б. Ярославцев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2013. – Т. 55. – № 11. – С. 1367-1394.
117. Ion mobility in Nafion-117 membranes / I. A. Stenina, P. Sistas, A. I. Rebrov [et al.]. // Desalination. – 2004. – Vol. 170. – № 1. – P. 49-57.
118. Influence of the cationic form of an ion-exchange membrane in the permeability and solubility of methanol/water mixtures / M. P. Godino, V. M. Barragán, J. P. G. Villaluenga, M. A. Izquierdo-Gil. // Separation and Purification Technology. – 2015. – Vol. 148. – P. 10-14.
119. Boakye E. E. Water sorption and ionic diffusion in short side chain perfluorosulfonate ionomer membranes / E. E. Boakye, H. L. Yeager. // Journal of Membrane Science. – 1992. – Vol. 69. – № 1-2. – P. 155-167.
120. Ямпольский Ю. П. Фтор в структуре полимеров: влияние на газоразделительные свойства / Ю. П. Ямпольский, Н. А. Белов, А. Ю. Алентьев // Успехи химии. – 2019. – Т. 88. – № 4. – С. 387-405.
121. Free volume and permeabilities of O₂ and H₂ in Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells / H. F. M. Mohamed, K. Ito, Y. Kobayashi [et al.]. // Polymer. – 2008. – Vol. 49. – № 13-14. – P. 3091-3097.
122. Molecular simulation of gas adsorption, diffusion, and permeation in hydrated Nafion membranes / S. Ban, C. Huang, X.-Z. Yuan, H. Wang. // The Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – Vol. 115. – № 39. – P. 11352-11358.
123. Ямпольский Ю. П. Методы изучения свободного объема в полимерах / Ю. П. Ямпольский // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – С. 66-87.
124. Zhang L. Oxygen permeation studies on alternative proton exchange membranes designed for elevated temperature operation / L. Zhang, C. Ma, S. Mukerjee. // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol. 48. – № 13. – P. 1845-1859.
125. Ohira A. Differences in the oxygen permeation behavior of perfluorinated and hydrocarbon-type polymer electrolyte membranes at elevated temperatures / A. Ohira, S. Kuroda. // European Polymer Journal. – 2015. – Vol. 67. – P. 78-87.
126. Novitski D. Determination of O₂ mass transport at the Pt | PFSA ionomer interface under reduced relative humidity / D. Novitski, S. Holdcroft. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – № 49. – P. 27314-27323.

127. The effect of relative humidity on the gas permeability and swelling in PFSI membranes / J. Catalano, T. Myezwa, M. G. De Angelis [et al.]. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – № 7. – P. 6308-6316.
128. Gas permeation through Nafion. Part 2: resistor network model / M. Schalenbach, M. A. Hoeh, J. T. Gostick [et al.]. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119. – № 45. – P. 25156-25169.
129. Hydrogen permeation in hydrated perfluorosulfonic acid polymer membranes: effect of polymer crystallinity and equivalent weight / K. Takeuchi, A.-T. Kuo, T. Hirai [et al.]. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123. – № 33. – P. 20628-20638.
130. Tsou Y.-M. Hydrogen diffusion, solubility, and water uptake in Dow's short-side-chain perfluorocarbon membranes / Y.-M. Tsou, M. C. Kimble, R. E. White. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1992. – Vol. 139. – № 7. – P. 1913.
131. Büchi F. N. Microelectrode investigation of oxygen permeation in perfluorinated proton exchange membranes with different equivalent weights / F. N. Büchi, M. Wakizoe, S. Srinivasan. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1996. – Vol. 143. – № 3. – P. 927.
132. Carbon dioxide transport in Nafion 1100 EW membrane and in a direct methanol fuel cell / X. Ren, T. D. Myles, K. N. Grew, W. K. S. Chiu. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162. – № 10. – P. F1221-F1230.
133. Ma S. CO₂ permeability in Nafion® EW1100 at elevated temperature / S. Ma, E. Skou. // *Solid State Ionics*. – 2007. – Vol. 178. – № 7-10. – P. 615-619.
134. Alcohol and proton transport in perfluorinated ionomer membranes for fuel cells / M. Saito, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, O. Tatsuhiro. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – № 48. – P. 24410-24417.
135. Physicochemical characterization of ion-exchange membranes in water-methanol mixtures / L. Chaabane, G. Bulvestre, C. Innocent [et al.]. // *European Polymer Journal*. – 2006. – Vol. 42. – № 6. – P. 1403-1416.
136. Rottiers T. Permeability of small alcohols through commercial ion-exchange membranes used in electrodialysis / T. Rottiers, B. Van der Bruggen, L. Pinoy. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – Vol. 55. – № 29. – P. 8215-8224.
137. Transport of methanol and water through Nafion membranes / V. M. Barragán, C. Ruiz-Bauzá, J. P. G. Villaluenga, B. Seoane. // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 130. – № 1-2. – P. 22-29.
138. Ярославцев А. Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта / А. Б. Ярославцев // *Российские нанотехнологии*. – 2012. – Т. 7. – № 9-10. – С. 8-18.

139. Mechanical properties of a reinforced composite polymer electrolyte membrane and its simulated performance in PEM fuel cells / Y. Tang, A. Kusoglu, A. M. Karlsson [et al.]. // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 175. – № 2. – P. 817-825.
140. An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane / Y. Tang, A. M. Karlsson, M. H. Santare [et al.]. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 425. – № 1-2. – P. 297-304.
141. Stress-strain curves of Nafion membranes in acid and salt forms / Y. Kawano, Y. Wang, R. A. Palmer, S. R. Aubuchon. // *Polímeros*. – 2002. – Vol. 12. – № 2. – P. 96-101.
142. Dafalla A. M. Stresses and their impacts on proton exchange membrane fuel cells: A review / A. M. Dafalla, F. Jiang. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – № 4. – P. 2327-2348.
143. Satterfield M. B. Viscoelastic properties of Nafion at elevated temperature and humidity / M. B. Satterfield, J. B. Benziger. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2009. – Vol. 47. – № 1. – P. 11-24.
144. Zhao Q. Mechanical properties of perfluoro sulfonated acids: The role of temperature and solute activity / Q. Zhao, J. Benziger. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2013. – Vol. 51. – № 11. – P. 915-925.
145. Effects of water freezing on the mechanical properties of nafion membranes / F. Teocoli, A. Paolone, O. Palumbo [et al.]. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2012. – Vol. 50. – № 20. – P. 1421-1425.
146. Page K. A. Molecular origins of the thermal transitions and dynamic mechanical relaxations in perfluorosulfonate ionomers / K. A. Page, K. M. Cable, R. B. Moore. // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – № 15. – P. 6472–6484.
147. Iwai Y. Thermal stability of ion-exchange Nafion N117CS membranes / Y. Iwai, T. Yamanishi. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – Vol. 94. – № 4. – P. 679-687.
148. Bauer F. Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion 117 polymer electrolyte membrane / F. Bauer, S. Denneler, M. Willert-Porada // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. – 2005. – Vol. 43. – № 7. – P. 786-795.
149. Nafion β -relaxation dependence on temperature and relative humidity studied by dielectric spectroscopy / B. R. Matos, M. A. Dresch, E. I. Santiago [et al.]. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2013. – Vol. 160. – № 1. – P. F43-F48.
150. Almeida S. H. Thermal behavior of Nafion membranes / S. H. Almeida, Y. Kawano. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 1999. – Vol. 58. – № 3. – P. 569-577.
151. Effects of different treatments of films of PIM-1 on its gas permeation parameters and free volume / L. E. Starannikova, A. Y. Alentiev, R. Y. Nikiforov [et al.] // *Polymer*. – 2021. – Vol. 212.

– P. 123271.

152. Effect of physical aging on the gas transport and sorption in PIM-1 membranes / P. Bernardo, F. Bazzarelli, F. Tasselli [et al.] // *Polymer*. – 2017. – Vol. 113. – P. 283-294.

153. Suppression of aging and plasticization in highly permeable polymers / W. F. Yong, K. H. A. Kwek, K. S. Liao, T. S. Chung // *Polymer*. – 2015. – Vol. 77. – P. 377-386.

154. Analysis of mechanism of Nafion® conductivity change due to hot pressing treatment / D. DeBonis, M. Mayer, A. Omosebi, R. S. Besser // *Renewable Energy*. – 2016. – Vol. 89. – P. 200-206.

