

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова
Российской Академии Наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Юрова Полина Анатольевна

**Композиционные материалы на основе катионообменных мембран с
оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)**

1.4.15 — Химия твёрдого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. РАН Стенина И.А.

Москва 2022 г.

Содержание

Содержание.....	2
Введение.....	3
1. Обзор литературы.....	9
1.1. Строение ионообменных мембранных материалов.....	9
1.2. Основные параметры мембранных материалов и методы их определения	18
1.3. Области применения мембранных материалов.....	25
1.4. Методы модификации мембранных материалов	28
1.5. Типы допантов.....	32
1.6. Заключение к литературному обзору	39
2. Экспериментальная часть	41
2.1 Синтез материалов	41
2.2 Методы исследования.....	44
3. Обсуждение результатов	51
3.1. Получение функционализированных оксидов и изучение их свойств.....	51
3.1.1. Оксид церия с функционализированной поверхностью	51
3.1.2. Оксид циркония с функционализированной поверхностью	64
3.2. Мембранные материалы	69
3.2.1. Композиционные гомогенные мембранные материалы.....	69
3.2.1.1. Мембранные материалы на основе МФ-4СК и оксида циркония с функционализированной поверхностью.....	69
3.2.1.2. Мембранные материалы на основе Nafion-117 и оксида церия с функционализированной поверхностью.....	75
3.2.1.3. Мембранные материалы на основе Nafion-117 и PEDOT	84
3.2.2. Композиционные гетерогенные мембранные материалы.....	101
3.2.2.1. Мембранные материалы на основе МФК или RALEX и оксида циркония с функционализированной поверхностью.....	101
3.2.2.2. Мембранные материалы на основе МФК и оксида церия с функционализированной поверхностью.....	114
4. Выводы.....	121
5. Список цитируемой литературы.....	123

Введение

Актуальность темы

Для широкого круга промышленных процессов лучшим решением является использование ионообменных мембран. Так, в водородной энергетике в качестве электролита топливного элемента используют перфторированные сульфокатионитовые мембраны Nafion и их аналоги, например, российские мембраны МФ-4СК. При всех своих достоинствах перфторированные мембраны плохо удерживают воду при низкой влажности, обладают высокой газопроницаемостью, которая определяет кроссовер топлива и кислорода через мембрану, и могут работать лишь в узком диапазоне температур. В электродиализной водоочистке используются значительно более дешёвые, но и менее химически стабильные гетерогенные мембраны на основе сульфированного полистирола, в частности, российские мембраны МК-40, чешские мембраны RALEX, а также мембраны типа «мембранная фольга», основным отличием которых от RALEX является отсутствие армирующих волокон. Кроме того, у гетерогенных мембран есть ряд недостатков: низкая скорость переноса катионов и невысокая селективность.

Одним из способов улучшения свойств промышленных ионообменных мембран является синтез модифицирующего агента (допанта) непосредственно в порах мембраны, которые ограничивают рост и размер получаемых частиц, выступая в роли своеобразного нанореактора (метод *in situ*). Внедрение в матрицу мембраны оксидов кремния, циркония, титана или церия этим методом приводит к повышению протонной проводимости, влагосодержания, селективности и снижению скорости деградации материала. При модификации поверхности оксидов протонодонорными группами можно добиться дополнительного улучшения влагосодержания, транспортных свойств и селективности мембран, в том числе при пониженной влажности. Однако представленные в литературе данные по допированию мембран подобными частицами преимущественно относятся к другому методу получения композиционных мембран – отливке, в ходе которого используются частицы допанта значительно большего размера, чем

в методе *in situ* и их введение оказывается менее эффективным. Размер частиц допанта может оказывать значительное влияние на транспортные процессы внутри мембраны. Поэтому представляет интерес использование допантов с малым (нанометрового диапазона) размером частиц, который достигается в методе *in situ*.

Одним из перспективных типов допантов являются проводящие полимеры, среди которых особого внимания заслуживает поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT). Он характеризуется высокой проводимостью и стабильностью. Комбинация проводящего полимера и ионообменной мембраны может привести к изменению селективности и транспортных свойств полученного композиционного материала и использоваться для улучшения разделения ионов.

Целью настоящей работы является получение и изучение транспортных свойств композиционных мембранных материалов на основе промышленных гетерогенных мембран RALEX, «мембранная фольга» (далее по тексту МФК) и гомогенных мембран МФ-4СК, Nafion-117 и двух типов допантов: оксидов циркония или церия, в т.ч. с функционализированной поверхностью, и поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDOT). Для ее выполнения были поставлены следующие задачи:

- Получить и исследовать оксиды циркония и оксиды церия с поверхностью, модифицированной сульфо- или фосфорнокислотными группами.
- Разработать методы синтеза композиционных материалов на основе гомогенных перфторированных мембран (МФ-4СК или Nafion-117) и/или гетерогенных мембран (RALEX или МФК) и оксидов циркония или церия, поверхностно модифицированных сульфо- или фосфорнокислотными группами;
- Разработать методы синтеза мембранных материалов на основе Nafion-117, модифицированных поли(3,4-этилендиокситиофеном);
- Изучить влияние модификации на процессы ионного переноса в композиционных мембранных материалах.

Научная новизна

Исследовано влияние поверхностной модификации сульфо- или фосфорнокислотными группами оксидов циркония и церия на их свойства.

Разработаны способы модификации мембран методом *in situ* оксидами циркония или церия с функционализированной поверхностью, проведена оценка влияния количества введенного допанта и способа его обработки на транспортные свойства полученных материалов. Показана эффективность мембранных материалов на основе Nafion-117 и оксида церия в мембранно-электродном блоке водород-воздушного топливного элемента.

Впервые изучены процессы полимеризации 3,4-этилендиокситиофена в матрице мембраны Nafion-117, показано влияние допанта на проводимость мембранных материалов. Полученные образцы Nafion-117/PEDOT использованы в качестве ПД-сенсоров (ПД – потенциал Доннана), которые не требуют корректировки pH и специальной подготовки проб к анализу. Показана эффективность полученных материалов в мембранно-электродном блоке водород-кислородного топливного элемента.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработаны методы *in situ* модификации гетерогенных мембран на основе сульфированного полистирола и гомогенных перфторированных сульфокатионитовых мембран типа Nafion функционализированными оксидами циркония и церия, а также PEDOT (для гомогенных мембран), позволяющие получить мембранные материалы с высокой селективностью и скоростью катионного транспорта. Разработан способ получения материалов, допированных методом *in situ* на половину длины, пригодных для использования в ПД-сенсорах.

Благодаря значительному увеличению проводимости, в том числе при пониженной влажности, по сравнению с исходными мембранами, композиты на основе Nafion-117, содержащие оксид церия или PEDOT, могут быть использованы в качестве электролита в низкотемпературных топливных элементах.

Показано, что при использовании в качестве ПД-сенсоров композиционные мембранные материалы Nafion-117/PEDOT показывают высокую чувствительность к местным анестетикам и сульфацетамиду с низкой погрешностью (до 11%) и для своей работы не требуют корректировки pH и специальной подготовки проб к анализу.

Значительное увеличение селективности к ионам кальция мембранных материалов на основе RALEX с сульфированным оксидом циркония, позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для электродиализной водоочистки.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Данные о свойствах оксидов церия и циркония, функционализированных сульфо- и фосфорнокислотными группами.
2. Сведения о влиянии допирования функционализированными оксидами церия и циркония на влагосодержание и транспортные свойства композиционных материалов на основе гомогенных и гетерогенных мембран.
3. Данные о процессах образования PEDOT в матрице мембраны Nafion-117, сведения о влиянии концентрации прекурсора и способа получения PEDOT внутри мембраны на проводимость полученных материалов.
4. Данные об использовании материалов на основе Nafion-117 и PEDOT в составе мембранно-электродного блока (МЭБ) низкотемпературного топливного элемента (ТЭ) и в качестве ПД-сенсоров. Данные об использовании материалов на основе Nafion-117 и функционализированного оксида церия в составе МЭБ ТЭ.

Достоверность полученных результатов подтверждается комплексом современных инструментальных методов (ИК- и УФ-Вид. спектроскопия, вольт-амперометрия, потенциометрия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, термогравиметрический анализ, кондуктометрия, импедансная спектроскопия, газовая хроматография). Все полученные результаты опубликованы в рецензируемых изданиях и обсуждались на научных конференциях. Высокая оценка работы соискателя научным сообществом подтверждается рядом наград за

лучшие доклады среди молодых учёных на конференциях, а также грантом РФФИ № 19-38-90027 «Аспиранты» и неоднократным получением соискателем стипендии Правительства РФ.

Личный вклад автора заключался в выборе методов и объектов исследования с учетом их специфики, планировании эксперимента, в синтезе всех исследованных материалов, в том числе в разработке новых методик получения функционализированных допантов и модифицированных мембранных материалов; измерении свойств полученных материалов, в том числе проводимости при различной влажности, ионообменной ёмкости, диффузионной и газопроницаемости, коэффициентов взаимной диффузии, а также обработке и интерпретации полученных данных, написании статей, подготовке докладов, формулировке положений, выносимых на защиту, и выводов.

Апробация результатов

Результаты работы были представлены на XV Международной научно-практической конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017»» (Воронеж), международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2017, 2018, 2019 и 2021 гг.), International meeting Fundamental problems of solid state ionics (Черноголовка, 2018 и 2020 гг.), Конференции молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2017-2021 гг.), Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2018 и 2021 гг.), конференции «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018 г.), конференции «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ» (Москва, 2018 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.), XIV Всероссийской Научной Конференции с международным участием "МЕМБРАНЫ" (Сочи, 2019 г.), XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2021 г.).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проекты № 16-13-00127, № 19-13-00339) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект «Аспиранты» № 19-38-90027)

Публикации

По теме подготовленной научно-квалификационной работы (диссертации) опубликовано 29 работ, из них 10 статей в рецензируемых научных журналах и 19 тезисов в сборниках докладов научных конференций.

Объём и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 141 странице печатного текста, содержит 21 таблицу и 52 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 168 наименований.

Автор выражает благодарность:

д.х.н. И.А. Стениной за съёмку рентгенограмм; к.х.н. А.Е. Баранчикову (ИОНХ РАН) за проведение исследования образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии; к.х.н. Н.Ю. Табачковой (НИТУ «МИСиС») за проведение исследования образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии; к.х.н. М.А. Половковой (ИФХЭ РАН) за запись спектров в УФ- и видимой областях; д.х.н. А.В. Паршиной, к.х.н. Т.С. Титовой и к.х.н. Т.С. Колгановой (ВГУ) за исследования мембранных материалов на основе Nafion и PEDOT в составе ПД-сенсоров; А.Р. Ачоху (КубГУ) за определение вольтамперных характеристик и эффективных чисел переноса мембранных материалов на основе RALEX и оксида циркония; к.х.н. О.В. Корчагину (ИФХЭ РАН) и к.х.н. Е.В. Герасимовой (ИПХФ РАН) за испытание мембранно-электродных блоков на основе полученных мембран в составе топливного элемента.

1. Обзор литературы

1.1. Структура ионнообменных мембранных материалов

Ионообменные мембранные материалы (мембраны) представляют собой плёнки на полимерной основе, функциональные свойства которых определяются закономерностями переноса ионов и воды в каналах и порах с заряженными стенками. Повторяющиеся звенья полимерных цепей состоят из ароматических/алифатических углеводородных или перфторированных фрагментов и содержат катионо- или анионообменные группы (обычно называемые функциональными), способные к диссоциации в воде и обеспечивающие селективный ионный перенос катионов или анионов соответственно.

Ионообменные мембранные материалы делят на группы по нескольким признакам.

По типу проводимых ионов различают монополярные (анионообменные или катионообменные) и биполярные мембраны. У катионообменных мембран при диссоциации в воде образуются отрицательно заряженные кислотные остатки функциональных групп, вблизи которых способны перемещаться катионы. Обычно для катионообменных мембран такими группами являются $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$. Функциональные группы анионообменных мембран обычно представляют собой четвертичные амины и фосфины, а также пиридиновые группы, способные переносить анионы. Биполярные мембраны состоят из двух и более слоёв ионообменных материалов, отличающихся знаком заряда ионогенных (функциональных) групп.

Объектом исследований представленной работы являются катионообменные мембраны, поэтому в литературном обзоре будет сделан акцент именно на их структуре и свойствах.

По фазовому составу мембранные материалы можно разделить на две основные группы: гомогенные и гетерогенные мембраны.

Гомогенные мембраны представляют собой плёнки, в которых ионообменный компонент образует сплошную непрерывную фазу. Чаще всего, гомогенные мембраны получают на основе перфторированных полимеров. Перфторированные мембраны обладают более высокой химической и термической устойчивостью по сравнению с мембранами на основе

ароматических полимеров за счёт большей прочности С- F связей по сравнению с С- H связями [1]. Свойства мембранных материалов напрямую зависят от концентрации функциональных групп и гибкости цепи, которые можно варьировать. Чем выше концентрация функциональных групп (ионообменная ёмкость) и ниже молекулярная масса полимера, тем выше ионная проводимость мембранного материала. Но полимерная основа материалов с высокой ионообменной ёмкостью в воде сильно набухает, становится менее прочной и даже может растворяться.

Перфторированные мембранные материалы обладают высокой протонной проводимостью. Поэтому их используют в сфере водородной энергетики в качестве основного компонента топливного элемента – электролита, одной из определяющих характеристик которого является именно скорость протонного транспорта. Топливные элементы на основе протонообменных мембран характеризуются высокой плотностью энергии и мощностью, низкой рабочей температурой (30-100°C) и высокой эффективностью.

Самыми известными перфторированными протонпроводящими мембранами, используемыми в топливных элементах, являются Nafion и его аналоги (Flemion, Aciplex, МФ-4СК). На данный момент мембрана Nafion стала отраслевым эталоном для современных топливных элементов на основе протонпроводящих мембран, поскольку она обладает большинством необходимых свойств, за исключением стоимости. Мембраны Nafion были синтезированы E.I. du Pont de Nemours & Company в конце 1960-х годов [2] и представляют собой политетрафторэтилен с боковой цепью – поли(сульфонилфторид виниловым эфиром) (рисунок 1). Высокая химическая и термическая стабильность мембран Nafion обеспечивается перфторированной цепью полимера. Но в жестких условиях работы топливного элемента всё равно постепенно происходит её деградация под действием $OH\cdot$ и $H\cdot$ радикалов [3]. $H\cdot$ атакуют связи С- F третичного углерода, в то время как $HO\cdot$ атакуют наиболее уязвимые места, такие как С- O -С и связи С- S [4, 5]. Это последовательно приводит к распаду боковой цепи [6, 7], на которой располагаются функциональные группы мембраны.

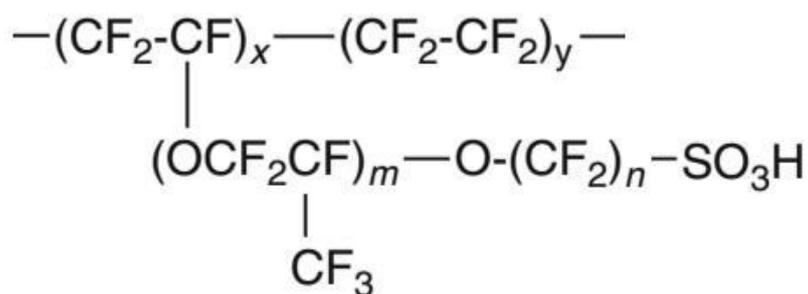


Рисунок 1. Структура полимерной основы перфторированных мембран.

Nafion (МФ-4СК): $x = 5\text{-}13,5$; $y = 1$; $m = 1$; $n = 2$;

Flemion: $x = 3\text{-}10$; $y = 1$; $m = 0$ или 1 ; $n = 1\text{-}5$;

Aciplex: $x = 1,5\text{-}14$; $y = 1$; $m = 0$; $n = 2\text{-}5$;

Aquivion: $x = 7$; $y = 1$; $m = 0$; $n = 2$ [8].

Помимо мембраны Nafion из ряда перфторированных мембран можно выделить ее российский аналог – мембрану МФ-4СК. Мембраны МФ-4СК и Nafion близки по своим ионообменным параметрам: ионообменная ёмкость и набухание у них примерно одинаковы, но в одних и тех же условиях проводимость МФ-4СК несколько меньше, чем Nafion [9]. Зато мембраны МФ-4СК обладают значительным преимуществом: они намного дешевле. Функциональные группы ионита, как и у всех мембран типа Nafion, располагаются на боковых звеньях цепи, ответвляющихся от основной цепи полимера. Получают МФ-4СК сополимеризацией перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом, затем проводят щелочное омыление сульфонилфторидных групп.

Несмотря на то, что Nafion является эталоном в своей области, в попытке оптимизировать его свойства компанией Solvay Specialty Polymer были получены мембраны Aquivion (рисунок 1). Они обладают схожим с Nafion химическим строением, но меньшей длиной боковой цепи (в англоязычной литературе SSC – short-side chain) и, как правило, большим содержанием функциональных групп на единицу массы полимера [10]. Эта структурная особенность полимерной цепи оказывает значительное влияние на способность удерживать воду, повышает термическую и химическую стабильность, увеличивает проводимость мембраны, особенно при низкой относительной влажности [11, 12]. При одинаковом эквивалентном весе более короткая боковая цепь и отсутствие боковой группы -CF_3 у мембраны Aquivion приводят к более высокой температуре стеклования (у Nafion около 100°C , а у Aquivion около 140°C), что способствует более высокой рабочей температуре топливного элемента [13].

Свои ионообменные свойства мембранные материалы проявляют благодаря функциональным группам, находящимся на конце боковых цепей. Функциональные группы и остальная часть полимерной цепи имеют различную природу: функциональные группы обладают высокой склонностью к гидратации, поскольку представляют собой сильнокислотные или основные фрагменты, а углеводородные или перфторированные фрагменты – гидрофобны [14].

За счёт того, что полимерные цепи достаточно гибкие, в ходе гидратации гидрофильных участков полимерной матрицы мембраны происходит процесс самоорганизации: гидрофобные фрагменты образуют основу (матрицу) мембраны, а гидрофильные функциональные группы образуют кластеры, в которые может проникать вода или диффундирующий раствор. Процесс гидратации мембранного материала обычно называют набуханием. Размер образующихся кластеров и степень набухания зависят от ряда факторов: от степени сшивки полимера (жесткость полимерной цепи) и от концентрации функциональных групп или средней длины фрагмента цепи, содержащей функциональные группы. Чем гибче полимерная цепь и ответвления, тем вероятнее образование большего по размеру кластера, содержащего большее количество функциональных групп. Обычно количество последних значительно меньше количества звеньев в полимерной цепи, поскольку при слишком высокой концентрации функциональных групп может происходить разрушение структуры мембраны, превращение её в гель и даже растворение [8] (рисунок 2). Такое поведение полимерных цепей связано с формированием обратных мицелл, которые, при наличии в структуре полимера большого

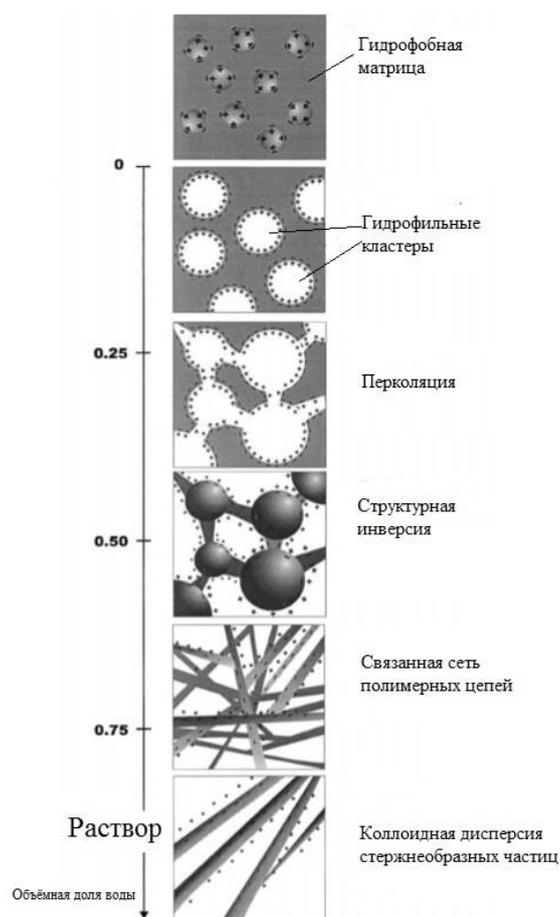


Рисунок 2. Модель перестройки водных кластеров в зависимости от влагосодержания мембраны (от сухого состояния до коллоида в растворе) [8]

количества гидрофильных фрагментов, могут инвертироваться в мицеллы в достаточном количестве растворителя.

Существует несколько моделей строения перфторированных мембранных материалов, две из которых получили наибольшее распространение: модель Гирке [15] и модель Озерина [14]. Так, на основе данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей перфторированных сульфокатионных мембран Nafion T. Гирке с соавторами сделал заключение о наличии в их структуре упорядоченно расположенных кластеров [16]. Согласно этой модели, кластеры имеют сферическую форму и имеют строение обратной мицеллы. Эти кластеры получили название «поры». Поскольку мембрана способна к сквозному переносу ионов, то поры должны соединяться между собой. Это предположение привело к допущению существования каналов, соединяющих поры мембраны (рисунок 3). Образование каналов термодинамически выгодно, их формирование происходит из-за изменения конфигурации полимерных цепей. Изменение энергии Гиббса при преобразовании такой системы невелико, систему пор и каналов с близкими значениями энергии Гиббса можно сформировать множеством способов, поэтому система пор и каналов в мембране может легко меняться.

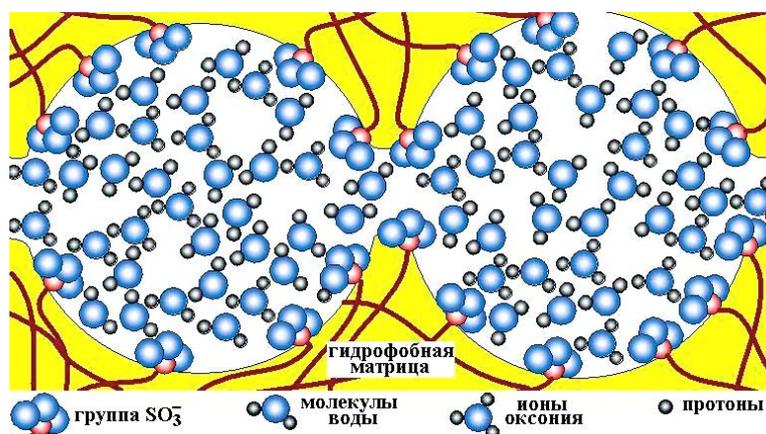


Рисунок 3. Схема пор и каналов сульфокислотных мембран по Гирке

Альтернативной моделью строения перфторированных мембран является модель Озерина [14], согласно которой каналы в мембране МФ-4СК имеют гребнеобразную форму. Также утверждается, что существуют слои из окружённых водой полимерных цепей, так называемые гелевые участки, матрица гребнеобразных слоёв образована гидрофобными цепями, а функциональные группы ориентированы во внутриводное пространство (рисунок 4).

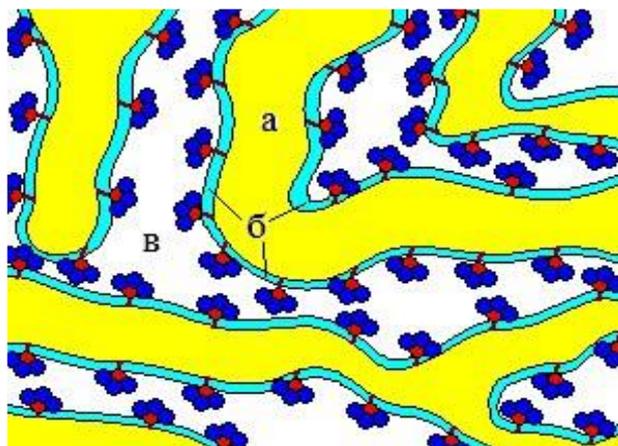


Рисунок 4. Схема пор и каналов сульфокислотных мембран по Озерину: а – матрица мембраны, б – «гелевые» участки, в – транспортные каналы, содержащие ионы и молекулы воды

При всех своих достоинствах перфторированные мембраны плохо удерживают воду при низкой влажности, наряду с высокой катионной проводимостью обладают высокой диффузионной проницаемостью (то есть способны к анионному транспорту, что является нежелательным), могут работать лишь в узком диапазоне температур, частично подвержены химической деградации и остаются довольно дорогими. В связи с этим большое внимание уделяется созданию катионообменных мембран на основе сравнительно дешёвых высокомолекулярных соединений, например, сульфированных ароматических полимеров, в частности, сульфированных полиэфирэфиркетонов (в англоязычной литературе sulphonated poly(ether ether ketone) – SPEEK) (рисунок 5).

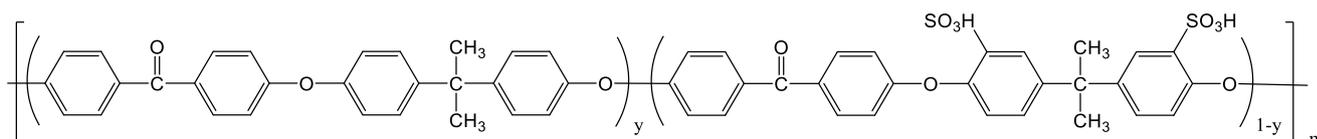


Рисунок 5. Структура мембран на основе SPEEK

Основными преимуществами мембран на основе SPEEK являются низкая стоимость исходных полимеров, высокая химическая и термическая стабильность, возможность варьирования структуры полимерной цепи и свойств материала. В частности, протонную проводимость можно варьировать, изменяя степень сульфирования полимера. Мембранные материалы на основе SPEEK зарекомендовали себя как альтернатива мембранам Nafion в метанольных топливных элементах [17]. Однако они обладают рядом недостатков, среди которых зависимость протонной проводимости от степени сульфирования,

чрезмерное набухание в случае высоких степеней сульфирования, а также низкая механическая прочность плёнок.

В отличие от гомогенных мембранных материалов, гетерогенные представляют собой полимерные композиции в виде плёнок, которые получены механическим смешением размолотых ионитовых смол (~65%) и инертной составляющей, в качестве которой чаще всего используют полиэтилен. Иногда в них для увеличения прочности дополнительно вводят армирующие волокна из полиэфира, полиамида или полипропилена. Они характеризуются несколько более сложной структурой пор: в их строении присутствуют микро- (радиус до 2 нм), мезо- (2-50 нм) и макропоры (от 50 нм) [18]. Микро- и мезопоры эквивалентны порам гомогенных мембран, а макропоры являются промежутками между связующим агентом и частицами ионообменной смолы. Макропор значительно меньше и, в большинстве своем, они изолированы друг от друга. Кроме того, в них содержится значительно меньше ионообменных групп по сравнению с нанопорами. Таким образом, ионообменные свойства гетерогенной мембраны, как и гомогенной, определяются нанопорами.

В российской промышленности широко используется производимая ОХК «Щёкино-Азот» гетерогенная катионообменная мембрана МК-40 (и её аналог МК-40Л). Одной из самых известных иностранных гетерогенных мембран является мембрана RALEX производства чешской фирмы Mega. Полимерная основа обеих мембран представляет собой частицы сополимера сульфостирола и дивинилбензола, диспергированные в полиэтиленовой матрице (рисунок 6). В качестве армирующих волокон используются полиамид (в МК-40), полипропилен (в RALEX-PP) или полиэфир (в RALEX-PES и МК-40Л). В промышленности в ходе получения мембраны прессуют, и полиэтилен выходит на поверхность, создавая гидрофобный слой, препятствующий переносу ионов.

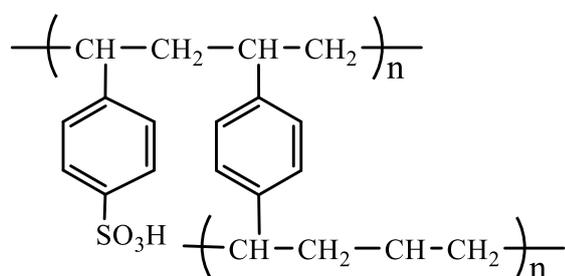


Рисунок 6. Структура полимерной основы мембран МК-40, МК-40Л и RALEX

МК-40 нерастворима в воде, слабых неорганических кислотах и в большинстве органических растворителей, но у неё низкие проводимость и

ионообменная ёмкость (ИОЕ) [19] (таблица 1). Главным её плюсом является низкая стоимость. МК-40Л обладает схожими свойствами, но характеризуется большей устойчивостью в сильных неорганических кислотах вплоть до pH = 0,5. Мембраны RALEX могут функционировать в широком диапазоне pH, при температурах 10 – 50 °С, а также в средах без окислителей, поверхностно активных или органических веществ. В набухшем состоянии мембраны RALEX обладают высокой эластичностью, в то время как в сухом состоянии они весьма хрупки. При этом многократный перевод из сухого состояния мембраны в набухшее (кондиционирование) приводит к значительной деградации мембраны. В то же время мембраны RALEX являются одними из самых механически стабильных ионообменных мембран. Интерес к мембранам МК-40 и RALEX вызван их использованием в электродиализной водоочистке и опреснении.

Таблица 1. Основные характеристики некоторых катионообменных мембран

Мембрана	Фирма-производитель	Тип мембр.	ИОЕ, мг-экв/г	Набухание, %	Ионная проводимость, См/см	Литература
Nafion-117	«Du Pont», США	гом.	0,9-1,0	<20	0,13 (75°C, 100% RH)	[20, 21]
Aciplex	«Asahi Glass Company», Япония	гом.	0,95-1,1	<17	0,14-0,15 (0,03М HCl)	[8]
Flemion	Япония	гом.	0,9-1,1	<20	0,14-0,19 (0,03М HCl)	[20]
МФ-4СК	«Пластполимер», Россия	гом.	0,9-1,0	20	0,024 (H ₂ O)	[22]
SPEEK		гом.	1,77	-	0,073 (30°C)	[23]
Ralex CM	«Mega», Чехия	гет.	2,2	<50	>0,0062	[24]
МК-40	«Щекино-азот», Россия	гет.	1,5	30±5	0,007 (0,5М HCl)	[25]

Одним из главных недостатков гетерогенных мембранных материалов является их толщина. Но уменьшение их толщины невозможно без удаления армирующих волокон, которые позволяют увеличить механическую прочность мембранных материалов. С другой стороны, армирующие волокна — это дополнительная фаза в составе материала, а, как известно [18], в случае наличия в составе мембраны нескольких фаз происходит образование пустот между этими фазами из-за недостаточного прилегания их друг к другу. Руководствуясь этими фактами, фирма Mega выпустила партию мембран, аналогичных по составу мембранам RALEX, но не содержащих армированных волокон. Эти мембраны

проблемой, которая ставит под угрозу использование привитых мембран, является их химическая стабильность и долговечность.

1.2. Основные параметры мембранных материалов и методы их определения

Для практического применения катионообменные мембранные материалы должны обладать высокой избирательностью к переносу катионов (селективностью) и высокой скоростью этого переноса внутри мембранного материала, высоким влагосодержанием, а также быть механически и химически стабильными.

Влагосодержание мембранного материала ($\omega(\text{H}_2\text{O})$) показывает, какой процент от массы набухшего (влажного) материала составляет вода. Это весьма важный параметр, поскольку при уменьшении количества воды внутри мембраны ширина пор и соединяющих их каналов уменьшается, и при этом уменьшается ионная проводимость. Это объясняется тем фактом, что при малом влагосодержании воды в поре меньше, чем необходимо для насыщения первой гидратной оболочки катиона, поэтому катион образует ионные пары с функциональными группами мембранного материала, и процесс переноса затрудняется [36].

В воде, находящейся внутри поры мембранного материала, функциональные группы способны диссоциировать, образуя двойной электрический слой у стенок пор: стенки из отрицательно заряженных кислотных остатков функциональных групп и слой из притягиваемых к ним ионов оксония. Протоны способны замещаться на другие катионы (M^+), содержащиеся в контактирующем с мембранным материалом (*мембр.*) растворе (*p-p*):



Концентрации ионов в мембране и в растворе связаны между собой следующими соотношениями:

$$K_{\text{обм}} = \frac{[H^+_{p-p}][M^+_{\text{мембр.}}]}{[H^+_{\text{мембр.}}][M^+_{p-p}]}, \quad (2)$$

$$[M^+_{\text{мембр.}}] + [H^+_{\text{мембр.}}] = E, \quad (3)$$

где $K_{\text{обм}}$ – константа ионного обмена, а E – суммарное количество ионогенных групп внутри катионообменного мембранного материала или, другими словами, его ионообменная ёмкость.

Более точно распределение ионов между раствором и ионитом описывается соотношениями Доннана [37], которые можно вывести из обобщенного

электрохимического потенциала ($\tilde{\mu}_i$) частиц i , представленного в виде функции активности a_i , гидростатического давления в растворе p и электрического потенциала φ :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi + \bar{V}_i p, \quad (4)$$

где μ_i^0 – стандартный электрохимический потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, z_i – заряд, \bar{V}_i – парциальный мольный объём частиц i . В состоянии равновесия электрохимический потенциал частиц (компонента) i в любой точке ионита одинаков. Если рассматривать мембрану как гомогенный заряженный гель, то для ионов в растворе и ионите ($uон$) при постоянном давлении можно записать следующие выражения:

$$\tilde{\mu}_{i(p-p)} = \mu_i^0 + RT \ln a_{i(p-p)} + z_i F \varphi_{(p-p)} \quad (5)$$

$$\tilde{\mu}_{i(uон)} = \mu_i^0 + RT \ln a_{i(uон)} + z_i F \varphi_{(uон)} \quad (6)$$

Приравнивая значения электрохимических потенциалов в растворе и ионите отдельно для катионов и анионов, учитывая, что $a = c\gamma$ (c – концентрация, γ – коэффициент активности), исключив разность электрических потенциалов, получают соотношение Доннана:

$$\frac{c_{+(uон)}^{1/z_+}}{c_{-(uон)}^{1/z_-}} = \frac{\gamma_{+(p-p)}^{1/z_+} \cdot \gamma_{-(uон)}^{1/z_-}}{\gamma_{+(uон)}^{1/z_+} \cdot \gamma_{-(p-p)}^{1/z_-}} \cdot \frac{c_{+(p-p)}^{1/z_+}}{c_{-(p-p)}^{1/z_-}} = K_D \frac{c_{+(p-p)}^{1/z_+}}{c_{-(p-p)}^{1/z_-}} \quad (7)$$

где c_+ и c_- – концентрации катионов и анионов соответственно, K_D – константа Доннана.

Благодаря диссоциации функциональных групп в фазе мембранного материала устанавливается фиксированный заряд. Этот заряд и наличие на границе между мембранным материалом и электролитом двойного электрического слоя приводит к возникновению потенциала, мешающего установлению равновесия Доннана. Между мембранным материалом и раствором разность электрического потенциала, называемого потенциалом Доннана (ПД), будет равна:

$$\Delta\phi_D = \phi_{(мембр)} - \phi_{(p-p)} = -\frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{+(мембр)}}{a_{+(p-p)}} = -\frac{RT}{z_- F} \ln \frac{a_{-(мембр)}}{a_{-(p-p)}} \quad (8)$$

Потенциал Доннана возможно оценить, если измерить ЭДС электрохимической цепи, в которую максимальный вклад вносит разница потенциалов на границе мембранный материал / раствор электролита. Одним из методов оценки потенциала Доннана является предложенный сотрудниками Воронежского государственного университета оригинальный подход, ставший основой для работы ПД-сенсоров [38]. Основная идея метода заключается в том, что ионообменная мембрана помещается одним концом в концентрированный раствор сравнения, а другим – в исследуемый раствор. Это позволяет пространственно разнести границы раздела фаз и пренебречь влиянием диффузионных процессов внутри мембранного материала и вблизи её поверхности на измеряемое значение ЭДС цепи.

В неравновесных условиях при наличии градиента электрохимического потенциала

$$\frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} \neq 0 \quad (9)$$

движущей силой переноса иона сквозь мембранный материал выступает разница электрохимических потенциалов. Потоки ионов, движущихся через мембранный материал, можно описать [39] с помощью уравнения Онзагера:

$$J_i = -\sum_j L_{ij} \frac{d\tilde{\mu}_j}{dx}, \quad (10)$$

где J_i плотность потока частиц i , а L_{ji} — феноменологические коэффициенты переноса, являющиеся функцией механизма переноса носителей заряда, строения мембранного материала и концентрации электронейтрального раствора, в равновесии с которым находится материал. В рамках линейного приближения коэффициенты переноса не зависят от приложенных сил. Эти коэффициенты связаны с коэффициентами диффузии (D_i) следующим соотношением:

$$D_i = \frac{L_i RT}{c_i}. \quad (11)$$

где c_i – концентрация компонента i , R и T – стандартные обозначения.

В присутствии внешнего электрического поля при постоянном давлении p из уравнения Онзагера (10) можно получить уравнение Нернста-Планка [39], которое описывает зависимость плотности потока частиц от электрического

потенциала и концентрации ионов с помощью коэффициентов диффузии ионов (D_i):

$$J_i = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + z_i c_i \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right). \quad (12)$$

В случае, когда градиент электрического потенциала равен нулю, а давление постоянно, процесс ионного переноса можно свести к уравнению (13) (закон Фика):

$$J = \frac{1}{S} \cdot \frac{VdC}{dt} = -D \frac{dC}{dx}, \quad (13)$$

где V – объём раствора, S – площадь мембранного материала, x – толщина мембранного материала, C – концентрации диффундирующего компонента, t – время. Знак « $-$ » обозначает, что перенос ионов происходит в противоположном направлении к градиенту концентраций.

Для экспериментальной оценки подвижности ионов используется множество методов, основанных на измерении физико-химических свойств мембранного материала или окружающего его раствора в различных условиях. Но наиболее простым и эффективным по праву считается кондуктометрическое определение зависимости изменения концентрации ионов в растворах, разделённых мембранным материалом, от времени. Этот метод удобен тем, что, варьируя концентрации и состав этих растворов, можно создать практически любой начальный градиент концентраций отдельных ионов.

В случае диффузии между растворами с различным содержанием анионов после переноса катиона сквозь мембрану возникает разница электрохимических потенциалов, из-за которой тормозится транспорт следующего катиона. Эта разница потенциалов исчезает после прохода сквозь мембрану аниона вслед за катионом или другого катиона в обратном направлении (если такой процесс термодинамически выгоден). В случае снятия разницы потенциала за счёт прохода сквозь мембрану аниона, процесс переноса называется диффузионной проницаемостью (P). Поскольку для катионообменных мембран лимитирующей стадией переноса молекулы электролита сквозь мембрану является перенос

аниона, диффузионная проницаемость является характеристикой скорости анионного транспорта [40]. Зная значения коэффициентов диффузии и диффузионной проницаемости, можно определить числа переноса ионов ($t_{-/}$), которые могут служить для описания селективности мембранного материала [40]. Число переноса – это доля заряда, переносимая сквозь мембрану ионом определённого сорта. Обычно для характеристики катионообменных мембранных материалов используются числа переноса анионов (t_{-}): чем число переноса меньше, тем выше селективность мембранного материала к катионам. Числа переноса анионов можно определить следующим образом:

$$t_{-} = P / (P + D). \quad (14)$$

В случае отсутствия концентрационного градиента и использовании в качестве движущей силы ионного переноса постоянного электрического поля, механизм переноса будет принципиально иным. Согласно теории Нернста, у поверхности тела существует слой, движение жидкости в котором равно нулю [41]. Этот слой от остального раствора отделяет ярко выраженная граница. Поток ионов через этот слой и поток противоионов через ионообменную мембрану в результате электрического переноса соответственно равны [42, 43]:

$$j_{i(p-p)} = t_{i(p-p)} \frac{i}{Fz_i} \text{ и } j_{i(\text{мембр.})} = t_{i(\text{мембр.})} \frac{i}{Fz_i}, \quad (15)$$

где j_i – поток i -го сорта ионов в растворе ($p-p$) и в фазе мембранного материала (мембр.); i – плотность тока; t_i – число переноса i -го сорта ионов в растворе и в фазе мембранного материала; z_i – заряд i -го сорта ионов.

Числа переноса противоионов в фазе мембранного материала выше, чем в растворе ($t_{i(\text{мембр.})} > t_{i(p-p)}$), следовательно, электромиграционный поток в фазе мембранного материала выше, чем в растворе:

$$t_{i(\text{мембр.})} \frac{i}{Fz_i} > t_{i(p-p)} \frac{i}{Fz_i}. \quad (15)$$

Недостаток противоионов, переносимых в растворе по механизму электромиграции, восполняется в результате диффузии, которая описывается уравнением (13). Тогда в стационарном состоянии для электромиграционного состояния справедливо равенство:

$$j_{i(\text{мемб})} = t_{i(\text{мемб})} \frac{i}{Fz_i} = -D \frac{dC}{dx} + t_{i(p-p)} \frac{i}{Fz_i}. \quad (16)$$

При наступлении предельного состояния концентрация электролита в граничном слое у поверхности мембранного материала стремится к нулю и можно записать следующее выражение, называемое выражением Пирса [39]:

$$i_{np} = \frac{FDC_0}{(t_{i(\text{мемб})} - t_{i(p-p)})\delta}, \quad (17)$$

где i_{np} – предельный электродиффузионный ток; z – зарядовое число иона; F – постоянная Фарадея; D – коэффициент диффузии соли в растворе; C_0 – концентрация соли в глубине раствора; t – число переноса иона; δ – толщина диффузионного слоя (слоя, где перенос вещества осуществляется только за счёт диффузии).

Величину предельного тока i_{np} можно определить с помощью вольтамперной характеристики (ВАХ). Она считается наиболее информативной характеристикой эксплуатационных свойств мембран, поскольку измеряется в условиях, максимально приближенным к реальным электромембранным процессам.

На экспериментальной вольтамперной кривой (рисунок 8) [43] катионообменного мембранного материала можно выделить три характерных участка с различным наклоном к оси потенциалов: омический участок, описываемый законом Ома, плато предельного тока, и участок, отражающий запредельное состояние системы. Наклон плато предельного тока обусловлен диффузией ионов через мембрану, усилением конвекции из-за локальных разогревов в системе и тем, что предельное состояние наступает не одновременно по всей мембране.

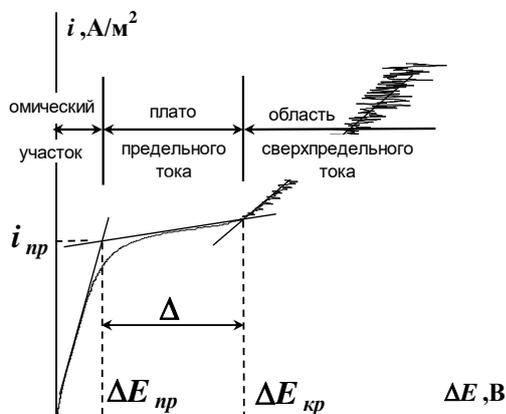


Рисунок 8. Общий вид вольтамперной кривой ионообменной мембраны [43]

В настоящее время существует несколько способов определения предельного тока из вольтамперных характеристик: путём нахождения точки пересечения двух касательных, проведенных к омическому участку ВАХ и к плато предельного тока (метод касательных); по началу отклонения ВАХ от линейности; путём экстраполяции участка замедленного роста тока на ось токов;

по точке перегиба, предшествующей ускоренному росту тока. В общем случае все перечисленные методы дают несовпадающие между собой характерные точки вольтамперной характеристики, что сказывается на точности определения чисел переноса и коэффициентов диффузии.

Кроме того, при приложении постоянного тока за счет структурной неоднородности образца перенос по порам будет происходить значительно быстрее, чем по каналам. Из-за разницы скоростей переноса иона через различные структурные части мембранного материала появятся лимитирующие перенос стадии, которыми и будет определяться общая скорость процесса переноса ионов.

Для характеристики средней подвижности ионов внутри мембранного материала обычно используют переменный ток: за время, эквивалентное смене направления течения тока, ионы успевают преодолеть только несколько функциональных групп, поэтому стадий, лимитирующих процесс переноса, не образуется. Одним из наиболее доступных методов изучения ионной проводимости является импедансная спектроскопия. В ходе измерения прибор подаёт на исследуемый образец возмущающий синусоидальный сигнал малой амплитуды и регистрирует вызванный им сигнал-отклик на выходе [44]. В качестве воздействующего импульса используется накладываемое на образец напряжение $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$, на выходе фиксируется ток $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$, который может быть сдвинут по фазе по сравнению с напряжением. Импеданс системы определяется соотношением $Z(\omega) = V(t)/I(t)$ и может быть записан в виде $Z(\omega) = Z' - iZ''$, где i – мнимая единица, Z' называют активным сопротивлением, Z'' – реактивным. При рассмотрении конечных данных используют визуальное представление измеренных значений импеданса на комплексной плоскости.

Полученный в результате такого представления годограф импеданса позволяет достаточно полно описать поведение носителей заряда под действием наложения разности потенциалов и определить тип эквивалентной электрической схемы измеряемой системы. Например, полуокружность, выходящая из начала координат и с центром на оси активных сопротивлений, соответствует параллельно подключенным к сети сопротивлению и конденсатору [45].

В случае ионообменных мембран удобно использовать схему, состоящую из параллельно соединенных конденсатора и системы из конденсатора с сопротивлением [46]. Экстраполяция полученного годографа импеданса на ось

активных сопротивлений позволяет определить сопротивление образца (R), из которого в дальнейшем рассчитывается удельная проводимость (σ):

$$\sigma = l/(RS), \quad (18)$$

где l – расстояние между двумя параллельными электродами с площадью S .

Зависимость проводимости мембранного материала от температуры определяется уравнением Аррениуса [47]

$$\sigma = A \exp(-E_a/(RT)) \quad (19)$$

где E_a – энергия активации ионного переноса, A – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная.

1.3. Области применения мембранных материалов

Области применения мембранных материалов определяются их структурой и свойствами [48]. Основной причиной широкого распространения ионообменных мембранных материалов в промышленности является их способность к избирательному переносу ионов определённого типа (катионов или анионов).

Например, для использования мембранного материала в топливном элементе, он должен с высокой скоростью переносить протон (или гидроксил-анион в случае щелочных топливных элементов), быть химически и механически стабильным. Выше уже было упомянуто, что в топливных элементах используются гомогенные мембранные материалы, лидерами среди которых считаются перфторированные сульфокислотные мембраны Nafion.

Топливный элемент – это электрохимическое устройство, преобразующее химическую энергию непосредственно в электрическую. Топливный элемент отличается от аккумулятора тем, что реагенты непрерывно подаются во время работы, тогда как аккумулятор имеет конечный запас топлива и окислителя. Таким образом, топливный элемент может гипотетически работать непрерывно, пока подача реагента остается непрерывной и структура устройства не нарушена. Устройство водород-кислородного топливного элемента представлено на рисунке 9. Он состоит из анода и катода, разделённых ионообменным мембранным материалом [21]. В ходе работы топливного элемента на аноде образуются протоны, которые переносятся мембранным материалом к катоду, где происходит окисление кислорода. Окисленный кислород образует с протонами воду и выводится из топливного элемента. Электроны же движутся по внешней цепи и совершают полезную работу.

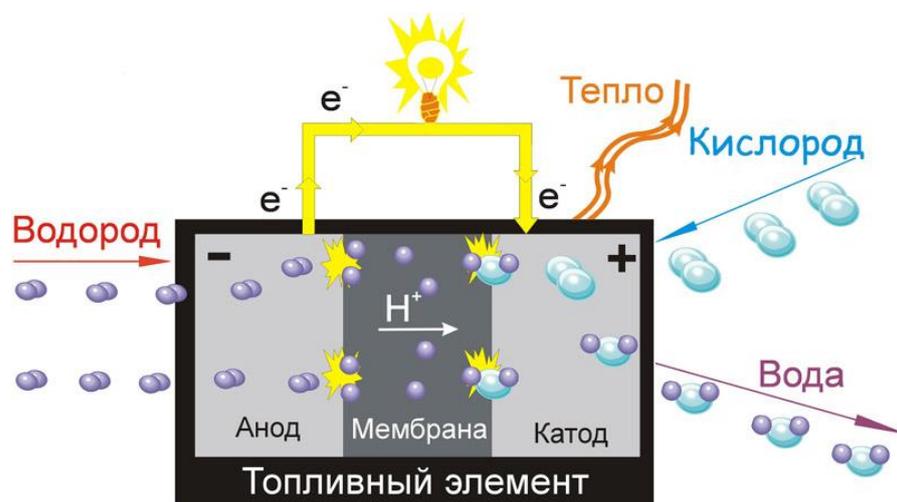


Рисунок 9. Устройство топливного элемента на основе протон обменного мембранного материала

Также существуют топливные элементы, использующие в качестве топлива метанол (на аноде образуются протоны и углекислый газ) или вместо протонообменного мембранного материала – анионообменный. В этом случае кислород окисляется и реагирует с водой, образуя гидроксил анионы, которые переносятся к аноду, где взаимодействуют с протонами и образуют воду.

Топливные элементы считаются перспективной отраслью альтернативной энергетики, поскольку производят электроэнергию с высокой эффективностью (таблица 2) и с нулевыми выбросами. Области применения топливных элементов разнообразны: от портативных устройств до транспорта [49] и крупного стационарного оборудования [50]. Мировой рынок топливных элементов стремительно расширяется, однако пока цена на топливные элементы высока.

Таблица 2. Параметры мембранно-электродных блоков ТЭ на основе различных мембран

Мембрана	Условия (температура, RH), топливо	Плотность тока, мА/см ²	Мах мощности, Вт/см ²	Литература
Nafion	100°C, H ₂	4500	2,28	[51]
Nafion + TiO ₂ (5%)	100°C, H ₂	5500	2,90	[51]
Nafion 117	25°C, CH ₃ OH	260	0,097	[52]
Nafion + ZrO ₂ (5%) обработан 0,5 М (NH ₄) ₂ SO ₄	25°C, CH ₃ OH	290	0,183	[52]
Nafion+ ZrO ₂ (5%) обработан 0,5 М H ₂ SO ₄	25°C, CH ₃ OH	260	0,158	[52]
Nafion + оксид графена (2%) мод. фосфорнокислотными	60°C, H ₂	610	0,231	[53]

группами				
Nafion	75°C, 100% RH, H ₂	850	0,59	[54]
Nafion + ZnO наностержни	75°C, 100% RH, H ₂	1190	0,95	[54]
Nafion 117	75°C, 95% RH, H ₂	784 (0,4 В)	0,31	[55]
Nafion 112	90°C, 95% RH, H ₂	1041 (0,5 В)	не изм.	[56]
Nafion 115	80°C, 100% RH, H ₂	433 (0,5 В)	не изм.	[57]
Nafion 117, частично сульф. полианилин (30%)	60°C, CH ₃ OH	51 (0,3 В)	не изм.	[58]
Nafion 117 + SiO ₂ (3 нм), обработан HSO ₃ Cl	80°C, 30% RH, H ₂	665 (0,5 В)	не изм.	[59]
Nafion 115, фосфат циркония (25%)	80°C, в воде, H ₂	820 (0,6 В)	не изм.	[60]

Важной областью применения ионообменных мембранных материалов является водоподготовка методом электродиализа. Соленый раствор, который необходимо опреснить, помещают в сосуд, разделённый чередующимися катионо- и анионообменными мембранными материалами. При приложении разницы потенциалов к бокам сосуда ионы начинают двигаться к соответствующему электроду, но в ходе своего движения встречают преграды в виде мембранных материалов. Поскольку они пропускают только ионы определённого заряда, то на выходе из электродиализатора получается два продукта: концентрат и дилуат (чистая вода) (рисунок 10).

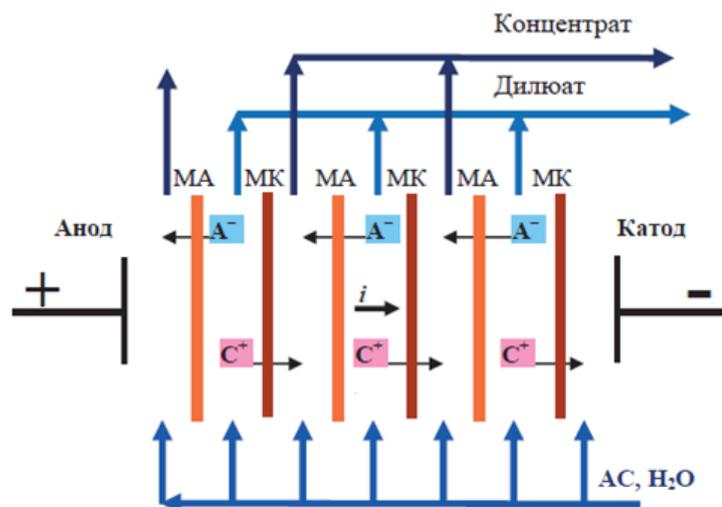


Рисунок 10. Устройство электродиализатора

Мембранные материалы, используемые в электродиализной водоочистке, должны обладать высокой селективностью.

Существует также метод обратного электродиализа [61], позволяющий получать электроэнергию за счёт градиента концентрации солености воды. Процесс в буквальном смысле обратен электродиализу: в аппарат подаются концентрат и слабосоленая или чистая вода, а в ходе работы установки выделяется электроэнергия. Однако этот метод не получил широкого применения в основном из-за больших энергозатрат на циркуляцию рабочих растворов.

Существует ещё множество областей применения мембранных материалов, среди которых хотелось бы упомянуть ПД-сенсоры. Важной структурной составляющей этих сенсоров является ионообменный мембранный материал, одним концом контактирующий с концентрированным раствором сравнения, а другим – с исследуемым [38]. Это позволяет пространственно разнести границы раздела фаз и пренебречь диффузионными процессами внутри материала и близь его поверхности, тем самым облегчая измерение потенциала Доннана, который является аналитическим сигналом таких сенсоров. ПД-сенсоры чувствительны к аминокислотам, витаминам и лекарственным веществам. Обычно ПД-сенсоры используются в виде мультисенсорных систем.

1.4. Методы модификации мембранных материалов

Для улучшения свойств промышленных мембранных материалов обычно проводят их обработку различными методами (модификацию). В ряде случаев она позволяет увеличить их влагосодержание, ионную проводимость, в том числе в условиях пониженной влажности, улучшить селективность [62]. Методы модификации можно условно разделить на объёмную и поверхностную модификацию.

Поверхностная модификация – какое-либо изменение приповерхностного слоя материала. Она представляет интерес тем, что часто лимитирующей стадией переноса ионов является их перенос через поверхность и, если ускорить этот процесс, то ускорится и перенос ионов в целом.

Одним из методов модификации поверхности является профилирование мембранных материалов методом горячего или холодного прессования. Суть метода заключается в изменении геометрии поверхности сухого мембранного материала под действием давления и температуры на плёнку, закреплённую в пресс-форме или пропускаемую между двумя валиками, на одном из которых находятся создающие необходимый профиль углубления. Плоская (в первом приближении) поверхность приобретает рельеф в виде выступов заданной формы,

таким образом, увеличивая удельную поверхность материала. Использование профилированных мембранных материалов в электродиализе увеличивает эффективность процесса обессоливания [63]. В 2006 году группой авторов был получен патент [64] на усовершенствованный метод профилирования мембранных материалов. Согласно предложенной технологии, производится прессование не сухого, а переведённого в набухшее состояние материала, что позволяет снизить температуру прессования и исключить эффект капсулирования. Это приводит к увеличению скорости транспорта катионов через материал.

Кроме профилирования мембранных материалов, для модификации поверхности используется плазмохимическая обработка. Этот метод подразумевает обработку материала низкотемпературной плазмой. Наиболее важной особенностью данного метода является то, что меняются свойства только очень тонкого приповерхностного слоя (порядка 10 нм) [65]. При таком воздействии изменяется адгезия поверхности за счёт удаления загрязнений и образования различных гидрофильных групп, химическая природа которых зависит от состава плазмы и обрабатываемой плёнки [66, 67]. Другим эффектом может быть сшивка цепей друг с другом и разрушение цепи полимера в приповерхностных слоях [67], что кардинально (и иногда заранее непредсказуемо) меняет свойства обработанной поверхности материала.

Ещё одним из методов модификации поверхности является нанесение тонкого слоя другого ионита, что является асимметричной модификацией. Это позволяет добиться увеличения скорости транспорта катионов через поверхность и, как следствие – через весь мембранный материал. Например, авторами [68, 69] было установлено, что поверхностная модификация мембраны МФ-4СК полианилином приводит к уменьшению электроосмотической проницаемости по сравнению с исходной мембраной. Применение полученных материалов в электродиализе позволило увеличить эффективность концентрирования солевого раствора на 50-70%, а при использовании образцов в водородно-кислородном топливном элементе привело к увеличению производительности на 35% по сравнению с исходной МФ-4СК [68].

Объёмная модификация обычно предполагает равномерное внедрение модифицирующих агентов, в случае ионообменных мембранных материалов – как правило, в систему пор и каналов. Наиболее распространенные методы модификации объёма материалов – это отливка мембранных материалов с

допантом или его прекурсором и метод *in situ* – синтез допанта в матрице готовой мембраны.

Метод отливки заключается в формировании мембранного материала из раствора полимера в присутствии частиц допанта или прекурсора для их дальнейшего получения, например, гидролизом. Этот метод позволяет получить материалы, содержащие органические или неорганические частицы с предварительно привитыми протон проводящими группами, увеличить термическую и химическую стабильность и в некоторых случаях – проводимость [22].

Метод отливки с готовыми частицами допанта довольно прост в осуществлении, но не является оптимальным, поскольку мелкодисперсные частицы при переходе в коллоидный раствор и при хранении склонны к агрегированию и плохо диспергируются. Эти осложнения требуют подбора условий диспергирования и хранения (растворитель, время и мощность диспергирования, температура и др.). К тому же, в ходе синтеза допанта сложно контролировать размер получаемых частиц. Метод отливки не подходит для некоторых типов мембран. Например, он будет неосуществим для гетерогенных и для уже готовых мембран.

Метод *in situ* позволяет избежать этих трудностей. Он заключается в синтезе допантов в матрице готовой мембраны. Такой подход представляет большой интерес, поскольку в ходе синтеза матрица готовой мембраны ограничивает рост частиц допанта, препятствует процессу их агломерации, а сам синтез происходит в поре, как в особом нанореакторе (рисунок 11).

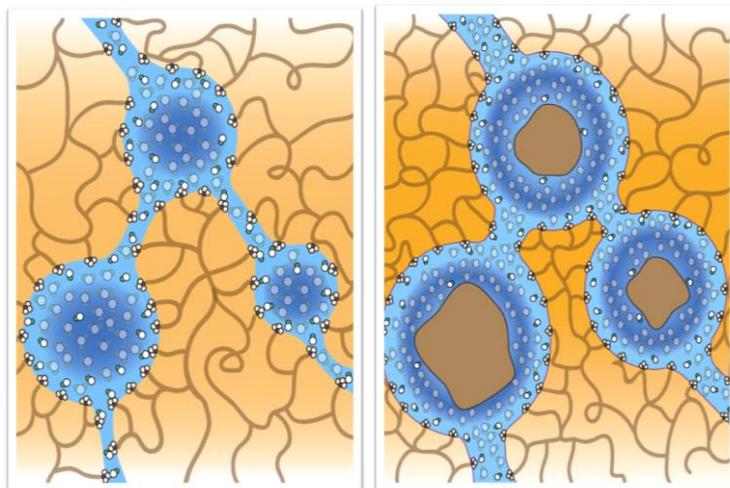


Рисунок 11. Схема структуры пор для исходной и модифицированной допантом мембран.

Метод *in situ* может применяться для модификации не только гомогенных мембран типа Nafion и МФ-4СК, но и гетерогенных [70]. Однако при использовании этого метода для модификации гетерогенных мембран необходимо учитывать, что ее необходимо проводить только в мягких условиях, чтобы избежать повреждения структуры мембранного материала. Это связано с тем, что эластичность системы пор и каналов у гетерогенных мембран значительно ниже, чем у гомогенных. Основным минусом метода *in situ* является то, что с его помощью невозможно получить мембранный материал со строго заданным или большим количеством допанта. Для таких задач используется метод отливки [71].

Асимметричная модификация. О разработке синтетических мембранных материалов, приближенных по свойствам к биологическим мембранам, впервые заговорили более 10 лет назад. С давних пор учёные в несколько изменённом виде копируют решения некоторых задач у природы. Это явление не обошло и мембранную науку. Например, мембраны некоторых клеток обладают высокой площадью поверхности, обеспечиваемой складками и выступами, что позволяет увеличить скорость переноса полезных веществ в клетку [72]. И именно увеличение площади поверхности играет ключевую роль в улучшении ионообменных параметров при профилировании мембранных материалов [63]. Относительно же самих механизмов ионного переноса, между природными и синтетическими мембранами существует кардинальное различие: в клетку через мембрану могут попасть преимущественно только те вещества, для которых существует свой белок-переносчик [73]. В настоящее время для синтетических ионообменных мембран такая избираемость практически неосуществима, но весьма привлекательна. Тем не менее, известен подход увеличения селективности переноса однозарядных катионов, заключающийся в модификации поверхности мембраны несколькими слоями полиэлектролитов, в том числе содержащих полиэтиленимин, блокирующими перенос полизарядных катионов, не сильно снижая подвижность однозарядных [74].

Интересно отметить, что существующие в биологических мембранах переносчики ионов (например, так называемый калий-натриевый насос или калий-натрий транспортная АТФ-аза) действуют только в одном направлении. Такая асимметрия транспортных свойств обеспечивается за счёт асимметричного строения биологических мембран, неравноценности их внутренней и наружной сторон. Асимметрии транспортных свойств за счёт асимметричной модификации

сторон и, как следствие, асимметричного строения можно добиться и для синтетических промышленных мембранных материалов, например, если обработать только одну сторону плёнки. Впервые наличие асимметрии диффузионной проницаемости было обнаружено у мембраны МК-40, обработанной с одной стороны тетрабутиламмонием [75]. У этих образцов также отмечается асимметрия электропроводности на постоянном токе. Внутри системы пор и каналов асимметрично модифицированных мембран реализуется градиент концентрации носителей зарядов, который является одной из движущих сил ионного переноса и определяет его асимметрию.

С помощью методов объёмной модификации также можно получить асимметрию ионного транспорта. В работах [76, 77] за счёт неоднородного распределения полианилина по толщине плёнки МФ-4СК была достигнута асимметрия электропроводности, определённой из вольтамперных характеристик при постоянном токе, и диффузионной проницаемости. Асимметрия диффузионной проницаемости достигается и при неравномерном распределении по толщине наночастиц неорганических оксидов. Так, в работе [78] наиболее ярко выраженная асимметрия материала на основе мембраны МФ-4СК и оксида циркония переноса достигала 40%.

1.5. Типы допантов

Допантами называют модифицирующие добавки, представляющие собой частицы органического или неорганического вещества, которые не присутствуют в исходной мембране. Как правило, основное влияние допанта на свойства материала достигается уже за счёт его размещения в системе пор и каналов: происходит замещение части раствора внутри пор мембраны на частицу допанта, и, таким образом, блокируется перенос анионов, осуществляемый по этому раствору. Но для некоторых типов модифицирующих добавок удаётся достичь более значимых изменений. Для этого допанты должны обладать особыми свойствами, например, собственной ионной проводимостью или высокой способностью к гидратации.

Одним из типов модифицирующих добавок являются неорганические оксиды [62] например, кремния [79], циркония [80], титана [81] и церия [82]. Преимуществами использования неорганических оксидов в качестве допантов являются гидрофильность их поверхности, лёгкость получения, стабильность,

наличие собственной проводимости (таблица 3) и возможность дополнительной модификации их поверхности.

Таблица 3. Протонная проводимость некоторых неорганических соединений, используемых в качестве допантов

Допант	Поверхностная модификация	Протонная проводимость (См/см)	Условия измерения проводимости	Литература
ZrO ₂ ·nH ₂ O	-	5,1·10 ⁻⁴	30°C, 100% RH	[83]
		2,3·10 ⁻²	150°C, 100% RH	[83]
ZrO ₂	-SO ₃ H (0.22 ммоль/г)	10 ⁻²	100°C, 100% RH	[84]
Zr(HPO ₄)·H ₂ O	-	5,5·10 ⁻⁶	100°C, 64% RH	[85]
SiO ₂	-SO ₃ H (1.1 ммоль/г)	10 ⁻²	Комн. тем, 100% RH	[86]
TiO ₂	-	10 ⁻²	25°C, 81% RH	[87]
		5,5·10 ⁻⁶	25°C, 70% RH	[88]
		1,5·10 ⁻⁵	130°C, 70% RH	[88]
TiO ₂	H ₃ PO ₄	9,7·10 ⁻³	25°C	[87]

Известно два типа оксида церия: Ce₂O₃ и CeO₂. Их переход друг в друга определяется величиной pH среды. Диоксид церия достаточно легко получить из солей гидролизом при небольшом подщелачивании среды. При этом свойства (электрохимические, биологическая активность) оксида церия и его формальный состав определяются размерами частиц. Изменение состава и концентрации исходных солей помогает целенаправленно варьировать размеры частиц оксида церия от 1 до 50 нм [89]. Кроме того, оксид церия способен взаимодействовать с активными формами кислорода за счёт протекания обратимой окислительно-восстановительной реакции $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$ [90, 91, 92] (рисунок 12). Таким образом, внедрение оксида церия может замедлить деградацию мембраны за счёт нейтрализации части побочных процессов, происходящих в ходе работы топливного элемента, таких как образование кислородных и перекисных радикалов [93, 94, 95].

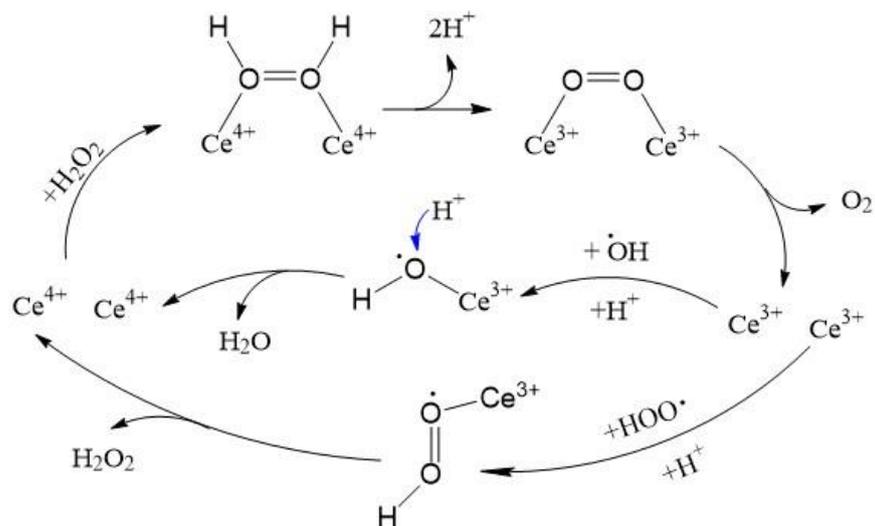


Рисунок 12. Схема обратимой окислительно-восстановительной реакции ионов церия с участием перекисных радикалов [96, 97]

Действительно, внедрение оксида церия в мембрану позволяет снизить скорость её деградации [98, 99]. Авторы [100] отметили снижение проницаемости по метанолу и повышение проводимости мембранных материалов на основе Nafion при допировании малым (1 масс %) количеством CeO_2 , а также увеличение удельной мощности метанольного топливного элемента на их основе по сравнению с исходной мембраной. Однако чаще наблюдается и обратный эффект – уменьшение, в лучшем случае, сохранение проводимости исследуемых материалов, снижение эффективности работы топливного элемента [101, 102, 103].

Оксид кремния и оксид циркония относятся к глобулярным гидратам [104]. Состав ядра глобулярного гидрата близок к оксиду. Координационная сфера атомов кремния и циркония на поверхности сферы не скомпенсирована и достраивается за счет присоединения ОН-групп, молекул воды и ионов, захваченных из раствора, которые обладают высокой подвижностью. Наличие сорбированных на поверхности ионов обуславливает возможность протекания реакций ионного обмена [104]. Кроме того, благодаря этому оксиды кремния и циркония в гидратированной форме обладают протонной проводимостью (таблица 3). В ряду гидратированных оксидов четырехвалентных элементов – кремния, олова, титана, циркония наблюдается некоторое ослабление кислотных свойств. В связи с этим оксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ способен участвовать только в реакциях катионного обмена, в то время как оксид циркония $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ может диссоциировать как по кислотному, так и по основному механизму в зависимости от природы связанного с ними элемента и в соответствии с этим участвовать в

реакциях катионного или анионного обмена с переходом образующихся ионов в окружающую зёрна оксида среду [105].

Материалы на основе Nafion или МФ-4СК и гидратированного оксида кремния (таблица 4), полученные методом *in situ*, показывают увеличение проводимости по сравнению с исходной мембраной [106, 107]. В [108] показано, что внедрение оксида циркония в систему пор и каналов мембраны приводит к повышению протонной проводимости, понижению диффузионной проницаемости и увеличению селективности переноса.

Таблица 4. Проводимость ряда мембран, модифицированных методом *in situ*

Мембрана	Допант	Проводимость, σ (См/см)	Литература
Nafion 117	-	0,055	[109]
	PEDOT	0,01-0,03	[109]
Nafion 112	-	0,10	[110]
	SiO ₂	0,12	[110]
	сульфированный SiO ₂	0,14	[110]
МФ-4СК	-	0,008	[111]
	5% SiO ₂	0,032-0,040	[111]
	3% SiO ₂	0,022	[111]
	2% SiO ₂	0,016	[111]
	CeO ₂ (получен из (NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆])	0,024 (время синтеза 1 ч) 0,019 (время синтеза 24 ч)	[112]
	CeO ₂ (получен из Ce(NO ₃) ₂)	0,014 (время синтеза 1 ч) 0,008 (время синтеза 24 ч)	[112]
	ZrO ₂	0.016-0.040	[62]

При комнатной температуре неорганические оксиды обладают невысокой протонной проводимостью, но поскольку в мембранном материале они находятся в гидратированном виде, перенос протона происходит по их гидратированной поверхности. Однако введение неорганических оксидов может приводить к снижению концентрации функциональных сульфогрупп в порах материала, в том числе за счёт частичного их связывания поверхностью оксида. Эту проблему можно решить за счёт прививки на поверхность оксидов некоторых функциональных групп [113] или избыточного количества кислых протонов за счёт сорбции кислот [21, 62] (рисунок 13).

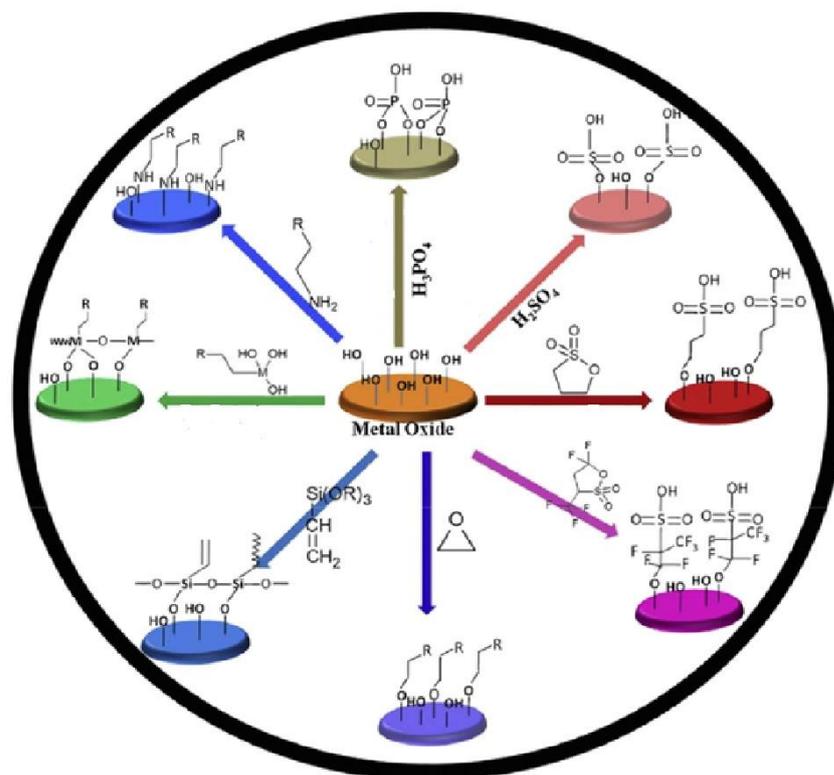


Рисунок 13. Различные способы модификации поверхности неорганических оксидов [62]

Например, функционализация оксидов приводит к изменению свойств мембранных материалов [21]. Внедрение оксида кремния, модифицированного винил-фосфорнокислотными группами, приводит к увеличению проводимости при пониженной влажности [114]. Показано, что допирование мембран типа Nafion оксидом кремния с функционализированной поверхностью приводит к увеличению чувствительности ПД-сенсоров к катионам лидокаина в присутствии новокаина по сравнению с немодифицированной мембраной [115]. Модификация методом отливки пленки МФ-4СК с помощью поверхностно функционализированного оксида кремния позволяет добиться увеличения проводимости (таблица 5). Весьма интересных свойств удалось добиться и при дополнительной функционализации поверхности оксида циркония с помощью сульфогрупп. Полученные в ходе этого исследования образцы на основе Nafion показывают увеличение проводимости в сухом состоянии на 2,5 порядка, а в набухшем – на 2 порядка по сравнению с исходной мембраной [116].

Таблица 5. Проводимость некоторых перфторированных мембран, полученных методом отливки и допированных модифицированным оксидом кремния.

Мембрана	Допант	Функционализация допанта	Проводимость, См/см (условия)	Литература
МФ-4СК	-	-	0,022 (30° С, 100% RH)	[117]
	3 % SiO ₂	-	0,032 (30° С, 100% RH)	[117]
		10 мольн % 3-аминопропил	0,043 (30° С, 100% RH)	[117]
		10 мольн % 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил	0,032 (30° С, 100% RH)	[117]
Nafion	-	-	0,111 (80° С, 100% RH)	[118]
	0,5 % SiO ₂	-SO ₃ H (обработан HSO ₃ Cl)	0,151 (80° С, 100% RH)	[118]
	1 % SiO ₂		0,230 (80° С, 100% RH)	[118]
	1,5 % SiO ₂		0,143 (80° С, 100% RH)	[118]

В работах [119-121] были получены и исследованы мембранные материалы с оксидом кремния, содержащим гидрофобные группы. Внедрение частиц с гидрофобной поверхностью существенно снижает влагосодержание мембран и диффузионную проницаемость мембран, почти не оказывая влияния на проводимость [120].

Помимо неорганических оксидов, для модификации мембран используются проводящие полимеры на основе анилина и гетероциклических молекул [113, 122]. Эти полимеры представляют собой сопряжённые делокализованные π -системы. Электронная проводимость этих полимеров обусловлена наличием собственных или инжектированных зарядов, способных перемещаться по π -системе вдоль цепи полимера [123]. Как правило, эти полимеры в нейтральном состоянии являются диэлектриками и проявляют свои электропроводящие свойства только в заряженном состоянии. Полимеры, содержащие в своей структуре атомы азота или серы с неподелёнными электронами, способны за счёт протонакцепторных свойств взаимодействовать с кислотами, приобретая

положительный заряд, инжескированный в π -систему полимера и способный свободно по ней перемещаться.

Среди этих полимеров следует выделить полианилин (PANI), который наряду с протоноакцепторными свойствами [124, 125] имеет ряд преимуществ, включая невысокую стоимость и химическую стабильность. После допирования кислотами он приобретает высокую проводимость [126]. В сульфокислотных мембранных материалах, содержащих полианилин, образуется водородная связь между азотом и протоном функциональной группы материала, что снижает активность протонов и затрудняет их перенос. Например, модификация мембраны МФ-4СК полианилином приводит к снижению электропереноса ионов в 5 раз, а мембрана МК-40 демонстрирует значительное увеличение термостабильности [127]. При дополнительном осаждении частиц платины на мембрану МФ-4СК, модифицированную полианилином, наблюдается возрастание удельной мощности топливного элемента при ориентации покрытой платиной поверхности к воздуху на 10–30% по сравнению с исходной мембраной и образцами, модифицированными только платиной [128]. Кроме того, внедрение полианилина в катионообменные мембранные материалы может приводить к улучшению их способности к разделению моно и полизарядных ионов [129].

В качестве ещё одного примера можно привести поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), производное политиофена. Он имеет малую запрещенную зону, высокую мобильность заряда и высокую стабильность. PEDOT-пленки демонстрируют высокую химическую и электрохимическую стабильность при повышенных температурах, а также в растворах электролита, ему присуща высокая проводимость. Считается, что именно мостик оксиэтилена повышает транспортные свойства PEDOT по сравнению с обычным политиофеном.

Проводящие полимеры могут быть получены путем электрохимической полимеризации на проводящей подложке из раствора мономера и поддерживающего электролита. После полимеризации мономеры связываются и окисляются, так что полученный полимер находится в положительно заряженном (допированном) состоянии. Отрицательные ионы поддерживающего электролита включены в материал для компенсации заряда.

Альтернативой электрохимической полимеризации является химическая полимеризация. По методу, предложенному авторами [130] можно получить

PEDOT, а авторы [76, 127, 129, 131,] аналогичным методом успешно получают PANI в системе пор и каналов мембран МФ-4СК и МК-40. Преимуществом химической полимеризации является изготовление полимера на любом типе подложки и простота осуществления синтеза.

Комбинация проводящего полимера и ионообменных мембран может привести к интересным результатам. Авторами [132] было показано, что полимерный композит, содержащий Nafion и PEDOT, электрополимеризованный на углеродсодержащих микроэлектродах, позволяет получить прочное и воспроизводимое покрытие. Покрытые электроды показывают повышенную электрохимическую чувствительность (2-5×) и селективность (2-30×) к дофамину, сопоставимый временной отклик, более низкий уровень шума и механическую стабильность относительно используемых ныне сенсоров.

1.6. Заключение к литературному обзору

На основании приведенного обзора литературы можно сделать вывод, что существующие мембранные материалы обладают рядом недостатков, устранение которых позволит увеличить эффективность работы устройств, основанных на использовании ионообменных мембран. В связи с этим в современной мембранной науке значительное внимание уделяется модификации мембранных материалов. Существует множество методов модификации мембран, среди которых наиболее популярным является внедрение допантов в систему их пор и каналов. Материалам, полученным методами отливки и *in situ*, на основе различных органических или неорганических допантов и катионообменных мембран посвящено значительное число публикаций.

Одними из перспективных модифицирующих агентов являются проводящие полимеры и неорганические оксиды. Обладая собственной проводимостью в допированном состоянии, проводящие полимеры могут заметно влиять на транспорт ионов внутри мембраны. Такие изменения могут привести к увеличению проводимости полученного композита или селективности переноса определённых ионов. Подобные свойства весьма востребованы в современной мембранной науке. В ряду проводящих полимеров стоит выделить полианилин и поли-(3,4-этилендиокситиофен). В то время как влияние PANI на свойства мембранных материалов изучается уже сравнительно давно, публикации, посвященные использованию PEDOT в качестве допанта, практически отсутствуют. Однако даже в этих работах положительные результаты, в

частности, увеличение проводимости полученных образцов, достигнуты не были ввиду высокого содержания проводящего полимера. Как было ранее показано для PANI, внедрение небольших количеств полимера в мембрану может привести к увеличению её проводимости. Поэтому представляется перспективным внедрение небольших количеств PEDOT в систему пор и каналов мембраны.

Плюсами использования неорганических оксидов в качестве допантов являются гидрофильность их поверхности, лёгкость получения и стабильность. Внедрение оксидов в систему пор и каналов мембраны обычно приводит к увеличению селективности ионного транспорта. В наибольшем числе работ в качестве допирующего агента мембран используется оксид кремния. Существует ряд публикаций, посвященных и другим неорганическим оксидам, но количество работ, связанных с функционализацией поверхности таких допантов, мало. Весьма интересно изучить влияние допантов, представленных оксидами с функционализированной кислотными группами поверхностью на свойства как гомогенных, так и гетерогенных мембран. Представляется, что в результате такой модификации, во-первых, может сформироваться второй двойной электрический слой в системе пор и каналов мембранного материала, а во-вторых, будет нивелировано нежелательное связывание функциональных групп мембраны оксидом.

2. Экспериментальная часть

2.1 Синтез материалов

Гидратированный оксид циркония получали из 0,2М раствора оксохлорида циркония гидролизом водным раствором аммиака по методике, описанной в [133]. Полученный осадок замораживали при -5°C и после размораживания промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. После этого гидратированный оксид циркония обрабатывали избытком 0,02 М раствора серной или 0,3 М раствора фосфорной кислоты и сушили при 70°C .

Оксиды церия получали гидролизом 0,2М растворов церий-аммоний нитрата $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ или нитрата церия $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$ под действием водного раствора аммиака. Полученные образцы промывали дистиллированной водой, обрабатывали 0,2 М или 1М раствором NaHSO_4 или NaH_2PO_4 , снова промывали дистиллированной водой до прекращения изменения рН с использованием центрифуги (5 мин, 7000 об./мин) и сушили на воздухе. Далее по тексту в названии образцов приведены валентность церия в исходном реагенте, центральный атом аниона используемой для обработки оксида церия соли и концентрация раствора последней, например, $\text{CeO}_2(\text{Ce}^{\text{III}})_02\text{S}$ (исходный реагент - $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$, обработка 0,2 М NaHSO_4) или $\text{CeO}_2(\text{Ce}^{\text{IV}})_1\text{P}$ (исходный реагент - $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$, обработка 1 М NaH_2PO_4).

Перед модификацией исходные мембраны кондиционировали по стандартным методикам: мембранную фольгу (МФК) и RALEX производства фирмы Mega Inc. (Чехия) – последовательным выдерживанием в растворах NaCl различной концентрации и в 5% растворе HCl для набухания мембраны и ее перевода в протонную форму соответственно; МФ-4СК производства ОАО «Пластполимер» (Россия) и Nafion-117 производства фирмы DuPont (США) – последовательным кипячением в 3% растворе перекиси водорода, 5% растворе HCl и деионизированной воде по 2 ч. Далее проводили модификацию методом *in situ* и повторно кондиционировали.

Поли(3,4-этилендиокситиофен) в матрице мембраны Nafion-117 (N) получали методом окислительной полимеризации, варьируя концентрации и соотношение реагентов, а также порядок их смешения. Мембрану Nafion-117 предварительно выдерживали при перемешивании в течение 2 ч в первом случае (серия I) в 0,002, 0,01 или 0,1 М растворе мономера (3,4-этилендиокситиофена) в 0,1 М растворе соляной кислоты, во втором (серия II) – в растворе окислителя – персульфата аммония. Затем мембранный материал промывали водой и выдерживали в растворе второго реагента (персульфата аммония или 3,4-этилендиокситиофена соответственно) еще в течение 2 ч. Для исследования влияния концентрации окислителя на свойства получаемых композитов использовали 1,25- или 2,5-кратный избыток окислителя. Время выдерживания было выбрано на основании предварительно проведенных экспериментов по определению скорости полимеризации 3,4-этилендиокситиофена. После модификации все мембранные материалы подвергались повторному кондиционированию для стандартизации условий. При таком способе обработки частицы PEDOT образовывались непосредственно в матрице мембраны Nafion-117, о чем свидетельствовало изменение окраски полимера с бесцветной на синюю различной интенсивности (в зависимости от концентраций используемых реагентов). В обозначении образца концентрация мономера, соотношение мономер/окислитель приведены в круглых скобках, а серия – в фигурных, например, N/P(0.002 М, 1/2.5)-{I}, N/P(0.01 М, 1/1.25)-{II}.

Для получения композиционных мембранных материалов, содержащих оксид циркония (МФК-Zr, RALEX-Zr и МФ-4СК-Zr), соответствующие исходные мембраны последовательно обрабатывали 0,2М раствором хлорида циркония и разбавленным водным раствором аммиака. Для модификации поверхности оксида сульфокислотными (фосфорнокислотными) группами полученные мембранные материалы выдерживали в 0,2 или 1 М растворе серной кислоты (в 0,2 или 1 М растворе дигидрофосфата натрия) для определения оптимальных условий модификации.

После синтеза допанта мембранные материалы на основе МФК или RALEX промывали 5% раствором соляной кислоты и дистиллированной водой, а материалы на основе МФ-4СК повторно кондиционировали. Композиционные мембранные материалы на основе МФ-4СК, модифицированной оксидом циркония, в т.ч. с функционализированной поверхностью, представляют собой гомогенные плёнки, обладающие еле заметным белым оттенком, который отсутствует у исходной мембраны. Внешний вид модифицированных гетерогенных мембранных материалов практически не отличается от такового соответствующей исходной мембраны.

Оксид церия получали в мембранах МФК и Nafion-117. В качестве прекурсоров оксида церия использовали следующие растворы: 0,01 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 0,3 М $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (для обеих мембран), 0,05 М растворы $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ (только для Nafion-117). Гибридные мембраны, полученные с использованием растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, обрабатывали 0,2 или 1 М раствором серной или фосфорной кислоты для поверхностной модификации частиц оксида церия, находящихся в их порах и каналах, сульффо- или фосфорноокислотными группами соответственно. В связи с наличием SO_4^{2-} ионов в прекурсор при использовании для синтеза оксида церия растворов $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ дополнительную обработку композиционных мембран не проводили. Полученные материалы приобретают малозаметный жёлтый оттенок.

В таблице 6 приведены полученные гибридные материалы на основе мембран и оксидов циркония (церия) с указанием прекурсора соответствующего оксида и раствора, используемого для поверхностной модификации оксида.

Таблица 6. Полученные гибридные мембранные материалы, содержащие оксиды, с указанием прекурсора оксида и раствора, используемого для поверхностной модификации

Образец	Прекурсор оксида	Дополнительная обработка
RALEX	-	-
RALEX-Zr	0,2M ZrCl_4	-
RALEX-Zr_0,2S		0,2 М H_2SO_4
RALEX-Zr_1S		0,2 М H_2SO_4
МФК	-	-
МФК-Zr	0,2M ZrCl_4	-

MФК-Zr_0,2S		0,2 M H ₂ SO ₄
MФК-Zr_1S		0,2 M H ₂ SO ₄
MФК-Zr_0,2P		0,2 M NaH ₂ PO ₄
MФК-Zr_1P		1 M NaH ₂ PO ₄
MФ-4СК	-	-
MФ-4СК-Zr	0,2M ZrCl ₄	-
MФ-4СК-Zr_0,2S		0,2 M H ₂ SO ₄
MФ-4СК -Zr_1S		0,2 M H ₂ SO ₄
MФ-4СК -Zr_0,2P		0,2 M NaH ₂ PO ₄
MФ-4СК -Zr_1P		1 M NaH ₂ PO ₄
Nafion-117	-	-
N-CeIII	0,01 M Ce(NO ₃) ₃	-
N-CeIII_0,2P		0,2 M H ₃ PO ₄
N-CeIII_1P		1 M H ₃ PO ₄
N-CeIII_0,2S		0,2 M H ₂ SO ₄
N-CeIII_1S		1 M H ₂ SO ₄
N-CeIV	0,3 M (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-
N-CeIV_0,2P		0,2 M H ₃ PO ₄
N-CeIV_1P		1 M H ₃ PO ₄
N-CeIV_0,2S		0,2 M H ₂ SO ₄
N-CeIV_1S		1 M H ₂ SO ₄
N-CeIV(S)	0,05 M Ce(SO ₄) ₂	-
N-CeIV(NS)	0,05 M (NH ₄) ₄ Ce(SO ₄) ₄	-
MФК	-	-
MФК -CeIII	0,01 M Ce(NO ₃) ₃	-
MФК -CeIII_0,2P		0,2 M H ₃ PO ₄
MФК -CeIII_1P		1 M H ₃ PO ₄
MФК -CeIII_0,2S		0,2 M H ₂ SO ₄
MФК -CeIII_1S		1 M H ₂ SO ₄
MФК -CeIV	0,3 M (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-
MФК -CeIV_0,2P		0,2 M H ₃ PO ₄
MФК -CeIV_1P		1 M H ₃ PO ₄
MФК -CeIV_0,2S		0,2 M H ₂ SO ₄
MФК -CeIV_1S		1 M H ₂ SO ₄

2.2 Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра «Rigaku D/MAX 2200» (излучение Cu-K α). Расчет области когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Шеррера

$$L = \frac{0,9\lambda}{(\beta_{hkl} - \beta_{np}) \cdot \cos(\theta)}, \quad (14)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, β_{hkl} – уширение пика на полувысоте, θ – положение пика, β_{np} – приборное уширение. Инструментальное уширение линий определяли на стандартном порошке гексаборида лантана LaB₆ (Standard Reference Material® 660a).

ИК-спектры были получены с помощью ИК-спектрометра Nicolet iS5 с приставкой Specac Quest в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на алмазном кристалле.

Для исследования процессов полимеризации 3,4-этилендиокситиофена в мембране Nafion-117 были записаны спектры в УФ- и видимой областях на спектрофотометре CARY 100 в кварцевых кюветах (длина оптического пути 10 мм), а также ИК-спектры в режиме *in situ*. Регистрацию спектров проводили каждые 5-10 мин в течение 2 ч. Предварительно мембраны Nafion-117 выдерживали в растворе 3,4-этилендиокситиофена или персульфата аммония, затем помещали в кварцевую кювету, содержащую раствор второго реагента (персульфата аммония или 3,4-этилендиокситиофена соответственно) для записи электронных спектров поглощения. В случае использования метода ИК-спектроскопии мембрану Nafion доставали из раствора второго реагента на время регистрации спектра.

Элементный анализ оксидов циркония проводили методом атомной эмиссионной спектроскопии на приборе Agilent ICP-OES 5100. Для анализа материалы растворяли в концентрированной фтористоводородной кислоте.

СНН-анализ полученных материалов проводили на элементном анализаторе EuroVektor EA3000.

Ионообменную ёмкость (ИОЕ) полученных оксидов циркония определяли потенциометрическим титрованием 0,10 М раствором NaOH образца, обработанного избытком 0,50 М раствора CaCl₂. Определение ионообменной ёмкости образцов мембранных материалов проводили методом прямого титрования [134]. Величины ИОЕ приведены из расчета на 1 г набухшего образца.

Анализ микроструктуры полученных образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного рентгеноспектральным детектором Oxford X-Max, при ускоряющем напряжении 1 или 5 кВ и просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM 2100, ускоряющее напряжение 200 кВ.

Исследование удельной площади поверхности полученных материалов на основе оксидов церия проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при -196 °С с помощью анализатора Сорбтометр-М (ООО Катакон). Перед измерением образцы дегазировали при 200 °С в течение 1 ч.

Термогравиметрический анализ оксидов проводили на термовесах Netzsch TG 209 в платиновых тиглях на воздухе с последующим анализом отводимых газов с помощью масс-спектрометра Aeolos QMS 403С. Температурный интервал 25-910°С, скорость нагрева 10 град./мин, навески 50-80 мг. Температура окончания пиролиза определялась аппаратурными возможностями прибора. Определение влагосодержания мембранных материалов проводили в платиновых тиглях, масса навески – 20-30 мг, диапазон температур 20-200°С:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{набух}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{набух}}} \cdot 100\% . \quad (15)$$

Для определения количества допанта образцы мембранные материалы отжигали на воздухе при 800°С в течение 1 ч. Содержание допанта определяли отношением массы остатка после отжига мембранного материала к его массе в сухом состоянии до отжига.

Изучение электропроводности оксидов проводили на измерителе-анализаторе импеданса 2В-1 (10 Гц–2 МГц) двухконтактным способом на симметричных ячейках (рисунок 14) с электродами из серебра методом комплексного импеданса в интервале температур 25-150°С с шагом 5-10 град. Проводимость полученных мембранных материалов исследовали с помощью импедансметра Элинс Z1500 PRO в диапазоне частот 10 – 2·10⁶ Гц в потенциостатическом режиме с амплитудой синусоидального сигнала 100 мВ. Для измерения проводимости образец материала закрепляли между графитовыми

электродами в ячейке из оргстекла. Измерения проводили в деионизованной воде или в климатической камере Binder MKF115 при различной относительной влажности в интервале температур 25 – 100°C. Величину ионной проводимости при каждой температуре находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений.

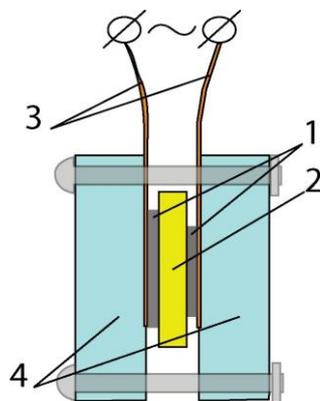


Рисунок 14. Схема ячейки для измерения проводимости мембран. 1 — графитные электроды, 2 — мембрана, 3 — медные электроды, подключённые к прибору, 4 — ячейка из оргстекла.

Исследование взаимной диффузии и диффузионной проницаемости проводили в двухкамерной ячейке, разделённой мембранным материалом (рисунок 15). При этом для различных материалов использовали следующие системы растворов: 0,1 М NaCl/0,1 М HCl, 0,1 М NaCl/H₂O или 0,1 М HCl/H₂O. Измерение концентрации раствора NaCl и величины pH раствора проводили с помощью кондуктометра Эконикс-Эксперт-002 и pH-милливольтметра Эконикс-Эксперт-001 соответственно. Время окончания эксперимента определяли по выходу проводимости или pH раствора на стационарное значение.

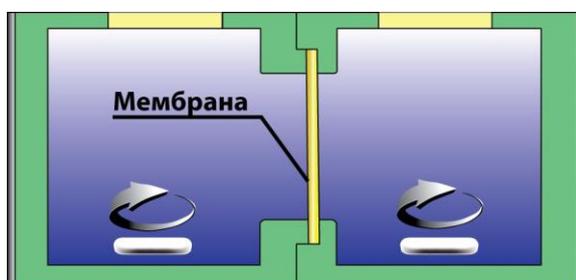


Рисунок 15. Схема ячейки для измерения диффузионной проницаемости

Коэффициенты диффузии находили по формуле, полученной из уравнения (13):

$$D = \frac{1}{S} \cdot \frac{VdC}{dt} \cdot \frac{x}{C_2 - C_1}, \quad (16)$$

где x и S – толщина и площадь мембранного материала, V – объём ячейки, C_2 и C_1 – концентрации компонента по разные стороны плёнки. В условиях эксперимента C_1 определяется из величины рН или проводимости раствора, а C_2 – по разности с концентрацией исходного раствора.

Газопроницаемость по водороду полученных мембранных материалов изучали методом газовой хроматографии с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности (ток 30 мА) и набивной колонкой (сорбент Mole Seive 5 А, 2 м) при 30°C. Для получения водорода использовался генератор водорода ООО «НПП Химэлектроника». Эксперимент проводили в термостатированной ячейке, в левую часть которой подавался чистый водород, а в правую – аргон со скоростью 20 мл/мин. Для создания в потоке водорода необходимого уровня влажности, он пропусклся через 2 барботёра с водой (100% влажность), которые были термостатированы одновременно с ячейкой. Коэффициент проницаемости водорода P (см²/с) рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{jL}{C_L - C_R}, \quad (17)$$

где L – толщина материала, C_L – средняя объёмная концентрация водорода в левой части ячейки, C_R – средняя объёмная концентрация водорода в правой части ячейки. Поток газа j через мембранные материал рассчитывали из соотношения:

$$j = \frac{CV_t}{S}, \quad (18)$$

где C – концентрация водорода на выходе из правой части ячейки, приведённая к нормальным условиям, V_t – объёмная скорость потока газа-носителя, S – активная площадь материала.

Плёнки Nafion-117 и N-CeIV(S) с каталитическими электродами в мембранно-электродном блоке (МЭБ) исследовали в топливном элементе (ТЭ) с рабочей площадью 1 см² (Electrochem, Inc.). Каталитические чернила (массовое соотношение Nafion®/C = 0,7) распыляли на поверхность газодиффузионного

слоя Freudenberg H23C8 (Freudenberg FCCT SE & Co KG) с использованием установки Prism BT (Ultrasonic Systems, Inc., США). Загрузка катализатора Pt/C в МЭБ на содержание Pt составляла 1,0 мг/см² (49% масс. Pt на углеродной саже, ООО «Инэнерджи», Россия). МЭБ были изготовлены методом горячего прессования при 130 °С и 80 атм в течение 3 мин. Собранный МЭБ испытывался на испытательной станции Greenlight Innovation G40 (Greenlight Innovation, Канада) при температуре 25 и 60 °С и относительной влажности подаваемых газов 100 и 70% соответственно. Расход газов составлял 0,1 л/мин по водороду и 0,4 л/мин по воздуху. Хроноамперограммы измеряли с помощью Autolab PGSTAT302 N (Metrohm AG, Нидерланды). Предполагалось, что установившиеся токи представляют собой токи, изменяющиеся со скоростью <1%/мин. Перед измерениями ТЭ выдерживали при напряжении 400 мВ в течение 3-8 ч для достижения стабильной работы и оптимизации трехфазных границ.

Формирование мембранно-электродных блоков (МЭБ) с материалами на основе Nafion-117 и PEDOT для водород-кислородных топливных элементов площадью 5 см² проводили путем напыления на мембранный материал водно-спиртовой суспензии катализатора и связующего Nafion аэрографом в соответствии с методикой, описанной в [135]. В качестве катодного и анодного катализатора использовали HiSPEC 9100 (60% Pt), который наносили в количестве 0.5-0.6 мг/см². Соотношение масс Nafion/носитель катализатора (сажа) составляло 0.9. Плёнку с нанесенными активными слоями прессовали под давлением 200 Н/см² при температуре 130°С в течение 3 мин. Для проведения испытаний МЭБ зажимали между двумя газодиффузионными слоями (ГДС) Sigracet 10CC в ячейке ElectroChem с помощью тефлоновых прокладок, степень сжатия ~ 20%. На примере мембраны Nafion-117 также было исследовано влияние предварительного горячего прессования ГДС с МЭБ при температуре 135-140°С в течение 3 мин на характеристики ТЭ.

МЭБ испытывали на стенде ElectroChem. В ячейку, нагретую до 65°С, подавали водород и кислород без избыточного давления при увлажнении соответствующем относительной влажности 100%. Вольт-амперные кривые ТЭ с

исследуемыми МЭБ записывали в режиме, близком к стационарному, продолжая измерения до получения воспроизводимых данных. Сопротивление МЭБ определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса как координату точки пересечения годографа с осью действительных значений в высокочастотной области спектра [136]. Электрохимически доступную поверхность платины в составе катода оценивали на основании ЦВА, которые записывали при пропускании азота через катодное пространство ячейки. Анод в этих условиях служил одновременно противоэлектродом и обратимым водородным электродом сравнения. Поверхность катодного катализатора, рассчитанная по количеству электричества, затраченному на десорбцию водорода [137], во всех случаях составляла 50-55 м²/г_{Pt}. Величину кроссовера водорода (в токовом эквиваленте) определяли в режиме азот (в катодной части) -водород, использованном при записи ЦВА. При измерениях устанавливали значение потенциала катода 0.4 В, что соответствует окислению водорода, проникающего из анодного пространства в катодное, на предельном токе.

Мембранный потенциал образцов на основе МФК и RALEX определяли при 25 °С с помощью потенциостата-гальваностата Elins P30J. Перед измерением мембранные материалы выдерживали в 0,5 М растворе NaCl в течение 12 ч, а затем помещали в кювету, аналогичную той, что использовалась для измерения диффузионной проницаемости. Отсеки ячеек заполняли 0,1 и 0,5 М растворами NaCl. Для достижения стационарного состояния материалы выдерживали в течение 20 мин при интенсивном перемешивании. После этого капилляры Луггина от электродов Ag-AgCl помещали в каждое отделение. Система достигла состояния равновесия за 2 мин. По полученным данным были рассчитаны числа переноса катионов в мембранном материале. Точность измерения мембранного потенциала составляла 1,5%.

3. Обсуждение результатов

3.1. Получение функционализированных оксидов и изучение их свойств

При модификации мембранных материалов частицы оксидов поливалентных элементов, используемых в качестве допантов, чаще всего имеют аморфную природу, и подтвердить эффективность функционализации их поверхности в матрице мембраны не всегда возможно. В этой связи представляет интерес сначала синтезировать оксиды циркония и церия, поверхностно модифицированные сульфо- и фосфорнокислотными группами, вне мембраны и проследить за изменением их свойств, в т.ч. фазового состава и размера частиц, при термообработке. Последняя может использоваться не только для фиксации функциональных групп на поверхности оксидов, но и для направленного изменения размера их частиц, используемых в качестве допанта.

3.1.1. Оксид церия с функционализированной поверхностью

ИК-спектры исходных материалов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ во многом схожи (рисунок 16). В каждом из них наблюдается широкая интенсивная полоса в области $3600\text{-}2800\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям воды, а также несколько полос в области $1730\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ (рисунок 16). Полоса при 1630 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям Н-О-Н воды, а наличие колебаний при $1510\text{-}1470\text{ см}^{-1}$, указывает на присутствие сорбированных на поверхности оксидов церия карбонат-ионов [138, 139]. Поглощение в области $1330\text{-}1310\text{ см}^{-1}$ может соответствовать колебаниям сорбированных оксидом карбонат- или нитрат-ионов, наличие последних в полученных образцах зафиксировано с помощью химического анализа. В ИК-спектрах модифицированных оксидов оба набора полос исчезают (рисунок 16 а). Поглощение при частотах $<600\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям связей Се-О. При этом наряду с этим в ИК-спектрах модифицированных оксидов церия появляется несколько дополнительных полос. Так, в случае обработки образца $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ раствором дигидрофосфата натрия появляются полосы с максимумами при 1100 и 950 см^{-1} , которые соответствуют

асимметричным валентным колебаниям ν_3 и симметричным валентным колебаниям ν_1 иона PO_4^{3-} соответственно. В ИК-спектрах образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{0.2}\text{P}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1}\text{P}$, помимо этого, также появляется узкая полоса при 610 см^{-1} соответствующая деформационным колебаниям ν_4 иона PO_4^{3-} .

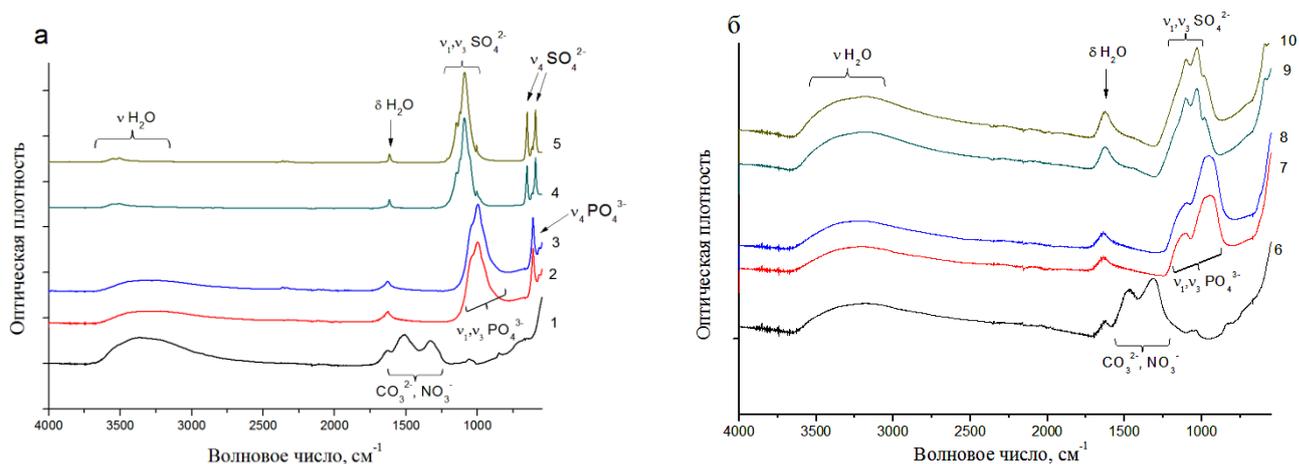


Рисунок 16. ИК-спектры материалов на основе оксидов церия, полученных из нитрата церия (а) и церий-аммоний нитрата (б): $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ (1), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{0.2}\text{P}$ (2), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1}\text{P}$ (3), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{0.2}\text{S}$ (4), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1}\text{S}$ (5), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ (6), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{0.2}\text{P}$ (7), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1}\text{P}$ (8), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{0.2}\text{S}$ (9), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1}\text{S}$ (10)

В ИК-спектрах образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$, обработанных гидросульфатом натрия, присутствует характерные для SO_4^{2-} -аниона полосы: ν_3 – интенсивный, достаточно широкий, но не полностью разрешенный триплет с максимумами при 1102 и 1029 см^{-1} и плечом при 1176 см^{-1} и ν_1 – слабо разрешенная полоса в области 990 см^{-1} (рисунок 16 б). В случае образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{0.2}\text{S}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1}\text{S}$ помимо полосы с максимумом при 1089 см^{-1} (валентные колебания ν_3) в их ИК-спектрах также наблюдаются две полосы при 651 и 592 см^{-1} , которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям сульфат-иона ν_4 . Для всех модифицированных оксидов серии $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ можно отметить большую по сравнению с таковыми серии $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ ширину большинства полос.

Следует также отметить, что в образцах $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ с привитыми сульфо- и фосфатными группами валентные и деформационные колебания воды оказываются значительно менее интенсивными на фоне валентных колебаний

привитых анионов. Это указывает на то, что процессы сульфирования и фосфатирования в данных образцах протекают существенно глубже.

Согласно данным РФА, образец $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ полностью соответствует диоксиду церия (PDF-2, карточка № 44-1001) (рисунок 17 а), уточненный параметр кубической ячейки которого составляет 0,5420(1) нм, что несколько больше, чем у стехиометрического диоксида церия CeO_2 (0,541 нм). Такое изменение величины параметра кристаллической решётки можно объяснить малым размером частиц (порядка 4 нм [140]) или образованием нестехиометрического оксида CeO_{2-x} . Поскольку величина ОКР для этого образца составляет 12 нм, что согласуется с данными ПЭМ высокого разрешения (рисунок 18 а), логично предположить, что это смещение обусловлено нестехиометрией CeO_{2-x} . Содержание в этом образце ионов Ce^{3+} , рассчитанное с использованием подхода, предложенного в [141], составляет около 9 ат. %.

На рентгенограммах образца $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ так же, как и в случае образца $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$, присутствуют только рефлексы диоксида церия (рисунок 17 б). Размер области когерентного рассеяния частиц CeO_2 составляет 2,2 – 2,3 нм. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии образец $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ представляет собой поликристаллическую массу с размером частиц, не превышающим 3-4 нм (рисунок 18 б). За счёт меньшего размера частиц удельная площадь поверхности данного образца больше, чем у $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$, и составляет 119 м²/г.

Наряду с рефлексами диоксида церия на рентгенограммах образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$, модифицированных фосфорнокислотными группами, появляются также рефлексы гексагонального CePO_4 (PDF-2, карточка № 04-0632) (рисунок 17 а). Кроме того, происходит двукратное уменьшение размера частиц оксида церия в полученных материалах по сравнению с исходным образцом: ОКР уменьшается с 12 нм для $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ до 6 нм для образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02P}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1P}$ (таблица 7). Размер частиц фосфата церия (III) в этих образцах также не превышает 7 и 6 нм соответственно, что согласуется с данными ПЭМ (рисунок 18 в). Также наблюдается увеличение удельной площади поверхности

полученных материалов с $103 \text{ м}^2/\text{г}$ для исходного оксида $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ до 128 и $147 \text{ м}^2/\text{г}$ для образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{P}}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{P}}$ соответственно (таблица 7).

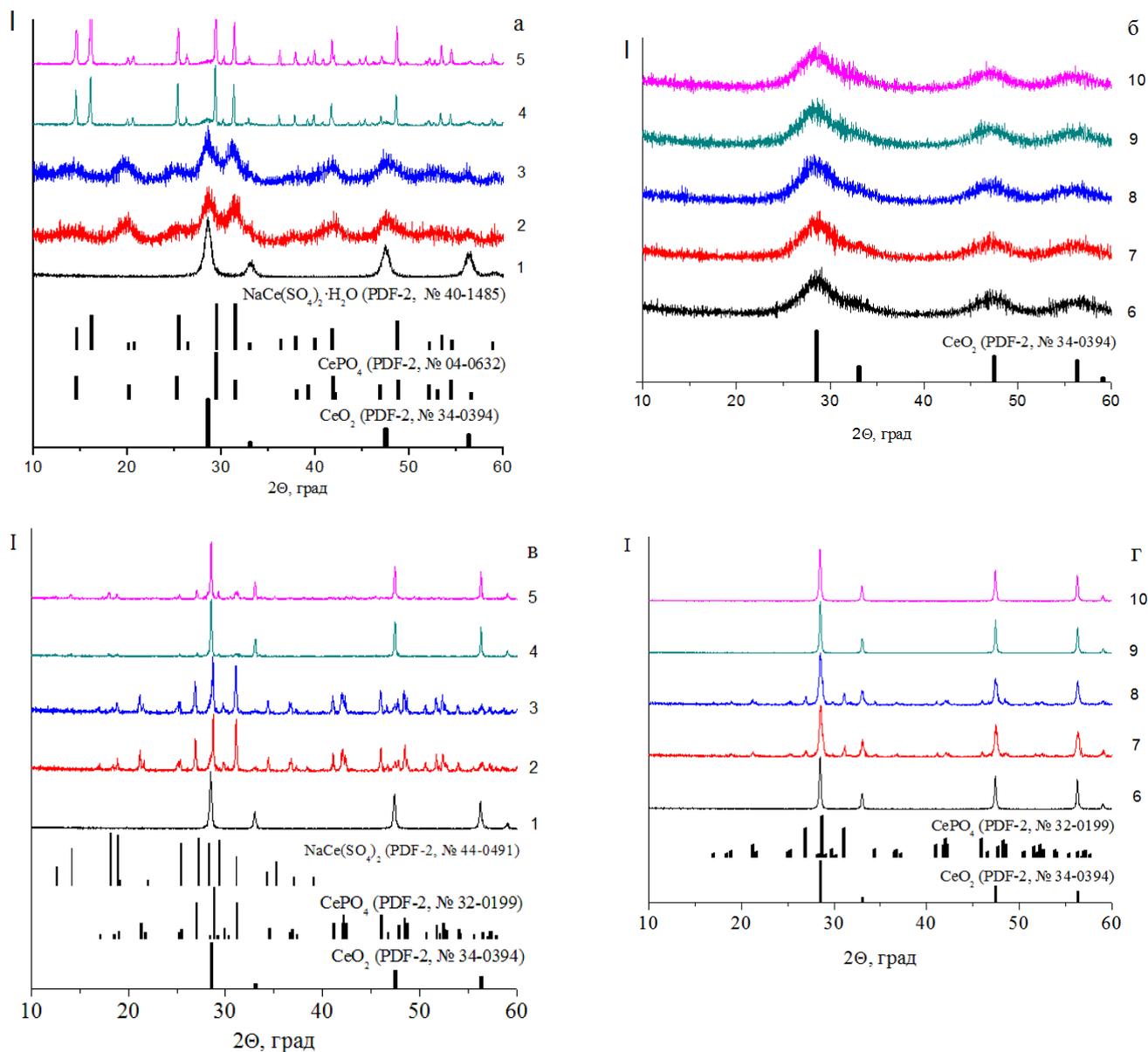


Рисунок 17. Рентгенограммы материалов на основе оксидов церия, полученных из нитрата церия (а, в) и церий-аммоний нитрата (б, г) при комнатной температуре (а,б) и после отжига при 910°C (в, г): $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ (1), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{P}}$ (2), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{P}}$ (3), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{S}}$ (4), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{S}}$ (5), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ (6), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{02\text{P}}$ (7), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1\text{P}}$ (8), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{02\text{S}}$ (9), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1\text{S}}$ (10)

На рентгенограммах образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{S}}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{S}}$ присутствуют рефлексы, принадлежащие как диоксиду церия, так и моногидрату сульфата натрия-церия $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF-2, карточка № 40-1485), и сульфату церия $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (PDF-2, карточка № 01-0208) (рисунок 17 а). В этих образцах доля фазы оксида церия невелика, а размер его частиц не превышает 7-8 нм. При этом

размер частиц сульфата натрия-церия значительно больше, чем у диоксида, и составляет для образца $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{0.2\text{S}}$ около 90 нм, а в случае $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{S}}$ – 56 нм. Однако точность расчетов для частиц такого размера существенно ниже, чем для частиц размера нескольких нанометров. Это может отчасти объяснять некоторое расхождение данных по размеру частиц сульфатов, полученных по данным РФА и электронной микроскопии. Величины удельной площади поверхности оксида церия при обработке 0,2М и 1М гидросульфатом натрия существенно уменьшаются до 21 и 12 м²/г соответственно (таблица 7).

Таблица 7. