

На правах рукописи

Лысова Анна Александровна

**ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ
МЕМБРАН С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2013

**Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук**

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Попов Константин Иванович
член-корреспондент РАН, профессор
Гудилин Евгений Алексеевич

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Защита диссертации состоится «21» мая 2013 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

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

Автореферат разослан «19» апреля 2013 г.

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

Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время актуальным направлением исследований является разработка топливных элементов (ТЭ) для использования в качестве альтернативы традиционным источникам тока. Одно из направлений этих исследований – это создание и модификация твердых электролитов для их эффективного использования в ТЭ. Традиционно в низкотемпературных ТЭ используют ионообменные мембраны типа Нафион (их аналог – МФ-4СК). Однако они имеют ряд недостатков, таких как ограниченный интервал рабочих температур и необходимость поддержания высокой влажности. В среднетемпературных ТЭ в качестве твердого электролита перспективно использование полимеров на основе полибензимидазола (ПБИ), допированных фосфорной кислотой. Главным их недостатком является вымывание кислоты из мембран в процессе работы ТЭ. Модификация различными добавками и создание композиционных материалов позволяет оптимизировать свойства подобных мембран. В качестве перспективных допирующих агентов можно рассматривать соединения, обладающие высокой сорбционной способностью и приводящие к изменению концентрации носителей вблизи границ раздела фаз. Представляет интерес выяснение влияния допанта на свойства мембран. Считается, что одной из проблем при использовании в ТЭ гибридных мембран является процесс кроссовера частиц и их вымывание из мембраны, приводящее к ухудшению ее свойств. С этой точки зрения для мембран ПБИ представляется перспективным использование частиц с модифицированной поверхностью, содержащей дополнительные атомы азота для улучшения сродства частиц к мембране и сорбции дополнительного количества кислоты. Кроме того, интересным подходом является получение образцов с градиентным распределением допанта по толщине мембраны, которые могут характеризоваться асимметрией транспортных свойств и использоваться для интенсификации процессов водоочистки, разделения ионов. Примером подобных систем может быть кожная ткань живых организмов.

В данной работе были использованы мембраны с азотсодержащими основными группами, входящими в состав полимерной матрицы или допирующего агента, приводящими к изменению условий протекания процессов переноса в мембранах.

Цель настоящей работы – создание композиционных материалов с улучшенными характеристиками на основе перфторированной ионообменной мембраны

МФ-4СК с частицами полианилина (ПАни) и на основе мембраны ПБИ (ПБИ-О-ФТ – высокомолекулярный полимер на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и 3,3-бис(*n*-карбоксифенил)фталида) с частицами гидратированных оксидов кремния и циркония, в том числе с модифицированной поверхностью, а также изучение процессов ионного переноса в них с использованием различных физико-химических методов. Для выполнения поставленной цели представлялось необходимым решение следующих задач:

- разработать способы получения композиционных мембран МФ-4СК, модифицированных ПАни, с гомогенным и анизотропным распределением по толщине, а также гибридных мембран на основе ПБИ и гидратированных оксидов кремния, циркония и оксида кремния с модифицированной поверхностью;
- исследовать транспортные свойства мембран ПАни/МФ-4СК и оценить асимметрию ионного переноса в материалах с анизотропным распределением допанта;
- изучить транспортные свойства гибридных мембран ПБИ и оценить влияние оксидов на удержание фосфорной кислоты в матрице мембраны.

Научная новизна. В данной работе разработаны методы поверхностной модификации мембран МФ-4СК полианилином. Спектральными методами изучены процессы полимеризации анилина в матрице мембраны МФ-4СК. Разработаны методы модификации мембраны ПБИ частицами оксидов кремния и циркония, а также оксида кремния с модифицированной поверхностью. Оценено влияние введения оксидов на степень удержания фосфорной кислоты в мембране.

Практическая значимость. Разработаны методы получения мембран с асимметрией ионного переноса, которые могут быть перспективными для интенсификации процессов водоочистки и разделения ионов. Мембраны, модифицированные ПАни, могут быть использованы в ТЭ.

Показано, что модификация мембран ПБИ оксидами приводит к лучшему удержанию фосфорной кислоты в мембране, что важно при использовании таких мембран в качестве твердого электролита в среднетемпературных ТЭ.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Данные о процессах получения гибридных мембран на основе МФ-4СК, включая полимеризацию анилина в растворе и матрице готовой мембраны. Разработанные

на основе полученных данных подходы к методам синтеза композиционных мембран МФ-4СК с гомогенным и анизотропным распределением ПАни.

2. Сведения о влиянии концентрации ПАни, способа его введения и распределения на транспортные свойства мембран МФ-4СК (ионная проводимость, диффузионная проницаемость).
3. Взаимосвязь условий получения наночастиц оксида кремния и модификации их поверхности углеводородными фрагментами и их размера и площади поверхности.
4. Сведения о влиянии введения оксидов на транспортные свойства гибридных мембран на основе ПБИ и степень удержания фосфорной кислоты.

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

Диссертация соответствует паспорту специальности физическая химия – 02.00.04 по пунктам: 3, 6.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на Международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Краснодар, 2009, 2010); Международной конференции «Permea 2009» (Чехия, Прага, 2009); 11-ой Международной конференции «Network young membranes 2009» (Франция, Мезе, 2009); 7-ой Всероссийской конференции-школе «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)» (Воронеж, 2009); V Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2009); 9-м Международном симпозиуме «Systems with fast ionic transport» (Латвия, Рига, 2010); 10-м Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2010); Международной конференции «Permea 2010» (Словакия, Tatranske Matliare, 2010); Семинаре с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз» (Новосибирск, 2010).

Работа выполнялась в рамках плана НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, при поддержке Российского фонда фундаменталь-

ных исследований (грант №10-08-00715-а), программы "У.М.Н.И.К." Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере и др.

Публикации. Основное содержание диссертационного исследования отражено в 25 печатных работах, в том числе 13 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ, 2 патента, 10 тезисов докладов на Российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 148 страницах печатного текста, содержит 13 таблиц и 53 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 226 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

1. Обзор литературы. В первой главе приведены литературные данные об основных типах ионпроводящих мембран, описаны структура и свойства полимерных мембран Нафюн и ПБИ, способы получения и свойства гибридных материалов на их основе. Рассмотрены основные свойства и методы получения ПАни и его комплексов с полимерными кислотами. Приведены методы исследования транспортных свойств мембран. Глава завершается формулировкой выводов из обзора литературы, обоснованием выбора объектов и целей исследования.

2. Экспериментальная часть. Во второй главе изложены методы синтеза и исследования материалов, используемых в работе, а также описаны используемые приборы.

Синтез материалов на основе МФ-4СК с гомогенным распределением ПАни заключался в отливке пленок из растворов ПАни/МФ-4СК с различным содержанием ПАни. Материалы с анизотропным распределением ПАни получали нанесением раствора ПАни/МФ-4СК на поверхность мембраны МФ-4СК (толщина нанесенного слоя составляла 6-7% от толщины мембраны) (*литые*) или последовательной обработкой мембраны растворами анилина и окислителя – персульфата аммония (*диффузионные*).

Материалы на основе ПБИ¹ получали двумя методами: синтез частиц оксидов проводили непосредственно в матрице мембраны (метод *in situ*) или мембраны отливали из раствора полимера в присутствии наночастиц допанта или прекурсора для их дальнейшего получения (метод *отливки*). Затем все мембраны насыщали H₃PO₄. Получение оксида кремния и модификацию его поверхности осуществляли в условиях основного гидролиза осаждением из раствора тетраэтоксисилана (ТЕОС) или соосаждением 3-аминопропилтриметоксисилана (R1) или 3-(2-имидазолин-1-ил)-пропилтриэтоксисилана (R2) с ТЕОСом.

Анализ микроструктуры проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке JEM-101 (Jeol) при ускоряющем напряжении 100 кВ². Термогравиметрический анализ (ТГА) осуществляли с помощью термовесов TG 209 F1 (Netzch) в алюминиевых или платиновых тиглях. Скорость нагрева – 5-10 град./мин, навески – 15-30 мг для мембран и 50-70 мг для оксидов, чувствительность метода 0.0001 мг. Состав выделяющихся газов идентифицировали с помощью масс-спектрометра Netzsch Aeolos QMS 403 C³. Электронные спектры поглощения в видимой и УФ-областях снимали с использованием спектрофотометра CARY 100 (Varian) в кварцевых кюветах толщиной 2 мм⁴. Измерение ионной проводимости проводили с помощью моста переменного тока 2В-1 в диапазоне частот 10 Гц - 6 МГц в деионизованной воде (системы с МФ-4СК) или воздушной среде (системы с ПБИ). Величину проводимости находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Способность мембран ПБИ удерживать фосфорную кислоту до и после модификации оценивали путем выдерживания образцов мембран в токе влажного воздуха при 150°C с последующим измерением проводимости. Испытания в условиях работы водородно-воздушного топливного элемента проводили на образцах размером 30*30 мм⁵. Измерение вольтамперных кривых проводили в ячейке с платиновыми поляризуемыми и хлорсеребряными измерительными электродами со скоростью развертки поляризующего тока 2·10⁻⁴ А/с в условиях ламинарного гидродинамического режима в 0.05 М растворе соляной кислоты⁶. Регистрация разности потен-

¹ Полимер ПБИ-О-ФТ в виде пленок и порошка предоставлен д.х.н. Пономаревым И.И. (ИНЭОС РАН).

² Съемку микрофотографий осуществлял д.т.н. Юрков Г.Ю. (ИМЕТ РАН).

³ Часть измерений выполнялись диссертантом, а часть к.х.н. Стениной И.А., к.х.н. Каравановой Ю.А. (ИОНХ РАН).

⁴ Съемка ИК- и УФ-спектров осуществлялась под руководством д.х.н. Горбуновой Ю.Г. (ИОНХ РАН).

⁵ Испытания проводились в лаборатории ионики твердого тела ИПХФ РАН (г. Черноголовка).

⁶ Съемка вольтамперных кривых проводилась д.х.н. Кононенко Н.А. и к.х.н. Долгополовым С.В. (КубГУ).

циалов на мембране осуществлялась с помощью рН-метра Эксперт-001 фирмы «Эконикс-эксперт» в режиме реального времени с частотой дискретизации 1 раз в секунду.

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

3. Обсуждение результатов

3.1. Композиционные мембраны на основе МФ-4СК

3.1.1. Композиционные мембраны МФ-4СК с гомогенным распределением

ПАни по толщине мембраны. Зависимость протонной проводимости от состава для системы ПАни/МФ-4СК приведена на рисунке 1. Отличительной чертой полученных композиционных мембран является малая электронная составляющая проводимости. Это обусловлено изолированностью фрагментов ПАни друг от друга матрицей мем-

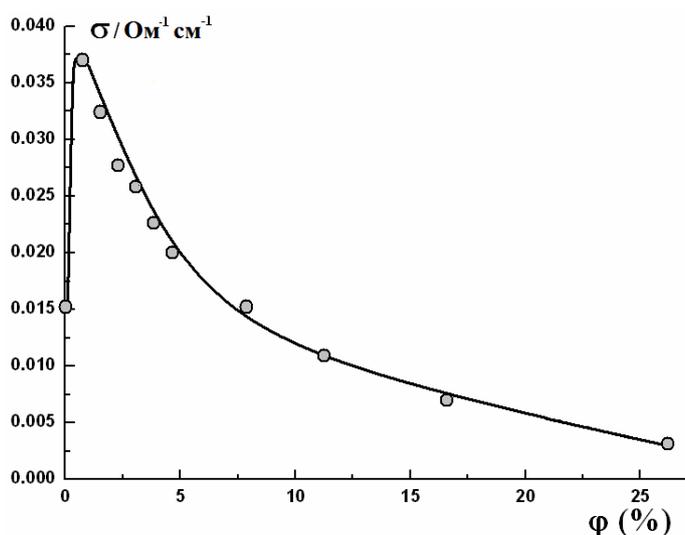


Рис. 1. Ионная проводимость мембран ПАни/МФ-4СК в зависимости от объемной доли ПАни при 25°C.

браны. Заметный вклад электронной проводимости наблюдался только при высоком содержании ПАни.

Введение в МФ-4СК небольших количеств ПАни (1.5 об.%) приводит к существенному увеличению ионной проводимости мембран. При дальнейшем увеличении концентрации ПАни как проводимость мембран, так и их механические свойства ухудшаются. Соглас-

но модели Гирке в гидрофобной матрице мембраны типа Нафион происходит формирование нанопор (2-5 нм), соединенных каналами и заполненных гидрофильными SO_3H -группами и молекулами воды. При внедрении наночастиц происходит расширение пор и, как следствие, соединяющих их каналов, а также повышение проводимости. Увеличение количества внедренного допанта приводит к понижению проводимости, росту энергии ее активации и уменьшению влагосодержания. Было предположено, что при высокой концентрации частицы допанта перекрывают поры мембраны, уменьшая подвижность раствора, находящегося в узких промежутках между стенкой поры мембраны и частицей допанта. Кроме того, резкое уменьшение проводимости с увеличением объемной доли ПАни можно объяснить сорбцией протонов $-\text{SO}_3\text{H}$ групп основными атомами азота ПАни и их исключением из процессов переноса из-за формирования сильных водородных связей. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии, свидетельствующими об образовании водородных связей типа $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ между МФ-4СК и ПАни, прочность которых увеличивается с ростом концентрации ПАни.

3.1.2. Полимеризации анилина в присутствии МФ-4СК. Для изучения кинетики полимеризации анилина в растворе и в матрице мембраны МФ-4СК регистрировали электронные спектры поглощения. При полимеризации анилина в матрице мембраны на зависимостях интенсивности полос поглощения от времени полимеризации можно выделить индукционный период, продолжительность которого зависит от концентрации растворов, соотношения реагентов и последовательности их взаимодействия. Процесс полимеризации анилина сопровождается изменением цвета мембраны и увеличением оптической плотности полос поглощения при 350 и 740 нм.

При полимеризации анилина в мембране, предварительно выдержанной в растворе анилина гидрохлорида, реакция идет даже при его очень низких концентрациях (0.005 М). Увеличение концентрации окислителя приводит к резкому сокращению времени реакции. Даже при одинаковой концентрации растворов последовательность обработки мембраны оказывает решающее действие. Так, при предварительной выдержке мембраны в анилине, интенсивность полос поглощения на два порядка выше, чем в обратном случае. При этом также заметно сокращается индукционный период и время завершения реакции.

Кинетика полимеризации анилина в изучаемых системах различна. Введение персульфата аммония в мембрану, насыщенную анилином, сразу приводит к его окислению и полимеризации, поскольку концентрация анилина в ней достаточно высока. При этом полимеризация осуществляется в тонком поверхностном слое, в который легко диффундируют новые порции окислителя. В мембране, насыщенной $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, концентрация анилина гораздо меньше, и сначала, видимо, происходит накопление достаточного количества окисленных молекул анилина и радикалов, что обуславливает наличие более длительного индукционного периода, и только после этого начинается полимеризация, сопровождающаяся изменением цвета мембраны. Это приводит к более равномерному распределению ПАни по объему мембраны.

3.1.3. Композиционные мембраны МФ-4СК с анизотропным распределением ПАни по толщине, полученные диффузионным методом. Для исследования транспортных характеристик мембран, синтезированных диффузионным методом, были выбраны две серии образцов. Мембраны *первой серии* выдерживали в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, *второй* – в растворе гидрохлорида анилина. Затем одну из поверхностей мембран обрабатывали раствором второго реагента (раствором анилина и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ соответственно).

Модификация МФ-4СК ПАни приводит к увеличению проводимости во всей области температуры. Это происходит за счет расширения пор и каналов при внедрении наночастиц ПАни, способствующего увеличению проводимости. При этом большее увеличение проводимости наблюдается для мембран второй серии. Электронная проводимость полученных систем не превышает 0.01–0.05%.

На рис. 2 представлены вольтамперные характеристики в растворах соляной кислоты в зависимости от ориентации к потоку протонов для мембран первой и второй серий. Модификация мембран ПАни приводит к увеличению потенциала перехода системы в сверхпредельное состояние. В области малых напряжений на омическом участке кривой различие в удельной проводимости модифицированных мембран первой серии в разных направлениях незначительно ($0.33 \pm 0.02 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$). В то же время для мембран второй серии при ориентации мембраны модифицированной стороной к потоку протонов проводимость оказывается почти на 30% больше. Для этих образцов наблюдалась и асимметрия предельного тока.

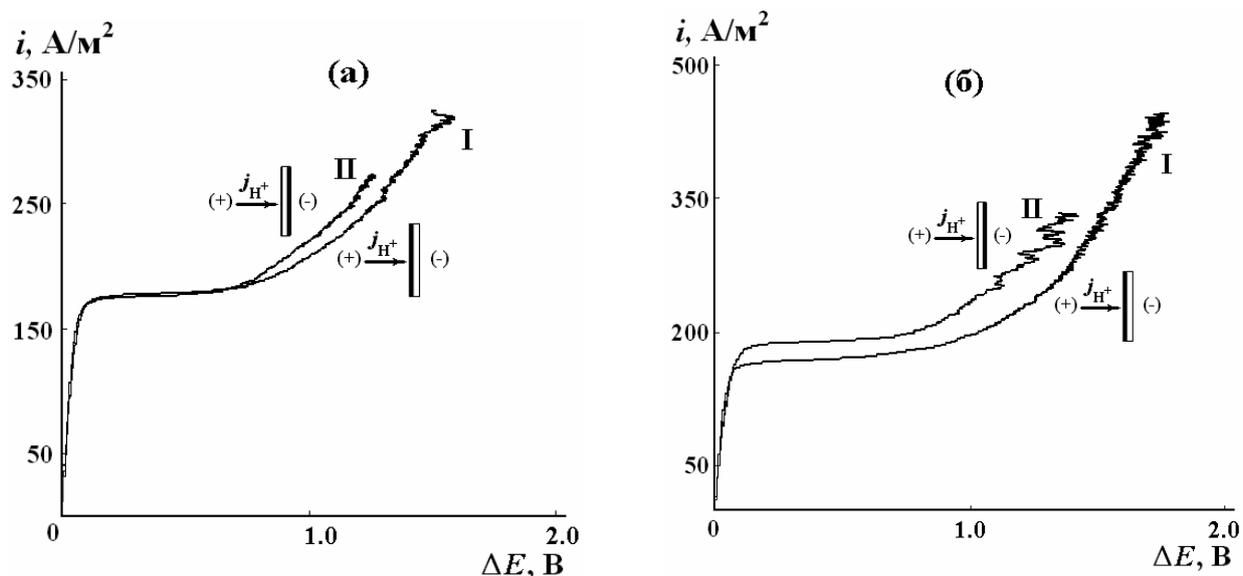


Рис. 2. Вольтамперные кривые для мембран первой (а) и второй серии (б), обращенных модифицированной (I) и немодифицированной (II) стороной к потоку протонов.

Наибольшие значения диффузионной проницаемости композиционных мембран достигаются в случае, когда диффузия кислоты происходит с немодифицированной стороны (таблица 1). Анизотропия диффузионной проницаемости достигает 77% для 0.05 М раствора HCl и уменьшается с ростом концентрации кислоты. Максимальное различие коэффициентов взаимной диффузии наблюдается для мембран первой серии и составляет 79%. В то же время для мембран второй серии это различие незначительно и составляет 1–5%.

Таблица 1. Значения диффузионной проницаемости (см²/с) для композиционных мембран ПАни/МФ-4СК в растворах HCl

Серия мембран	Диффундирующий раствор	Модифицированный слой со стороны*		$\left \frac{X_2 - X_1}{X_1} \right \cdot 100\%$
		соли/кислоты (X_1)	воды/соли (X_2)	
первая	0.05M HCl	$2.68(0) \cdot 10^{-8}$	$1.14(1) \cdot 10^{-7}$	77
	0.1M HCl	$6.43(6) \cdot 10^{-8}$	$1.53(1) \cdot 10^{-7}$	58
	1M HCl	$6.98(2) \cdot 10^{-8}$	$1.31(3) \cdot 10^{-6}$	47
вторая	0.05M HCl	$1.10(4) \cdot 10^{-7}$	$1.71(1) \cdot 10^{-7}$	56
	0.1M HCl	$1.18(3) \cdot 10^{-7}$	$1.65(1) \cdot 10^{-7}$	40
	1M HCl	$3.08(1) \cdot 10^{-7}$	$4.22(2) \cdot 10^{-7}$	37

*Здесь и далее в скобках приведена погрешность в измерении последней значащей цифры предэкспоненциального множителя.

3.1.4. Композиционные мембраны МФ-4СК с тонким поверхностным слоем ПАни/МФ-4СК. Проводимость мембран, полученных нанесением тонкого слоя раствора ПАни/МФ-4СК различных концентраций на одну из поверхностей МФ-4СК,

изменяется в небольших пределах, и четкой зависимости от состава модифицирующего слоя выделить нельзя. Это связано с тем, что его толщина очень мала и не оказывает существенного влияния на общую проводимость. Однако для всех мембран она оказывается несколько выше, чем для немодифицированного образца. Электронная проводимость полученных систем невелика и составляет не более 0.01-0.05% от общей проводимости. Энергия активации проводимости после модификации несколько увеличивается, что, вероятно, связано с дополнительным сопротивлением границы между нанесенным модифицированным слоем и самой мембраной, что приводит к незначительному затруднению переноса протонов.

На омическом участке вольтамперных кривых (рис. 3) в области малых напряжений различие в удельной проводимости модифицированной мембраны в разных направлениях незначительно ($0.36 \pm 0.04 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2$). Однако плотность предельного тока при ориентации мембраны модифицированной стороной к потоку протонов составляет $225 \pm 6 \text{ А/м}^2$, в то время как в обратном направлении она на 15% меньше и составляет $197 \pm 4 \text{ А/м}^2$. Модификация приводит к увеличению потенциала перехода мембран в сверхпредельное состояние. Причиной возрастания предельного тока, наиболее вероятно, является большая проводимость и диффузионная проницаемость мо-

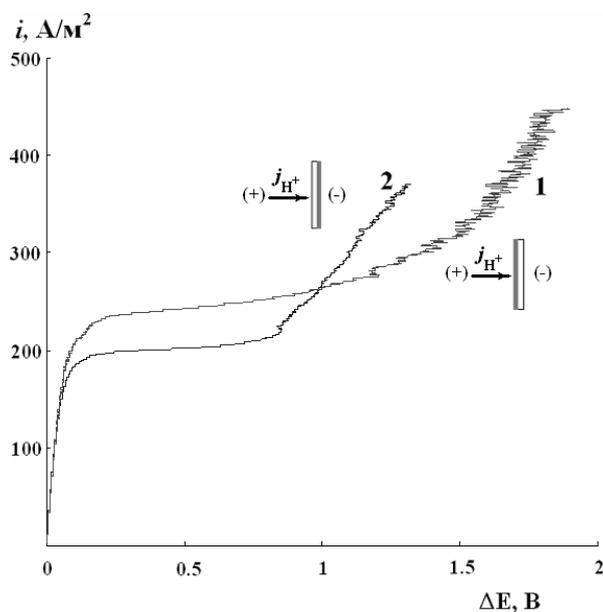


Рис. 3. Вольтамперные кривые, измеренные в 0.05 М растворе HCl, для мембраны, обращенной модифицированной (соотношение ПАни:МФ-4СК = 0.1 в модифицированном слое) (1) и немодифицированной (2) стороной к потоку протонов.

дифицированной поверхности мембраны.

Асимметрия диффузионной проницаемости изменяется от 5 до 53% (таблица 2). При этом проницаемость мембран более высока, когда диффузия кислоты/соли происходит с немодифицированной стороны. Диффузионная проницаемость мембран увеличивается с ростом концентрации растворов и с уменьшением концентрации ПАни. Последнее объясняется тем, что введение ПАни в систему пор и каналов мембраны приводит к понижению концентрации носителей, понижению размера и увеличению гидрофобности поверхности пор и каналов. Введение ПАни в мембрану

приводит к некоторому увеличению селективности переноса катионов, что выражается в увеличении чисел переноса катионов с ростом концентрации ПАни в модифицированном слое.

Таблица 2. Значения диффузионной проницаемости (см²/с) для мембран МФ-4СК с нанесенным модифицированным слоем по отношению к HCl

Мольное соотношение ПАНИ/МФ-4СК в модифицированном слое	Диффундирующий раствор	Модифицированный слой со стороны		$\frac{X_2 - X_1}{X_1} \cdot 100\%$
		кислоты (X_1)	воды (X_2)	
0.01	0.1М HCl	$1.82(5) \cdot 10^{-6}$	$2.19(1) \cdot 10^{-6}$	20
0.01	1М HCl	$2.73(1) \cdot 10^{-6}$	$3.59(2) \cdot 10^{-6}$	32
0.05	0.1М HCl	$9.25(3) \cdot 10^{-7}$	$1.18(2) \cdot 10^{-6}$	28
0.05	1М HCl	$1.69(1) \cdot 10^{-6}$	$1.98(2) \cdot 10^{-6}$	17
0.15	0.1М HCl	$4.00(3) \cdot 10^{-7}$	$6.1(7) \cdot 10^{-7}$	53
0.15	1М HCl	$9.99(2) \cdot 10^{-7}$	$1.39(3) \cdot 10^{-6}$	39
0.30	0.1М HCl	$3.97(2) \cdot 10^{-7}$	$4.83(1) \cdot 10^{-7}$	22
0.30	1М HCl	$9.57(3) \cdot 10^{-7}$	$1.07(1) \cdot 10^{-6}$	12
1	0.1М HCl	$1.57(1) \cdot 10^{-7}$	$1.64(2) \cdot 10^{-7}$	5
1	1М HCl	$3.25(2) \cdot 10^{-7}$	$3.94(1) \cdot 10^{-7}$	21

Введение частиц ПАни в поры мембраны МФ-4СК приводит к уменьшению диффузионного пространства за счет понижения влагосодержания, перекрытия части объема пор и вытеснения «свободного» раствора, локализованного в центре пор и содержащего большую часть катионов. Это приводит к тому, что между модифицированной и исходной частями мембраны создается значимый градиент концентрации анионов, скорость переноса которых лимитирует скорость диффузии растворов солей и кислот в катионообменных мембранах. Кроме того, поверхностная модификация мембран ПАни приводит к сужению пор и каналов, которое наиболее резко выражено на границе перехода от модифицированной части мембраны к исходной. В результате каналы приобретают «конусообразную» форму, что, согласно ¹, также приводит к эффекту асимметрии переноса ионов.

3.2. Композиционные мембраны на основе ПБИ

В отличие от МФ-4СК мембраны на основе ПБИ не имеют собственной проводимости. Она появляется только за счет допирования фосфорной (или существенно реже серной) кислотой. Одной из главных проблем при использовании таких мембран является вымывание кислоты в процессе работы ТЭ. Модификация гидратированны-

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

ми оксидами кремния и циркония может способствовать удержанию кислоты в мембране. Кроме того, использование частиц оксидов с поверхностью, модифицированной углеводородными фрагментами, имеющими сходную природу с полимером ПБИ, может предотвратить процессы кроссовера частиц в мембране при работе в ТЭ.

Были разработаны методы синтеза и модификации поверхности наночастиц оксида кремния *3-(2-имидазолин-1-ил)пропил-* и *3-аминопропил-* фрагментами, которые в дальнейшем использовались для создания гибридных мембран ПБИ. Приведены результаты исследований влияния условий синтеза и термообработки на свойства, размер и морфологию частиц гидратированного оксида кремния. По данным электронной микроскопии полученные частицы оксида кремния представляют собой практически сферические монодисперсные глобулы, размер которых существенно зависит от параметров синтеза. Размер частиц уменьшается с увеличением молекулярного веса растворителя, а удельная площадь поверхности увеличивается. Существенно большее влияние на площадь поверхности и размер частиц оказывает скорость прибавления реагентов, а не величина рН осаждения: более мелкие частицы образуются при медленном и равномерном смешении реагентов. Приведены данные ТГА с масс-спектрометрией выделяющихся газов о термоллизе образцов. Термообработка образцов приводит к увеличению удельной площади поверхности. Минимальный размер полученных частиц составил 5-10 нм и максимальная удельная площадь поверхности достигала 800 м²/г.

Методом соосаждения были получены образцы оксида кремния с поверхностью, модифицированной *3-(2-имидазолин-1-ил)пропил-* и *3-аминопропил-* радикалами, с мольным содержанием модифицирующих групп 5, 10 и 15 мольн.%. Эффективность модификации оксида кремния была подтверждена данными микронзондового анализа, ЯМР и ТГА с масс-спектрометрией выделяющихся газов. Модификация поверхности оксида кремния приводит к увеличению размера частиц, к уменьшению удельной площади поверхности и сорбционной обменной емкости. Методом ЯМР показано, что модифицированные группы локализуются на поверхности наночастицы.

3.2.1. Гибридные мембраны ПБИ, содержащие оксид кремния. Все синтезированные методом *in situ* мембраны представляют собой визуально гомогенные тонкие пленки. По данным ПЭМ в мембране формируются частицы размером не более 10 нм. После обработки фосфорной кислотой толщина и вес мембран заметно увели-

чиваются (~ на 30%) вследствие поглощения большого количества кислоты. Содержание оксида кремния не превышало 3 мас.%. В случае введения допанта методом отливки размер частиц составлял 10-15 нм, а содержание оксида кремния удалось увеличить до 7 мас.%. Дальнейшее увеличение концентрации SiO_2 приводило к частичной потере прочности мембраны. При этом в матрице мембраны кроме индивидуальных частиц наблюдались и небольшие сrostки размером до 100 нм.

Проводимость мембран, полученных в эквивалентных условиях методом *in situ*, может несколько меняться от образца к образцу (рис. 4 а, б), что, видимо, связано с подвижностью полимерных цепей. Различия в значениях проводимости при этом не превышают 0.2 порядка. Проводимость композиционных мембран существенно зависит от методики модификации (рис. 4). Максимальное увеличение проводимости составляет 0.6 порядка в области низкой и 0.2 порядка в области высокой температуры. В большинстве случаев модификация способствует снижению энергии активации проводимости на 2-3 кДж/моль.

Для мембран, полученных методом отливки, достигалось некоторое увеличение проводимости по сравнению с исходным образцом (рис. 5). Проводимость таких композитов немного превышает проводимость мембран, полученных методом *in situ*. Вероятно, это связано с большей концентрацией введенных частиц гидратированного

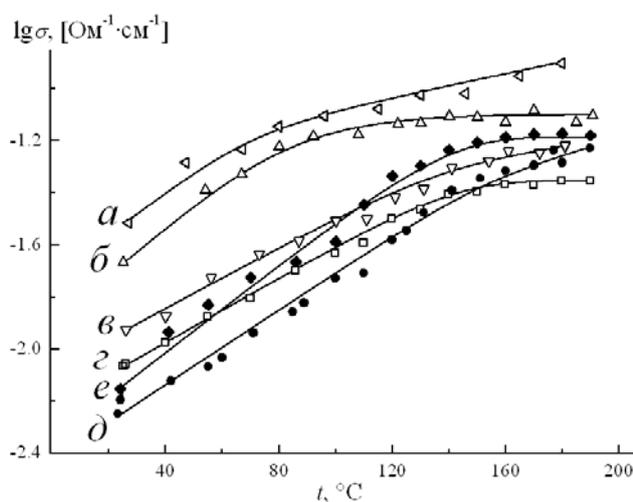


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости мембран ПБИ, модифицированных H_3PO_4 и гидратированным оксидом кремния методом *in situ* (а-д). Образец сравнения, обработанный фосфорной кислотой (е).

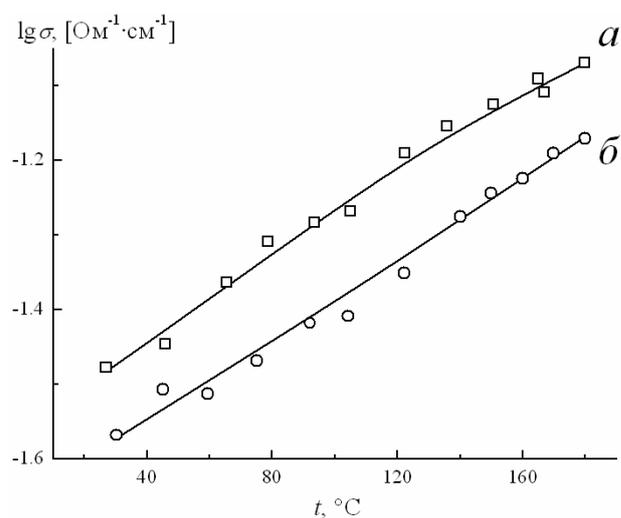


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости мембран ПБИ, модифицированных гидратированным оксидом кремния методом отливки: оксидом кремния, синтезированным гидролизом ТЕОС (а) и коммерческим препаратом (б).

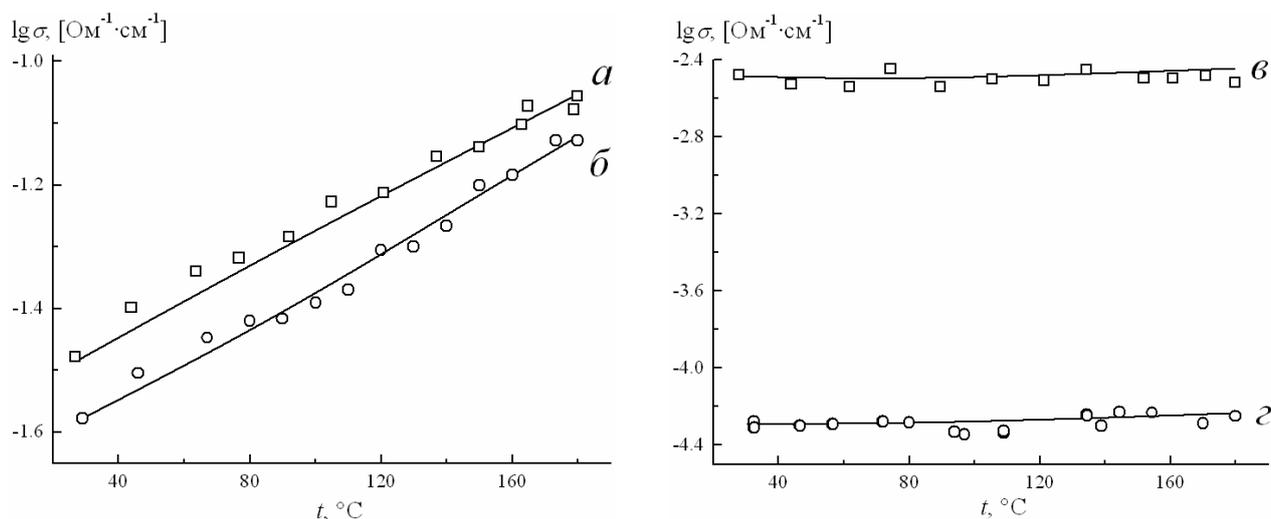


Рис. 6. Зависимость проводимости образцов мембран ПБИ, модифицированных гидратированным оксидом кремния (а, б), и образца сравнения (в, г) от температуры. Мембраны (б, г) были предварительно обработаны в увлажненной атмосфере.

оксида кремния, а также изменением механических свойств при введении готовых частиц с бóльшим размером.

В связи с высокой степенью вымывания фосфорной кислоты из мембран ПБИ представляет интерес проследить за изменением этого параметра в модифицированных образцах. Для того, чтобы оценить, насколько модификация влияет на прочность связывания кислоты в матрице ПБИ, были проведены эксперименты, моделирующие состояние мембраны в процессе работы в ТЭ, после чего измерялась ее проводимость. Проводимость исходной мембраны ПБИ после обработки во влажной атмосфере уменьшилась почти на 2 порядка (рис. 6). В то же время проводимость мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния, практически не меняется. Таким образом, модификация гидратированным оксидом кремния приводит к существенно лучшему удержанию фосфорной кислоты в матрице мембран.

Модификация мембраны также приводит к увеличению диффузионной проницаемости солей щелочных металлов через гибридные мембраны ПБИ, что свидетельствует об увеличении их пористости.

3.2.2. Свойства гибридных мембран ПБИ, содержащих оксид кремния с модифицированной поверхностью. Композиционные мембраны ПБИ с модифицированным оксидом кремния получали методом *in situ* или отливкой мембран из раствора полимера с готовыми частицами допантов. Размер частиц составлял 10-15 нм, максимальное содержание оксида кремния 7.5 мас.%.

Присутствие как немодифицированного оксида кремния, так и оксида с углеводородными фрагментами, содержащими активные атомы азота, приводит к существенному повышению проводимости гибридных мембран ПБИ, полученных методом *in situ*, при низких температурах на 0.4-0.6 порядка, а при высоких на 0.2 порядка (рис. 7-1). Наиболее вероятно, что это определяется дополнительным внедрением фосфорной кислоты в матрицу мембраны за счет улучшения протонакцепторных свойств оксида кремния и появлением дополнительных центров переноса протонов. В то же время, увеличение длины углеводородного фрагмента и числа атомов азота в цепочке не приводит к дополнительному росту проводимости, поскольку при этом наблюдалось увеличение размера частиц, что понижает эффективность допирования.

Для допированных мембран, полученных методом отливки, проводимость также выше, чем для исходной ПБИ (рис. 7-2). При этом проводимость образцов, модифицированных оксидами с органическими фрагментами, немного выше по сравнению с мембраной с SiO_2 .

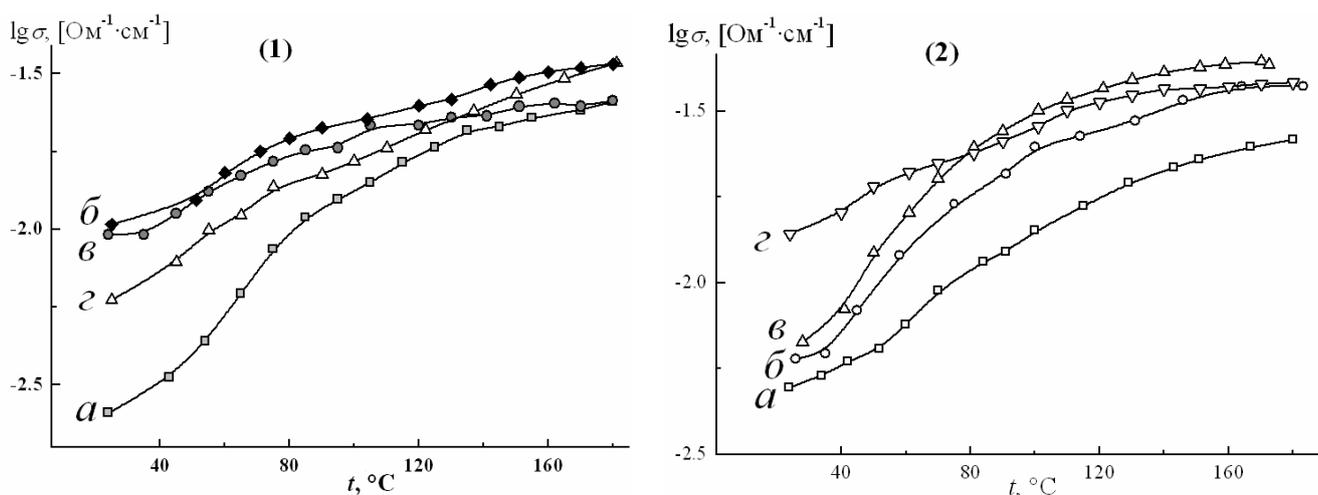


Рис. 7. Зависимость ионной проводимости от температуры композиционных мембран ПБИ: а) исходная; б) допированных оксидом кремния; в) допированных оксидом кремния с поверхностью, модифицированной R1; г) допированных оксидом кремния с поверхностью, модифицированной R2. (1) – мембраны получены методом *in situ*; (2) – мембраны получены методом отливки, содержание оксидов кремния 3 мас.%.

3.2.3. Свойства гибридных мембран ПБИ, содержащих оксид циркония.

Содержание ZrO_2 в гибридных мембранах составляло 3 мас.% для метода *in situ* и до 6 мас.% для метода отливки. Размер частиц, полученных методом *in situ*, не превышал 10 нм. При введении заранее синтезированных частиц методом отливки размер определялся условиями синтеза и составлял 20-40 нм. При этом в матрице мембраны кроме индивидуальных частиц присутствовали и небольшие сростки размером до 100 нм.

Модификация мембран ПБИ оксидом циркония приводит к заметному улучшению их свойств (рис. 8). Большинство полученных материалов характеризуется проводимостью, заметно превышающей таковую для образца сравнения во всем интервале температур. Максимальное увеличение проводимости достигает порядка величины при низкой температуре и 0.4 порядка при высокой. В большинстве случаев модификация способствует снижению энергии активации проводимости на 2-3 кДж/моль.

Для мембран, полученных методом отливки, наблюдалось увеличение проводимости (рис. 9). Наиболее высокие значения проводимости имели мембраны, в которые предварительно был введен пропоксид циркония. Однако механические свойства данных композитов заметно уступали немодифицированному образцу.

Увеличение ионной проводимости композиционных мембран может быть связано с понижением энергии формирования дефектов на границе раздела фаз. Действительно, основным источником протонов в таких системах является фосфорная кислота. Наличие дополнительных кислородных центров, принадлежащих частицам $\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, способствует сорбции протонов H_3PO_4 на поверхности оксида с формированием носителей. Кроме того, перенос протонов осуществляется посредством их перескоков между атомами азота ПБИ, поэтому увеличение концентрации центров переноса за счет появления дополнительных атомов кислорода оксида позволяет уменьшить длину перескока и увеличить проводимость. При этом энергия активации

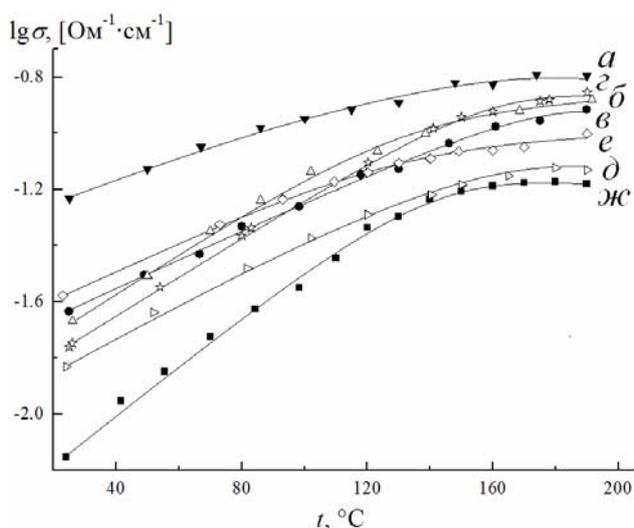


Рис. 8. Температурные зависимости проводимости мембран ПБИ, модифицированных гидратированным оксидом циркония методом *in situ* с последующей выдержкой в фосфорной кислоте (а-е). Образец сравнения, обработанный фосфорной кислотой таким же образом (ж).

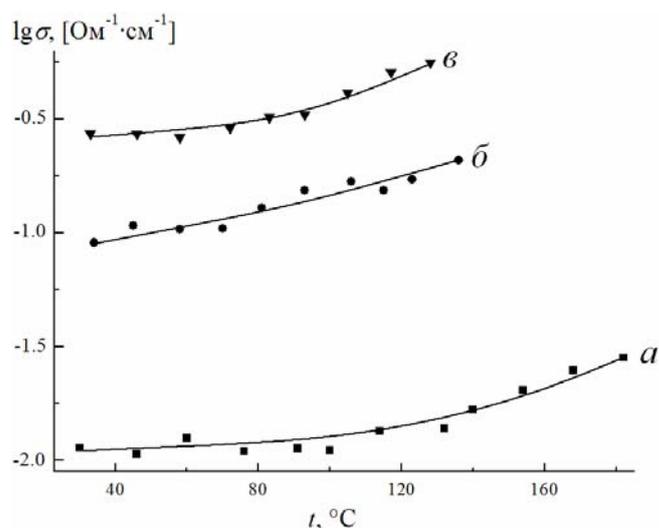


Рис. 9. Температурные зависимости проводимости мембран ПБИ, модифицированных гидратированным оксидом циркония методом отливки с введением готовых частиц ZrO_2 (а) или прекурсора для получения ZrO_2 – пропекса циркония (б, в) с последующей выдержкой в H_3PO_4 .

проводимости, равная для исходного материала сумме энергии активации миграции протонов и половине энергии формирования дефектов, может понижаться, приближаясь к собственно энергии активации миграции протонов. Альтернативным объяснением может являться увеличение размера пор и каналов мембран, содержащих фосфорную кислоту, за счет внедрения в них наночастиц.

Модификация оксидом циркония приводит к лучшему удержанию фосфорной кислоты в матрице мембран.

Проводимость исходной мембраны ПБИ после обработки во влажной атмосфере уменьшается почти на два порядка (рис. 6 в, г), в то время как для мембран, модифицированных гидратированным оксидом циркония, всего на 0.5 – 0.8 порядка (рис. 10).

Как и в случае композитов с оксидом кремния модификация мембраны ZrO_2 приводит к увеличению диффузионной проницаемости всех исследованных солей, что свидетельствует об увеличении пористости материала. Это косвенно свидетельствует в пользу гипотезы об увеличении размера пор и каналов в композиционных образцах.

Тестирование мембран, содержащих оксиды кремния и циркония, в режиме работы ТЭ в мембранно-электродном блоке (МЭБ) показало, что при использовании модифицированных мембран мощность ячейки возросла почти на 40% (~ на 10-15 мВт/см² при мощности МЭБ на основе недопированной ПБИ 40 мВт/см²). Повышение мощности ТЭ, вероятно, обусловлено влиянием оксидов на удержание кислоты в мембране, приводящем к сохранению проводимости образцов и увеличению мощности МЭБ.

4. Выводы

1. Получены композиционные мембраны МФ-4СК, модифицированные ПАни, с гомогенным и анизотропным распределением ПАни по толщине, а также гибридные

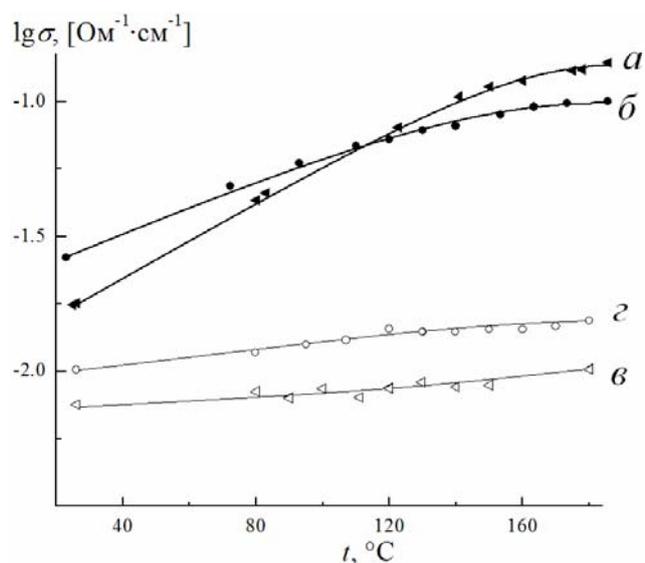


Рис. 10. Зависимость проводимости некоторых образцов мембран ПБИ, модифицированных гидратированным оксидом циркония от температуры. Мембраны (в, г) были предварительно обработаны в увлажненной атмосфере.

мембраны на основе ПБИ и гидратированных оксидов кремния, циркония и оксида кремния с модифицированной поверхностью.

2. Модификация мембран МФ-4СК ПАни позволяет увеличить протонную проводимость при его низком содержании. Максимальное увеличение проводимости достигается для 1.5 об.% ПАни. Описаны причины изменения проводимости и влагосодержания композиционных мембран.

3. Изучены процессы полимеризации анилина в растворе и матрице готовой мембраны МФ-4СК. Показано, что скорость полимеризации зависит не только от концентрации и соотношения реагентов, но и от порядка их смешения.

4. Разработан способ получения композиционных мембран с анизотропным распределением ПАни по толщине. Обнаружена анизотропия коэффициентов взаимной диффузии (до 79%) и диффузионной проницаемости растворов HCl (до 77%). Введение ПАни в мембрану увеличивает селективность переноса катионов.

5. Исследовано влияние условий синтеза на свойства частиц оксида кремния и частиц с поверхностью, модифицированной 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил- и 3-аминопропил- группами. Получены частицы размером 5-10 нм и удельной площадью поверхности 800 м²/г.

6. Впервые получены гибридные мембраны ПБИ /SiO₂, ПБИ /ZrO₂ и мембраны ПБИ с оксидом кремния с поверхностью, модифицированной 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил- и 3-аминопропил- группами. Модификация гидратированными оксидами кремния и циркония позволяет увеличить проводимость ПБИ и прочность связывания кислоты в матрице мембраны.

Основные результаты были опубликованы в следующих изданиях:

Статьи, рекомендованные перечнем изданий ВАК РФ:

1. Стенина И.А., Ильина (Лысова) А.А., Пинус И.Ю., Сергеев В.Г., Ярославцев А.Б. Проводящие свойства в системах на основе высокомолекулярных сульфокислот и полианилина. // Известия АН, Серия химическая. 2008. №11. С. 2219-2222.
2. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Voropaeva E.Yu., Ilyina (Lysova) A.A. Ion transfer in composite membranes based on MF-4SC incorporating nanoparticles of silica, zirconia and polyaniline // Polymers for Advanced Technologies. 2009. V. 20. P. 566-570.
3. Лысова А.А., Стенина И.А., Долгополов С.В., Горбунова Ю.Г., Кононенко Н.А., Ярославцев А.Б. Асимметричный ионный перенос в перфторированных мембранах МФ-4СК, допированных полианилином. // Докл. Акад. наук. 2009. Т. 427, №4. С. 508-511.

4. Novikova S.A., Safronova E.Yu., Lysova A.A., Yaroslavtsev A.B. Influence of incorporated nanoparticles on MF-4SC membrane ion conductivity. // *Mendelev Communications*. 2010. V. 20, №3. P. 156-157.
5. Сафронова Е.Ю., Лысова А.А., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. О механизме увеличения ионной проводимости в гибридных мембранах. // *Известия АН, Серия химическая*. 2011. №1. С. 21-28.
6. Лысова А.А., Стенина И.А., Горбунова Ю.Г., Ярославцев А.Б. Получение композиционных мембран МФ-4СК с анизотропным распределением полианилина и асимметрия ионного транспорта в них. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2011. Т. 53, № 1. С. 130-136.
7. Lysova A.A., Ponomarev I.I., Yaroslavtsev A.B. Composite materials based on polybenzimidazole and inorganic oxides. // *Solid State Ionics*. 2011. V. 188. № 1. P. 132-134.
8. Лысова А.А., Стенина И.А., Горбунова Ю.Г., Кононенко Н.А., Ярославцев А.Б. Композиционные системы полианилин/МФ-4СК с модифицированным поверхностным слоем. // *Электрохимия*. 2011. Т. 47, №5. С. 618-624.
9. Ильин А.Б., Лысова А.А., Сафронова Е.Ю., Кузнецова Е.В., Свитанько А.И., Сафронов Д.В., Новикова С.А., Караванова Ю.А., Козлов С.В., Баранчиков А.Е., Ярославцев А.Б. Влияние условий синтеза и термообработки на свойства гидратированного оксида кремния. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11, Вып. 6. С. 857-864.
10. Yaroslavtsev A.B., Safronova E.Yu., Lysova A.A., Novikova S.A., Stenina I.A., Volkov V.I. Ion conductivity of hybrid ion exchange membranes incorporating nanoparticles. // *Desalination and Water Treatment*. 2011. V. 35. P. 202-208.
11. Лысова А.А., Пономарев И.И., Ярославцев А.Б. Композиционные материалы на основе карбонового полибензимидазола и гидратированного оксида кремния для фосфорнокислотных топливных элементов. // *Журн. неорг. химии*. 2012. Т. 57, №1. С. 3-8.
12. Лысова А.А., Пономарев И.И., Ярославцев А.Б. Гибридные мембранные материалы на основе полибензимидазола и гидратированного оксида циркония. // *Мембраны и мембр. технологии*. 2012. Т. 2, №2. С. 85-91.
13. Сафронова Е.Ю., Ильин А.Б., Лысова А.А., Ярославцев А.Б. Влияние модификации поверхности оксида кремния углеродсодержащими фрагментами на размер, свойства и морфологию частиц оксида кремния. // *Неорганические материалы*. 2012. Т. 48, №4. С. 437-442.

Патенты:

1. Ильина (Лысова) А.А., Пинус И.Ю., Ярославцев А.Б. Способ получения протонпроводящих полимерных мембран. // Патент РФ. RU 2 336 604 С1. Опубликовано: 20.10.2008. Бюл. №29.
2. Воропаева Е.Ю., Ильина (Лысова) А.А., Шалимов А.С., Пинус И.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Гибридная ионообменная мембрана. // Патент РФ. RU 2 352 384 С1. Опубликовано: 20.04.2009. Бюл. №11.

Тезисы:

1. Lysova A.A., Stenina I.A., Dolgoplov S.V., Kononenko N.A., Yaroslavtsev A.B. Pani/MF-4SC composite materials. // Тезисы докладов Международной конференции "Ion transport in

- organic and inorganic membranes”. Краснодар 2009. P. 122-123.
2. Lysova A.A., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Ionic transport in composite membranes based on MF-4SC and polyaniline. // Тезисы докладов Международной конференции «Permea 2009». Чехия, Прага. 2009. С. 193.
 3. Lysova A.A. Ionic transport in composite materials PANI/MF-4SC. // Тезисы докладов 11-ой Международной конференции «Network young membranes 2009». Франция, Мезе. 2009. С. 119-120.
 4. Лысова А.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный транспорт в мембранах, модифицированных полианилином. // Тезисы докладов 7-ой Всероссийской конференции-школы «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)». Воронеж. 2009. С. 235-236.
 5. Лысова А.А., Пономарев И.И., Хохлов А.Р., Ярославцев А.Б. Протонпроводящие композиционные мембраны на основе полибензимидазола. // Тезисы докладов Пятой российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики». Санкт-Петербург. 2009. С. 67-68.
 6. Lysova A.A., Ponomarev I.I., Yaroslavtsev A.B. Composite materials PBI/inorganic oxides. // Тезисы докладов 9-ого Международного симпозиума «Systems with fast ionic transport». Латвия, Рига. 2010. С. 108.
 7. Lysova A.A., Ponomarev I.I., Yaroslavtsev A.B. Proton conductive hybrid membranes PBI/inorganic oxides. // Тезисы докладов Международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes». Краснодар. 2010. С. 107.
 8. Лысова А.А., Пономарев И.И., Ярославцев А.Б. Ионная проводимость композиционных мембран на основе полибензимидазола и оксидов кремния и циркония. // Тезисы докладов 10-ого Международного Сопещения «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черногоровка. 2010. С. 185, 365.
 9. Lysova A.A., Yaroslavtsev A.B. Composite membranes based on polybenzimidazole and inorganic oxides. // Материалы конференции “PERMEA 2010”. Tatranské Matliare, Словакия. 2010. С. 163.
 10. Сафронова Е.Ю., Лысова А.А., Ярославцев А.Б. Влияние условий синтеза и термообработки на свойства гидратированного оксида кремния. // Тезисы докладов семинара с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз». Новосибирск. 2010. С. 73-74.