155. A critical review on surface-pattern engineering of nafion membrane for fuel cell applications / Y. Ke, W. Yuan, F. Zhou [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 145. – P. 110860.

156. Revealing the surface effect on gas transport and mechanical properties in nonporous polymeric membranes in terms of surface free energy / T. S. Sazanova, K. V. Otvagina, S. S. Kryuchkov [et al.] // *Langmuir*. – 2020. – Vol. 36. – № 43. – P. 12911-12921.

157. Hnatchuk N. Asymmetric polymer materials: Synthesis, structure, and performance / N. Hnatchuk, T. Pawale, X. Li // *Polymer*. – 2022. – Vol. 242. – P. 124607.

158. Effect of direct fluorination on the transport properties and swelling of polymeric materials: A review / N. A. Belov, D. S. Pashkevich, A. Y. Alentiev, A. Tressaud // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – № 9.

159. Effect of surface profiling of a cation-exchange membrane on the phenylalanine and NaCl separation performances in diffusion dialysis / V. Vasil'eva, E. Goleva, N. Pismenskaya [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – Vol. 210. – № June 2018. – P. 48-59.

160. Штамп для морфологической модификации полимеров, способ его получения и способ формирования супергидрофильных и супергидрофобных самоочищающихся покрытий с его использованием / А. А. Елисеев, Д. И. Петухов, Д. А. Булдаков [и др.]. – 2015.

161. Omosebi A. Electron Beam Assisted Patterning and Dry Etching of Nafion Membranes / A. Omosebi, R. S. Besser. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2011. – Vol. 158. – № 10. – P. D603.

162. Development of MEMS-based direct methanol fuel cell with high power density using nanoimprint technology / Y. Zhang, J. Lu, S. Shimano [et al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – Vol. 9. – № 6. – P. 1365-1368.

163. Effects of platinum loading on performance of proton-exchange membrane fuel cells using surface-modified Nafion® membranes / M. Prasanna, E. A. Cho, H. J. Kim [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 160. – № 1. – P. 90-96.

164. Surface modified Nafion® membrane by ion beam bombardment for fuel cell applications / S. A. Cho, E. A. Cho, I. H. Oh [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 155. – № 2. – P. 286-290.
165. Impact of the patterned membrane morphology on PEMFC performances of ultra-low platinum loaded MEAs / S. Cuynet, A. Caillard, J. Bigarré, P. Buvat // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – № 12. – P. 7974-7985.
166. Performance enhancement of membrane electrode assemblies with plasma etched polymer electrolyte membrane in PEM fuel cell / Y. H. Cho, J. W. Bae, Y. H. Cho [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35. – № 19. – P. 10452-10456.
167. Nafion membranes with a porous surface / Q. K. Dang, D. Henkensmeier, N. N. Krishnan [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 460. – P. 199-205.
168. Morphological Factors Affecting the Behavior of Water in Proton Exchange Membrane Materials / G. M. Divoux, K. A. Finlay, J. K. Park [et al.]. // *ECS Transactions*. – 2011. – Vol. 41. – № 1. – P. 87-100.
169. Durable and high performance Nafion membrane prepared through high-temperature annealing methodology / J. Li, X. Yang, H. Tang, M. Pan. // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 361. – № 1-2. – P. 38-42.
170. Annealing effect of perfluorosulfonated ionomer membranes on proton conductivity and methanol permeability / Y. Luan, Y. Zhang, H. Zhang [et al.]. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – Vol. 107. – № 1. – P. 396-402.
171. Influence of hygrothermal aging on the gas and water transport properties of Nafion® membranes / S. Naudy, F. Collette, F. Thominette [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 451. – P. 293-304.
172. Coms F. D. A Mechanistic Study of Perfluorosulfonic Acid Membrane Water Permeance Degradation in Air / F. D. Coms, T. J. Fuller, C. P. Schaffer. // *ECS Transactions*. – 2015. – Vol. 69. – № 17. – P. 189-204.
173. Fuel cell rejuvenation of hygrothermally aged Nafion® / F. M. Collette, F. Thominette, S. Escribano [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 202. – P. 126-133.
174. Changes in Nafion® 117 internal structure and related properties during exposure to elevated temperature and pressure in an aqueous environment / J. Mališ, M. Paidar, T. Bystron [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 262. – P. 264-275.
175. Does power ultrasound affect Nafion® dispersions? / M. Adamski, N. Peressin, S. Holdcroft, B. G. Pollet. // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2020. – Vol. 60. – P. 104758.
176. Pollet B. G. The importance of ultrasonic parameters in the preparation of fuel cell catalyst inks / B. G. Pollet, J. T. E. Goh // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 128. – P. 292-303.

177. Jacobs C. J. Influence of catalyst ink mixing procedures on catalyst layer properties and in-situ PEMFC performance / C. J. Jacobs. – 2016. – 119 p.
178. Herring A. M. Inorganic–Polymer Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells / A. M. Herring. // *Journal of Macromolecular Science, Part C Polymer Reviews*. – 2007. – Vol. 46. – № 3. – P. 245-296.
179. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А. Б. Ярославцев, Ю. А. Добровольский, Л. С. Шаглаева [и др.] // *Успехи химии*. – 2012. – Т. 81. – № 3. – С. 191-220.
180. Chatterjee A. Fabrication Techniques for the Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells / A. Chatterjee, D. P. Hansora // *Organic–Inorganic Composite Polymer chatElectrolyte Membranes* / ed. Inamuddin. – Springer International Publishing, 2017. – P. 359-380.
181. Nafion/Surface Modified Ceria Hybrid Membranes for Fuel Cell Application / P. A. Yurova, V. R. Malakhova, E. V. Gerasimova [et al.]. // *Polymers 2021*, Vol. 13, Page 2513. – 2021. – Vol. 13. – № 15. – P. 2513.
182. Moster A. L. Hydration and proton conduction in Nafion/ceramic nanocomposite membranes produced by solid-state processing of powders from mechanical attrition / A. L. Moster, B. S. Mitchell. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – Vol. 113. – № 1. – P. 243-250.
183. Hybrid inorganic–organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt.% of M_xO_y ($M = Ti, Zr, Hf, Ta$ and W): Part I. Synthesis, properties and vibrational studies / V. Di Noto, R. Gliubizzi, E. Negro [et al.]. // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 53. – № 4. – P. 1618-1627.
184. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges / S. Bose, T. Kuila, T. X. H. Nguyen [et al.]. // *Progress in Polymer Science*. – 2011. – Vol. 36. – № 6. – P. 813-843.
185. Influence of sol-gel media on the properties of Nafion-SiO₂ hybrid electrolytes for high performance proton exchange membrane fuel cells operating at high temperature and low humidity / M. A. Dresch, R. A. Isidoro, M. Linardi [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 94. – P. 353-359.
186. Novel Nafion composite membranes with mesoporous silica nanospheres as inorganic fillers / Y. Jin, S. Qiao, L. Zhang [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 185. – № 2. – P. 664-669.
187. Rodgers M. P. Transport properties of composite membranes containing silicon dioxide and Nafion® / M. P. Rodgers, Z. Shi, S. Holdcroft // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – Vol. 325. – № 1. – P. 346-356.
188. In-situ sulfonation of targeted silica-filled Nafion for high-temperature PEM fuel cell

- application / G. Xu, Z. Wei, S. Li [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – № 56. – P. 29711-29716.
189. Effect of filler surface functionalization on the performance of Nafion/Titanium oxide composite membranes / C. De Bonis, D. Cozzi, B. Mecheri [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 147. – P. 418-425.
190. Investigation on sulfuric acid sulfonation of in-situ sol–gel derived Nafion/SiO₂ composite membrane / C.-C. Ke, X.-J. Li, Q. Shen [et al.]. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36. – № 5. – P. 3606-3613.
191. Nafion membranes modified with silica sulfuric acid for the elevated temperature and lower humidity operation of PEMFC / G. Gnana Kumar, A. R. Kim, K. Suk Nahm, R. Elizabeth // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34. – № 24. – P. 9788-9794.
192. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, допированных сульфированным оксидом циркония / П. А. Юрова, У. С. Аладышева, И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев // *Электрохимия*. – 2019. – Т. 55. – № 12. – С. 1569-1576.
193. Improvement of ion conductivity and selectivity of heterogeneous membranes by sulfated zirconia modification / I. A. Stenina, P. A. Yurova, L. Novak [и др.] // *Colloid and Polymer Science*. – 2021. – Т. 299. – С. 719-728.
194. Hybrid inorganic-organic nanocomposite polymer electrolytes based on Nafion and fluorinated TiO₂ for PEMFCs / M. Bettioli, F. Bassetto, N. Boaretto [et al.]. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – № 7. – P. 6169-6181.
195. New inorganic–organic proton conducting membranes based on Nafion and hydrophobic fluoroalkylated silica nanoparticles / V. Di Noto, N. Boaretto, E. Negro, G. Pace. // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195. – № 23. – P. 7734-7742.
196. Nafion® 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100 °C / P. Costamagna, C. Yang, A. B. Bocarsly, S. Srinivasan // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 47. – № 7. – P. 1023-1033.
197. Bauer F. Characterisation of zirconium and titanium phosphates and direct methanol fuel cell (DMFC) performance of functionally graded Nafion(R) composite membranes prepared out of them / F. Bauer, M. Willert-Porada // *Journal of Power Sources*. – 2005. – Vol. 145. – № 2. – P. 101-107.
198. Novel Nafion–zirconium phosphate nanocomposite membranes with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity / G. Alberti, M. Casciola, D. Capitani [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 52. – № 28. – P. 8125-8132.
199. Heteropolyacids for fuel cell applications / M. Kourasi, R. G. A. Wills, A. A. Shah, F. C. Walsh // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 127. – P. 454-466.

200. Nafion/silicon oxide/phosphotungstic acid nanocomposite membrane with enhanced proton conductivity / A. Mahreni, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum [et al.]. // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – Vol. 327. – № 1-2. – P. 32-40.
201. Preparation and characterization of phosphotungstic acid-derived salt/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells / M. Amirinejad, S. S. Madaeni, M. A. Navarra [et al.]. // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – № 3. – P. 988-998.
202. Phosphotungstic acid (HPW) molecules anchored in the bulk of Nafion as methanol-blocking membrane for direct methanol fuel cells / Y. Xiang, M. Yang, J. Zhang [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 368. – № 1-2. – P. 241-245.
203. Beneficial effect of carbon nanotubes on the performances of Nafion membranes in fuel cell applications / J. M. Thomassin, J. Kollar, G. Caldarella [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – Vol. 303. – № 1-2. – P. 252-257.
204. Carbon nanotubes reinforced nafion composite membrane for fuel cell applications / Y. H. Liu, B. Yi, Z. G. Shao [et al.]. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2006. – Vol. 9. – № 7. – P. A356.
205. Nafion and carbon nanotube nanocomposites for mixed proton and electron conduction / V. Ijeri, L. Cappelletto, S. Bianco [et al.]. // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 363. – № 1-2. – P. 265-270.
206. Functionalized carbon nanotube dispersion in a Nafion® composite membrane for proton exchange membrane fuel cell applications / H. K. Lee, Y. H. Kim, Y. Park [et al.]. // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2011. – Vol. 6. – № 3. – P. 357-362.
207. Carbon Nanotubes Based Nafion Composite Membranes for Fuel Cell Applications / N. P. Cele, S. Sinha Ray, S. K. Pillai [et al.]. // *Fuel Cells*. – 2010. – Vol. 10. – № 1. – P. 64-71.
208. Tohidian M. Surface modified multi-walled carbon nanotubes and Nafion nanocomposite membranes for use in fuel cell applications / M. Tohidian, S. R. Ghaffarian. // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2018. – Vol. 29. – № 4. – P. 1219-1226.
209. Kannan R. Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Nafion-Based Composite Membranes with Functionalized Carbon Nanotubes / R. Kannan, B. A. Kakade, V. K. Pillai. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47. – № 14. – P. 2653-2656.
210. Cation-exchange membrane as nanoreactor: Intermatrix synthesis of platinum–copper core–shell nanoparticles / D. N. Muraviev, J. Macanás, J. Parrondo [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2007. – Vol. 67. – № 12. – P. 1612-1621.
211. Новикова С. А. Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с металлсодержащими частицами меди и серебра на основе перфторированной мембраны

- МФ-4СК и сульфированного полиэфирэфиркетона / С. А. Новикова, Г. Ю. Юрков, А. Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 7. – С. 885-891.
212. Novikova S. A. Synthesis and transport properties of membrane materials with incorporated metal nanoparticles / S. A. Novikova, G. Y. Yurkov, A. B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Communications*. – 2010. – Vol. 20. – № 2. – P. 89-91.
213. Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: Electrotransport phenomena and morphology / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, A. A.-R. Sytcheva [et al.]. // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54. – № 8. – P. 2342-2352.
214. Evaluation of polyaniline-Nafion® composite membranes for direct methanol fuel cells durability tests / R. Escudero-Cid, M. Montiel, L. Sotomayor [et al.]. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – № 25. – P. 8182-8192.
215. The influence of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modification on the transport properties and fuel cell performance of Nafion-117 membranes / I. A. Stenina, P. A. Yurova, T. S. Titova [et al.]. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2021. – Vol. 138. – № 27. – P. 50644.
216. Заболоцкий В. И. Капиллярная модель электроосмотического переноса свободного растворителя через ионообменные мембраны / В. И. Заболоцкий, О. А. Демина, К. В. Протасов // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50. – № 5. – С. 462-469.
217. Заболоцкий В. И. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида натрия с гибридными органо-неорганическими ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, К. В. Протасов, М. В. Шарафан // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46. – № 9. – С. 1044-1051.
218. Диффузионные свойства двухслойных мембран на основе МК-40 и МФ-4СК, модифицированной оксидами кремния и циркония / Ю. А. Караванова, З. М. Каськова, А. Г. Вересов, А. Б. Ярославцев // *Журнал неорганической химии*. – 2010. – Т. 55. – № 4. – С. 531-536.
219. Транспортные свойства асимметричных ионообменных мембран на основе МК-40, МФ-4СК и полианилина / П. А. Юрова, Ю. А. Караванова, Ю. Г. Горбунова, А. Б. Ярославцев // *Мембраны И Мембранные Технологии*. – 2014. – Т. 4. – № 1. – С. 26-30.
220. Impact of heterogeneous cation-exchange membrane surface modification on chronopotentiometric and current–voltage characteristics in NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ solutions / V. V. Gil, M. A. Andreeva, L. Jansezian [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 281. – P. 472-485.
221. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электродиализе (обзор) / В. В. Никоненко, С. А. Мареев, Н. Д. Письменская [и др.] // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. – № 10. – С. 1256-1289.

222. The development of electroconvection at the surface of a heterogeneous cation-exchange membrane modified with perfluorosulfonic acid polymer film containing titanium oxide / V. Gil, M. Porozhnyy, O. Rybalkina [et al.] // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – № 6. – P. 1-21.
223. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / E. D. Belasova, N. A. Melnik, N. D. Pismenskaya [и др.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Т. 59. – С. 412-423.
224. Tanaka Y. Ion exchange membranes : fundamentals and applications / Y. Tanaka. – 2015. – 500 p.
225. Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost / N. Guerrero Moreno, M. Cisneros Molina, D. Gervasio, J. F. Pérez Robles. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 52. – P. 897-906.
226. Hosseiny S. S. Ion exchange membranes for vanadium redox flow batteries / S. S. Hosseiny, M. Wessling // *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*. – 2011. – P. 413-434.
227. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications / A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 101. – P. 27-40.
228. Hwang B.-J. Characteristics of Pt/Nafion® electrodes prepared by a Takenata–Torikai method in sensing hydrogen / B.-J. Hwang, Y.-C. Liu, Y.-L. Chen // *Materials Chemistry and Physics*. – 2001. – Vol. 69. – № 1. – P. 267-273.
229. Morris D. R. Development of Electrochemical Sensors for Hydrogen, Oxygen, and Water Using Perfluorosulfonic Acid Membranes / D. R. Morris, X. Sun, L. Yang. – Text : electronic. – 1992. – P. 240-253.
230. Amperometric hydrogen gas sensor based on Pt/C/Nafion electrode and ionic electrolyte / Z. Zhi, W. Gao, J. Yang [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2022. – Vol. 367. – P. 132137.
231. Mercado R. C. In vitro and in vivo mineralization of Nafion membrane used for implantable glucose sensors / R. C. Mercado, F. Moussy // *Biosensors and Bioelectronics*. – 1998. – Vol. 13. – № 2. – P. 133-145.
232. In vivo characterisation of a Nafion ®-modified Pt electrode for real-time nitric oxide monitoring in brain extracellular fluid / N. J. Finnerty, S. L. O’Riordan, F. O. Brown [et al.] // *Analytical Methods*. – 2012. – Vol. 4. – № 2. – P. 550-557.
233. Ma W. Direct electron transfer and electrocatalysis of hemoglobin in ZnO coated multiwalled carbon nanotubes and Nafion composite matrix / W. Ma, D. Tian // *Bioelectrochemistry*. – 2010. – Vol. 78. – № 2. – P. 106-112.

234. Noh H. B. Selective nonenzymatic bilirubin detection in blood samples using a Nafion/Mn–Cu sensor / H. B. Noh, M. S. Won, Y. B. Shim // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2014. – Vol. 61. – P. 554-561.
235. Characterisation of a Nafion film by optical fibre Fabry–Perot interferometry for humidity sensing / J. S. Santos, I. M. Raimundo, C. M. B. Cordeiro [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – Vol. 196. – P. 99-105.
236. Novel non-covalent sulfonated multiwalled carbon nanotubes from p-toluenesulfonic acid/glucose doped polypyrrole for electrochemical capacitors / Q. Fu, B. Gao, H. Dou [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2011. – Vol. 161. – № 5-6. – P. 373-378.
237. Geometric optimization of sonoreactors for the enhancement of sonochemical activity / Y. Son, M. Lim, M. Ashokkumar, J. Khim. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – № 10. – P. 4096-4103.
238. Углеродные нанотрубки как эффективный носитель катализатора для топливных элементов с прямым окислением кислорода / О. В. Корчагин, В. Т. Новиков, Э. Г. Раков [и др.] // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46. – № 8. – С. 939-947.
239. Nanocomposite Cathode Catalysts Containing Platinum Deposited on Carbon Nanotubes Modified by O, N, and P Atoms / V. Bogdanovskaya, I. Vernigor, M. Radina [et al.]. // *Catalysts* 2021, Vol. 11, Page 335. – 2021. – Vol. 11. – № 3. – P. 335.
240. Relaxation of proton conductivity and stress in proton exchange membranes under strain / D. Liu, M. a. Hickner, S. W. Case, J. J. Lesko // *Journal of Engineering Materials and Technology*. – 2006. – Vol. 128. – № 4. – P. 503.
241. Loppinet B. Small-angle scattering study of perfluorosulfonated ionomer solutions / B. Loppinet, G. Gebel, C. E. Williams // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – Vol. 101. – № 10. – P. 1884-1892.
242. Nafion in dilute solvent systems: Dispersion or solution? / C. Welch, A. Labouriau, R. Hjelm [et al.] // *ACS Macro Letters*. – 2012. – Vol. 1. – № 12. – P. 1403-1407.
243. Crothers A. R. Impact of Nano- and Mesoscales on Macroscopic Cation Conductivity in Perfluorinated-Sulfonic-Acid Membranes / A. R. Crothers, C. J. Radke, A. Z. Weber. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121. – № 51. – P. 28262-28274.
244. Morphology study of Nafion membranes prepared by solutions casting / H.-L. Lin, T. L. Yu, C.-H. Huang, T.-L. Lin. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2005. – Vol. 43. – № 21. – P. 3044-3057.
245. Solvent effect on the Nafion agglomerate morphology in the catalyst layer of the proton exchange membrane fuel cells / T.-H. Kim, J.-Y. Yi, C.-Y. Jung [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – № 1. – P. 478-485.

246. Influence of the Nafion agglomerate morphology on the water-uptake behavior and fuel cell performance in the proton exchange membrane fuel cells / T.-H. Kim, J. H. Yoo, T. Maiyalagan, S.-C. Yi // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 481. – P. 777-784.
247. The Effect of Cathode Structures on Nafion Membrane Durability / B. Choi, D. A. Langlois, N. Mack [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161. – № 12. – P. F1154-F1162.
248. Tesfaye M. Interplay between Swelling Kinetics and Nanostructure in Perfluorosulfonic Acid Thin-Films: Role of Hygrothermal Aging / M. Tesfaye, D. I. Kushner, A. Kusoglu. // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2019. – Vol. 1. – № 4. – P. 631-635.
249. Impact of Dispersion Solvent on Ionomer Thin Films and Membranes / S. A. Berlinger, P. J. Dudenas, A. Bird [et al.]. // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2020. – Vol. 2. – № 12. – P. 5824-2834.
250. Morphology Changes in Perfluorosulfonated Ionomer from Thickness and Thermal Treatment Conditions / X. Gao, K. Yamamoto, T. Hirai [et al.]. // *Langmuir*. – 2020. – Vol. 36. – № 14. – P. 3871-3878.
251. Nafion-based composite electrolytes for proton exchange membrane fuel cells operating above 120 °C with titania nanoparticles and nanotubes as fillers / B. R. Matos, E. I. Santiago, J. F. Q. Rey [et al.]. // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – № 3. – P. 1061-1068.
252. Nafion®/histidine functionalized carbon nanotube: High-performance fuel cell membranes / M. S. Asgari, M. Nikazar, P. Molla-abbasi, M. M. Hasani-Sadrabadi. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – № 14. – P. 5894-5902.
253. Composites Nafion-titania membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) applications at low relative humidity levels: Chemical physical properties and electrochemical performance / A. Saccà, A. Carbone, I. Gatto [et al.]. // *Polymer Testing*. – 2016. – Vol. 56. – P. 10-18.
254. Peng K.-J. J. Nanohybrids of graphene oxide chemically-bonded with Nafion: Preparation and application for proton exchange membrane fuel cells / K.-J. J. Peng, J.-Y. Y. Lai, Y.-L. L. Liu. // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 514. – P. 86-94.
255. Litster S. PEM fuel cell electrodes / S. Litster, G. McLean // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 130. – № 1-2. – P. 61-76.
256. Takahashi I. Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes / I. Takahashi, S. S. Kocha // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195. – № 19. – P. 6312-6322.
257. Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review / E. H. Majlan, D. Rohendi, W. R. W. Daud [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 89. – P. 117-

- 134.
258. Pollet B. G. Let's not ignore the ultrasonic effects on the preparation of fuel cell materials / B. G. Pollet // *Electrocatalysis*. – 2014. – Vol. 5. – № 4. – P. 330-343.
259. Mohod A. V. Ultrasonic degradation of polymers: Effect of operating parameters and intensification using additives for carboxymethyl cellulose (CMC) and polyvinyl alcohol (PVA) / A. V. Mohod, P. R. Gogate. // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2011. – Vol. 18. – № 3. – P. 727-734.
260. Momand H. The effect of ultrasound on Nafion® polymer in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) / H. Momand. – 2013. – 119 p.
261. Price G. J. Ultrasonic degradation of polymer solutions: 2. The effect of temperature, ultrasound intensity and dissolved gases on polystyrene in toluene / G. J. Price, P. F. Smith. // *Polymer*. – 1993. – Vol. 34. – № 19. – P. 4111-4117.
262. Mechanically-Induced Chemical Changes in Polymeric Materials / M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen [et al.]. // *Chemical Reviews*. – 2009. – Vol. 109. – № 11. – P. 5755-5798.
263. The role of mass and length in the sonochemistry of polymers / M. Schaefer, B. Icli, C. Weder [et al.]. // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – № 5. – P. 1630-1636.
264. Ярославцев А. Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4. – № 3-3. – С. 33-53.
265. Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime / M. P. Rodgers, L. J. Bonville, H. R. Kunz [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112. – № 11. – P. 6075-6103.
266. Solasi R. Creep and stress-rupture of Nafion® membranes under controlled environment / R. Solasi, X. Huang, K. Reifsnider. // *Mechanics of Materials*. – 2010. – Vol. 42. – № 7. – P. 678-685.
267. On mechanical behavior and in-plane modeling of constrained PEM fuel cell membranes subjected to hydration and temperature cycles / R. Solasi, Y. Zou, X. Huang [et al.]. // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 167. – № 2. – P. 366-377.
268. Nanostructure of Nafion membrane material as a function of mechanical load studied by SAXS / V. Barbi, S. S. Funari, R. Gehrke [et al.] // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – № 17. – P. 4853-4861.
269. Взаимосвязь морфологии, наноструктуры и прочностных свойств перфторированных протонпроводящих мембран типа Aquivion®, полученных методом полива из раствора / О. Н. Приманченко, А.С. Одинокоев, В. Г. Баранов [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. – № 1. – С. 110-114.
270. Moore R. B. Procedure for preparing solution-cast perfluorosulfonate ionomer films and

- membranes / R. B. Moore, C. R. Martin. // *Analytical Chemistry*. – 1986. – Vol. 58. – № 12. – P. 2569-2570.
271. Origin of toughness in dispersion-cast Nafion membranes / Y. S. Kim, C. F. Welch, R. P. Hjelm [et al.]. // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – № 7. – P. 2161-2172.
272. Berlinger S. A. Inherent acidity of perfluorosulfonic acid ionomer dispersions and implications for ink aggregation / S. A. Berlinger, B. D. McCloskey, A. Z. Weber. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2018. – Vol. 122. – № 31. – P. 7790-7796.
273. Tarokh A. Atomistic MD study of Nafion dispersions: role of solvent and counterion in the aggregate structure, ionic clustering, and acid dissociation / A. Tarokh, K. Karan, S. Ponnurangam. // *Macromolecules*. – 2020. – Vol. 53. – № 1. – P. 288-301.
274. Coarse-grained molecular dynamics simulation of perfluorosulfonic acid polymer in water-ethanol mixtures / A. T. Kuo, S. Urata, K. Nakabayashi [et al.]. // *Macromolecules*. – 2021. – Vol. 54. – № 2. – P. 609-620.
275. Origin of toughness in dispersion-cast Nafion membranes / Y. S. Kim, C. F. Welch, R. P. Hjelm [et al.]. // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – № 7. – P. 2161-2172.
276. Adewuyi Y. G. Sonochemistry: environmental science and engineering applications / Y. G. Adewuyi. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – Vol. 40. – № 22.
277. Advanced materials for improved PEMFC performance and life / D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry [et al.]. // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 131. – № 1-2. – P. 41-48.
278. Yaroslavtsev A. B. Hybrid membranes containing inorganic nanoparticles / A. B. Yaroslavtsev, Y. P. Yampolskii. // *Mendeleev Communications*. – 2014. – Vol. 24. – № 6. – P. 319-326.
279. Сафронова Е. Ю. Протонпроводящие гибридные материалы на основе перфторированной сульфокатионитной мембраны МФ-4СК и наночастиц SiO₂, ZrO₂ и H₃PW₁₂O₄₀ / Е. Ю. Сафронова. – Диссертация. ИОНХ РАН, 2011. – 126 с.
280. Иванов В. К. Синтез ультратонких пластин диоксида церия / В. К. Иванов, Полежаева О.С. // *Журнал Неорганической Химии*. – 2009. – Т. 54. – № 10. – С. 1602-1604.
281. Golubenko D. V. Improving the conductivity and permselectivity of ion-exchange membranes by introduction of inorganic oxide nanoparticles: impact of acid–base properties / D. V. Golubenko, R. R. Shaydullin, A. B. Yaroslavtsev // *Colloid and Polymer Science*. – 2019. – Vol. 297. – № 5. – P. 741-748.
282. Asymmetry of diffusion permeability of bi-layer membranes / A. N. Filippov, V. M. Starov, N. A. Kononenko, N. P. Berezina // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 139. – № 1-2. – P. 29-44.

283. Электротранспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно-модифицированных полианилином / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, А. Н. Филиппов [и др.] // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46. – № 5. – С. 515-524.
284. Yan Z. B. 19F double quantum NMR spectroscopy: A tool for probing dynamics in proton-conducting fluorinated polymer materials / Z. B. Yan, D. H. Brouwer, G. R. Goward // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – № 19. – P. 7331-7339.
285. Zundel G. Hydrogen Bonds with Large Proton Polarizability and Proton Transfer Processes in Electrochemistry and Biology / G. Zundel. // *Advances in Chemical Physics*. – John Wiley & Sons, Ltd, 2007. – P. 1-217.
286. Page K. A. Variable temperature ¹⁹F solid-state NMR study of the effect of electrostatic interactions on thermally-stimulated molecular motions in perfluorosulfonate ionomers / K. A. Page, W. Jarrett, R. B. Moore. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2007. – Vol. 45. – № 16. – P. 2177-2186.
287. Selectivity of transport processes in ion-exchange membranes: relationship with the structure and methods for its improvement / I. Stenina, D. Golubenko, V. Nikonenko, A. Yaroslavtsev. // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – Vol. 21. – № 15. – P. 5517.
288. Влияние величины рН осаждения и термообработки на свойства гидратированного оксида циркония / И. А. Стенина, Е. Ю. Воропаева, А. Г. Вересов [и др.] // *Журнал Неорганической Химии*. – 2008. – Т. 53. – № 3. – С. 397-403.
289. Влияние условий синтеза и термообработки на свойства гидратированного оксида кремния / А. Б. Ильин, А. Лысова, Е. Ю. Сафронова [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2011. – Т. 11. – № 6. – С. 857-864.
290. Модификация структуры мезопористого оксида титана путем экстракции темплата растворителем / М. В. Харламова, И. В. Колесник, А. С. Шапорев [и др.] // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. – 2008. – Т. 1 (57). – С. 43-49.
291. Shcherbakov A. B. Biological, biomedical and pharmaceutical applications of cerium oxide / A. B. Shcherbakov, N. M. Zholobak, V. K. Ivanov // *Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications*. – 2020. – P. 279-358.
292. Проводящие свойства в системах на основе высокомолекулярных сульфокислот и полианилина / И. А. Стенина, А. А. Ильина, И. Ю. Пинус [и др.] // *Известия АН, Серия химическая*. – 2008. – № 11. – С. 2219-2222.
293. Ярославцев А. Б. Строение, состав и электропроводность 12-вольфрамофосфатов калия, рубидия и цезия / А. Б. Ярославцев, Е. М. Ярославцева, В. Ф. Чуваев // *Журнал Неорганической Химии*. – 1994. – Т. 39. – № 6. – С. 948-950.
294. Ярославцев А. Б. Строение и механизм электропереноса в гидратированном

- вольфрамфосфате таллия / А. Б. Ярославцев, Е. М. Ярославцева, В. . Чуваев // Журнал неорганической химии. – 1990. – Т. 35. – № 11. – С. 2769-2772.
295. Получение композиционных мембран МФ-4СК с анизотропным распределением полианилина и асимметрия ионного транспорта в них / А. А. Лысова, И. А. Стенина, Ю. Г. Горбунова, А. . Ярославцев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2011. – Т. 53. – № 1. – С. 130-136.
296. Воропаева Е. Ю. Ионный перенос в мембранах МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом циркония / Е. Ю. Воропаева, И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 11. – С. 1797-1801.
297. Enhancement in proton conductivity and thermal stability in Nafion membranes induced by incorporation of sulfonated carbon nanotubes / C. Yin, J. Li, Y. Zhou [et al.] // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2018. – Vol. 10. – № 16. – P. 14026-14035.
298. Wang J. System integration, durability and reliability of fuel cells: Challenges and solutions / J. Wang // Applied Energy. – 2017. – Vol. 189. – P. 460-479.
299. Degradation behaviors of perfluorosulfonic acid polymer electrolyte membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells under varied acceleration conditions / S. Mu, C. Xu, Q. Yuan [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Vol. 129. – № 3. – P. 1586-1592.
300. Zatoń M. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review / M. Zatoń, J. Rozière, D. J. Jones. // Sustainable Energy & Fuels. – 2017. – Vol. 1. – № 3. – P. 409-438.
301. Chemical degradation of Nafion ionomer at a catalyst interface of polymer electrolyte fuel cell by hydrogen and oxygen feeding in the anode / D. Kurniawan, H. Arai, S. Morita, K. Kitagawa. // Microchemical Journal. – 2013. – Vol. 106. – P. 384-388.
302. Паршина А. В. Потенциометрическое определение органических и неорганических ионов в водных растворах с помощью перекрестно чувствительных сенсоров на основе гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран / А. В. Паршина. – Диссертация. ВГУ. 2016. – 265 с.
303. Validation of a stability-indicating spectrometric method for the determination of sulfacetamide sodium in pure form and ophthalmic preparations / S. Ahmed, N. Anwar, M. A. Sheraz, I. Ahmad // Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences. – 2017. – Vol. 9. – № 2. – P. 126-134.

Приложения

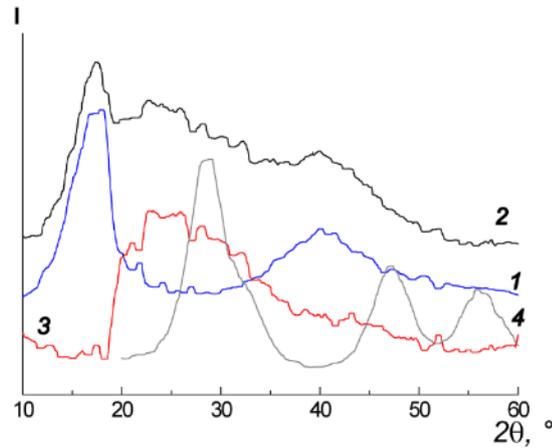
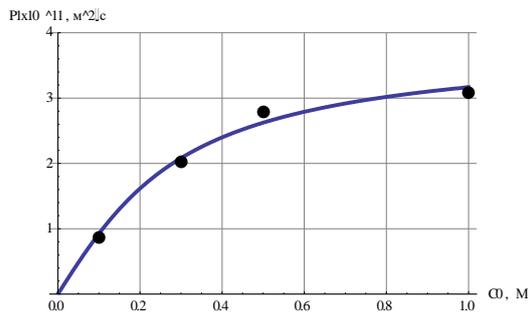
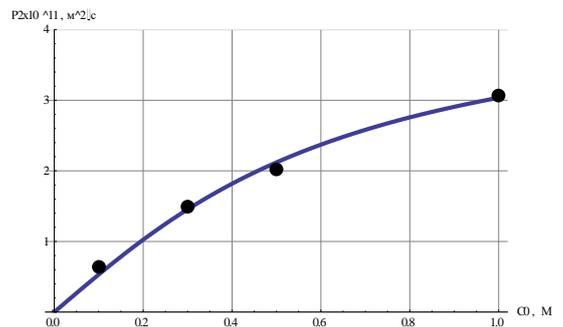


Рисунок П 1 – Фрагменты рентгенограмм мембран МФ-4СК (1), МФ-4СК+CeO₂, полученной методом *in situ* из раствора Ce(NO₃)₃ после выдерживания в течение 60 минут (2), разница спектров мембран МФ-4СК+CeO₂ и МФ-4СК (3) и порошка CeO₂, полученного в аналогичных условиях (4)

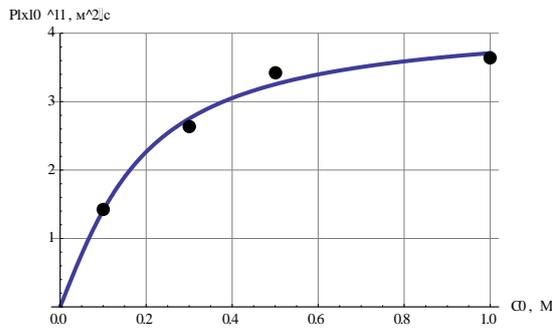


а

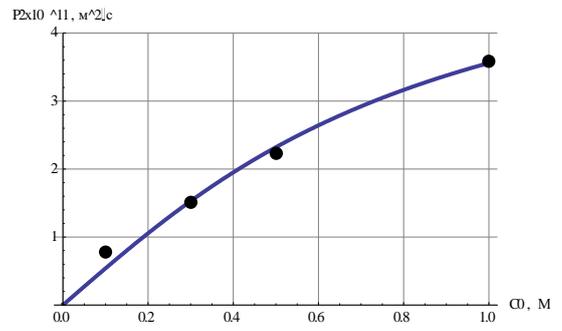


б

Рисунок П 2 - Зависимость диффузионной проницаемости растворов NaCl (а) и HCl (б) через мембрану МФ-4СК от их концентрации: экспериментально полученные (точки) и теоретически рассчитанные (линии)

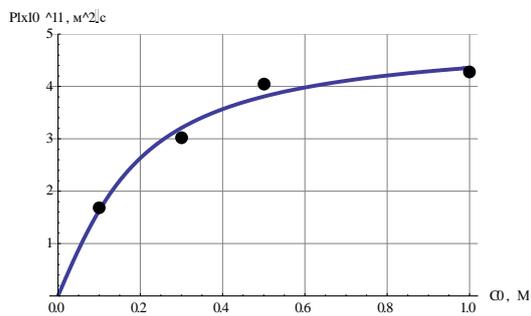


а

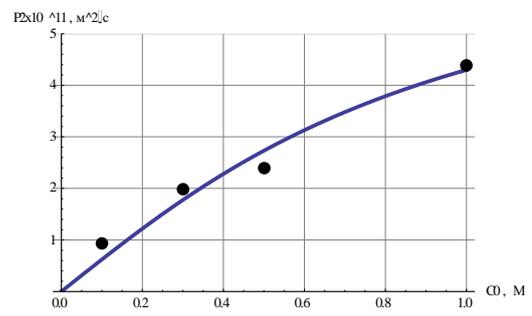


б

Рисунок П 3 - - Зависимость диффузионной проницаемости растворов NaCl (а) и HCl (б) через мембрану МФ-4СК+1.5 мас.% SiO₂ от их концентрации: экспериментально полученные (точки) и теоретически рассчитанные (линии).

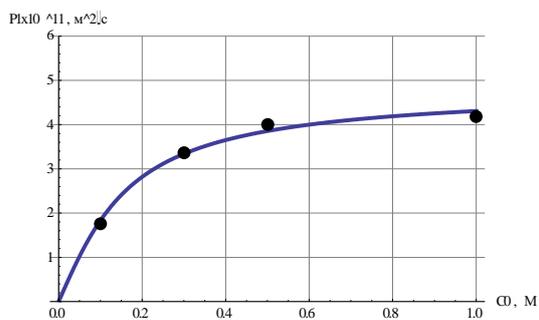


а

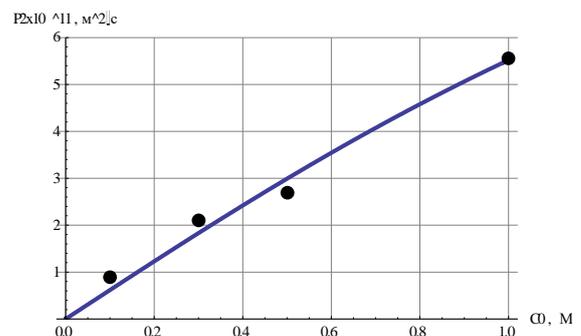


б

Рисунок П 4 - Зависимости диффузионной проницаемости растворов NaCl (а) и HCl (б) через мембрану МФ-4СК+3 мас.% SiO₂ от их концентрации: экспериментально полученные (точки) и теоретически рассчитанные (линии)

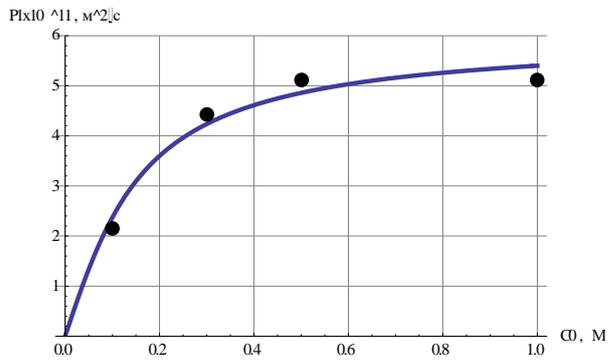


(а)

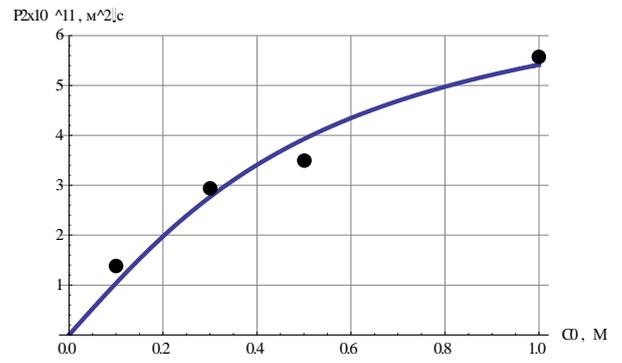


(б)

Рисунок П 5 - Зависимости диффузионной проницаемости растворов NaCl (а) и HCl (б) через мембрану МФ-4СК+5 мас.% SiO₂ от их концентрации: экспериментально полученные (точки) и теоретически рассчитанные (линии)

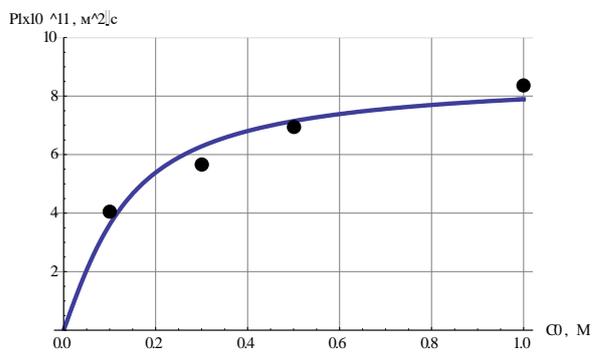


(a)

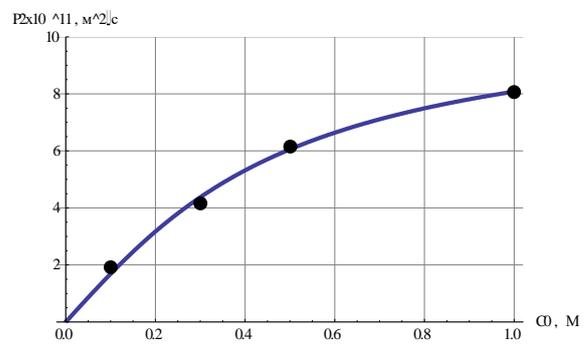


(б)

Рисунок П 6 - Зависимости диффузионной проницаемости растворов NaCl (а) и HCl (б) через мембрану МФ-4СК+7% SiO₂ от их концентрации: экспериментально полученные (точки) и теоретически рассчитанные (линии)



(a)



(б)

Рисунок П 7 - Зависимости диффузионной проницаемости растворов NaCl (а) и HCl (б) через мембрану МФ-4СК+10% SiO₂ от их концентрации: экспериментально полученные (точки) и теоретически рассчитанные (линии)

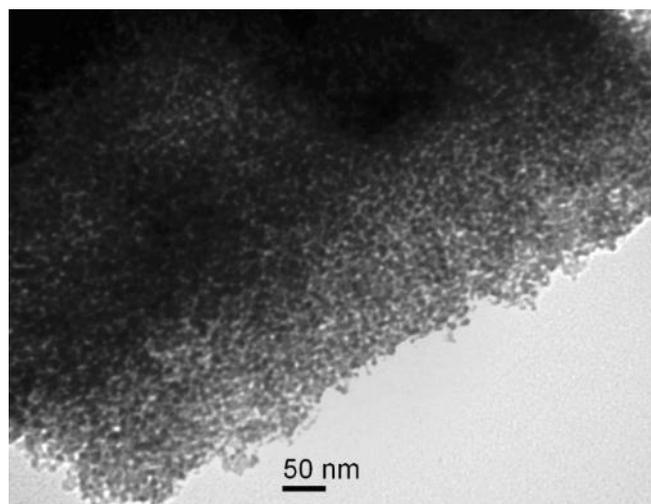


Рисунок П 8 - Микрофотография ПЭМ порошка гидратированного оксида кремния, используемого для получения Nafion®+SiO₂ методом отливки из растворов после предварительной УЗ обработки

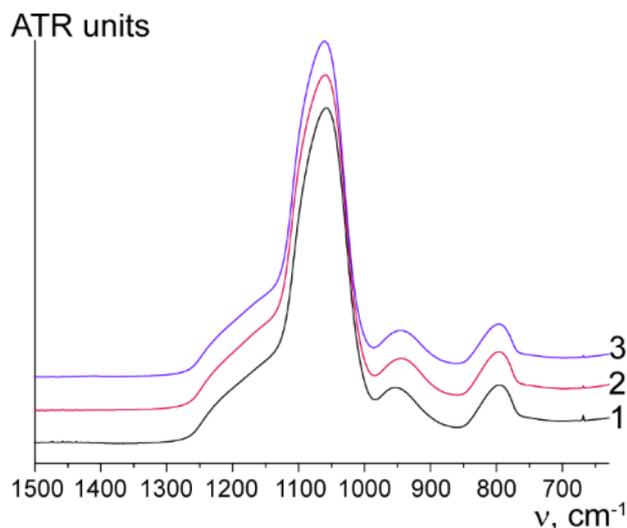


Рисунок П 9 - Фрагменты ИК спектров гидратированного оксида кремния, используемого для получения гибридных мембран Nafion®+SiO₂ методом отливки из растворов после предварительной УЗ обработки : порошок исходного SiO₂ (1), SiO₂ после УЗ обработки в течение 10 минут в смеси изопропиловый спирт-вода (2) и в смеси изопропиловый спирт-вода с pH=2 (с добавлением раствора соляной кислоты) (3)

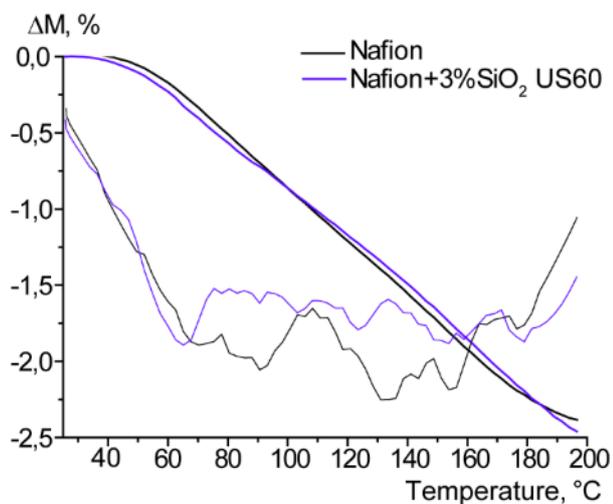
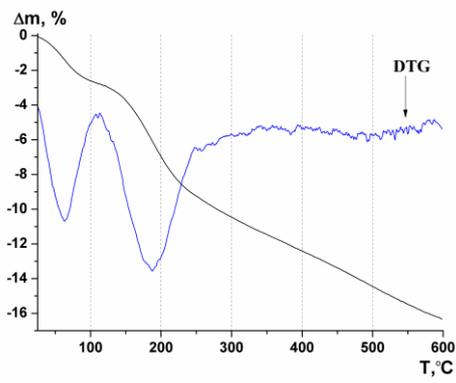
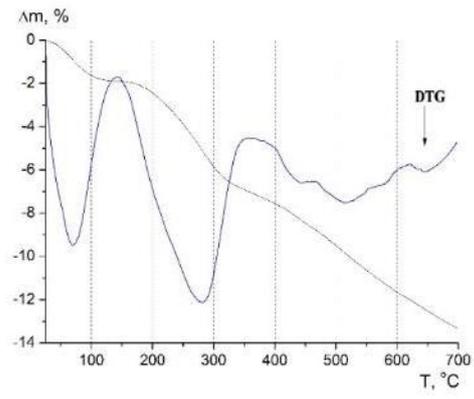


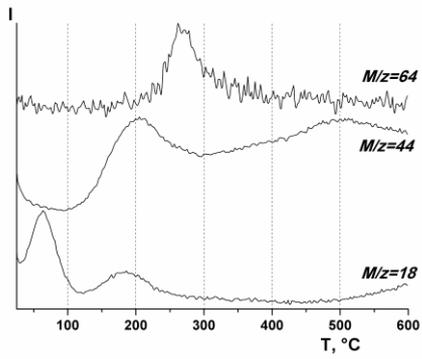
Рисунок П 10 – Температурные зависимости потери массы и дифференциальные кривые потери массы мембран Nafion®+SiO₂, полученных методом отливки из растворов после предварительной УЗ обработки, в сухом состоянии



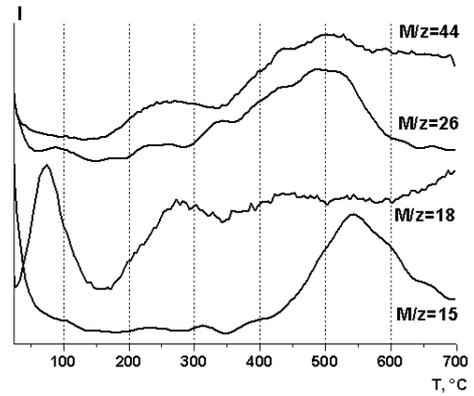
а



б



в



г

Рисунок П 11 - Кривая потери массы и дифференциальная кривая потери массы (а,б) и зависимости интенсивности газовых потоков с массовыми числами $M/z=18, 44, 64$ (в,г) для образцов УНТ с функционализированной поверхностью: УНТ- SO_3H (а,в) и УНТ- NH_2 (б,г)

Способ оценки потенциала Доннана

Ячейка для оценки величин ПД на границе образцов мембран разного состава с одним исследуемым раствором разработаны в ВГУ (Рисунок П 12). Корпуса ячейки выполнены из непроводящего материала (акрилонитрилбутадиенстирола (АБС-пластик)). Для выполнения измерений секции корпуса 1 (от 1 до 8 шт., объем каждой секции $\sim 28 \text{ см}^3$, объем раствора 5-10 см^3) заполняются раствором сравнения (1 М КСІ), а корпус 2 – исследуемым раствором (объем секции $\sim 55 \text{ см}^3$, объем раствора 5-10 см^3). Образцы ионообменных мембран (от 1 до 8 шт., длиной $\sim 6 \text{ см}$, шириной $\sim 0.5 \text{ см}$) в набухшем состоянии закрепляются в фиксаторах 3 обоих корпусов. При этом с исследуемым раствором контактирует конец модифицированной части мембраны 4, а с раствором сравнения – конец немодифицированной части 5. Хлоридсеребряный электрод 6, подключенный ко входу многоканального потенциометра 7 для электрода сравнения, и стеклянный электрод 8 для измерения рН, подключенный к одному из измерительных входов, закреплены в держателе для электродов 9 и погружены в корпус 2 с исследуемым раствором. Хлоридсеребряные электроды 10-17, подключенные к измерительным входам потенциометра, закреплены в держателе для электродов и погружены в секции корпуса 1 с раствором сравнения. Измерения откликов хлоридсеребряных электродов 10-17 и стеклянного электрода 8 осуществляются одновременно относительно хлоридсеребряного электрода 6. Таким образом, одновременно регистрируются значения напряжения нескольких электрохимических цепей.

В предложенной ячейке мембраны жестко не закреплены в конструкции сенсора. Это облегчает процедуры их хранения, замены и переподготовки, а требования к форме и механическим свойствам – минимальны. Таким образом, одну ячейку можно использовать для исследования характеристик множества образцов мембран и анализа растворов разных аналитов.

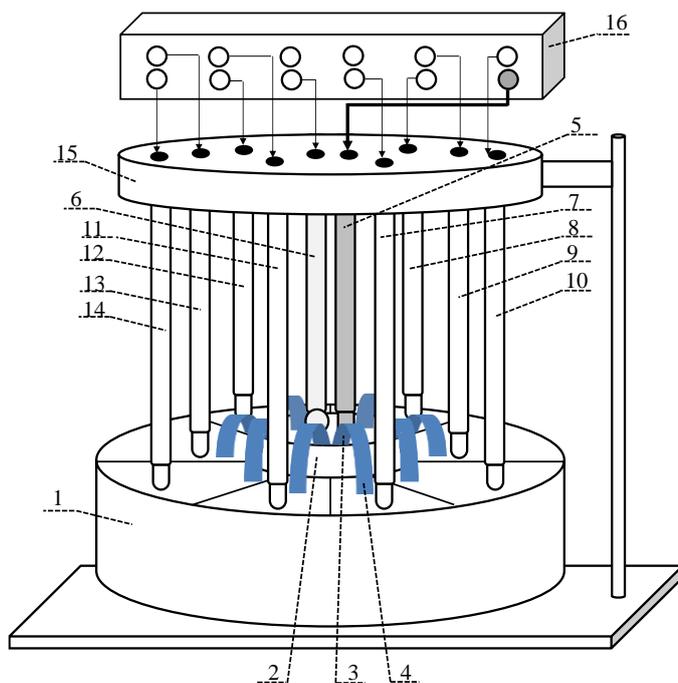
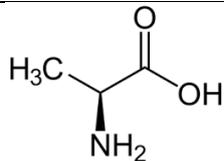
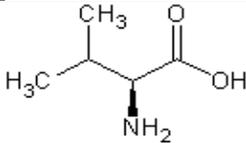
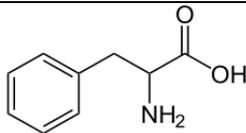
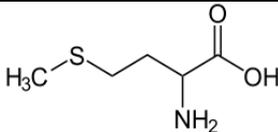
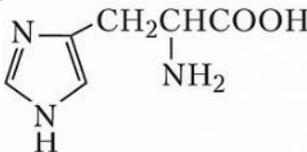
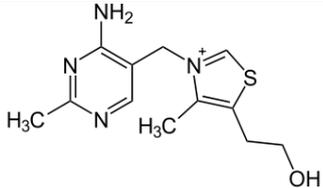
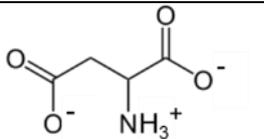
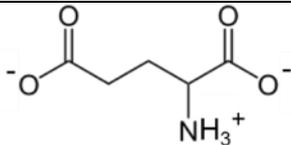
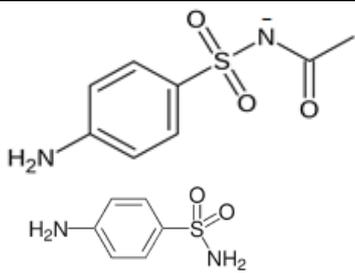
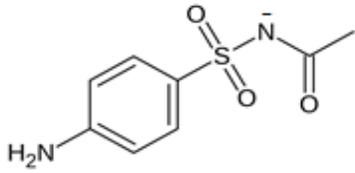


Рисунок П 12 - Схема ячейки для оценки откликов системы ПД-сенсоров: 1 – корпус для раствора сравнения; 2 – корпус для исследуемого раствора; 3, 4 – модифицированный и немодифицированный концы мембраны, контактирующие с исследуемым раствором и раствором сравнения, соответственно; 5 – хлоридсеребряный электрод, погруженный в исследуемый раствор; 6 – стеклянный электрод для измерения рН; 7-14 – хлоридсеребряные электроды, погруженные в раствор сравнения; 15 – держатель для электродов; 16 – многоканальный потенциометр

Таблица П 1 – Исследуемые аналиты для ПД-сенсоров

Название	Обозначение	Химическая формула	Исследуемый состав
Диапазон исследуемых концентраций – от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ М			
Аланин	Ala		Ala+HCl, pH=1.76-3.91, Ala ⁺ , частично Ala [±]
Валин	Val		Val+HCl, pH=1.73-4.78, Val ⁺ , частично Val [±]
фенилаланина	Phe		Phe+HCl, pH=1.62-4.96, Phe ⁺ , частично Phe [±]
Метионин	Met		Met+HCl, pH=1.63-3.90, Met ⁺ , частично Met [±]
Гистидин	His		HisHCl, pH=3.63-5.02, His ⁺
Тиамин	Thiamin		Thiamin+HCl, pH=2.86-4.14, Thiamin ⁻
Диапазон исследуемых концентраций – от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ М			
Аспаргин	Asp		Asp+KOH, pH=3.84-8.67, Asp ⁻
Глутамин	Glu		Glu+KOH, pH=4.60-9.13, Glu ⁻

Название	Обозначение	Химическая формула	Исследуемый состав
Диапазон исследуемых концентраций – от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ М			
Сульфацетамид, сульфаниламид	SAA, SA		SAA+NaOH, pH=4.76-10.43, SAA ⁻ SA+NaOH, pH=6.01-9.21, SA SA+SAA+NaOH, pH=4.68-10.56, SAA ⁻ , SA
Капли глазные «Сульфацил натрия- СОЛЮфарм» (ООО «Гротекс», Россия)			
Сульфацетамид	SAA		200.00 мг/мл (в пересчете на сульфацетамид натрия) сульфацетамида натрия моногидрат (действующее вещество), 1.0 мг/мл натрия тиосульфата пентагидрат (вспомогательное вещество), соляную кислоту (коррекция pH до 7.5-8.5) и воду очищенную $C(SAA^-)=0.78666$ М, $C(Na^+)=0.79270$ М pH=7.5-8.5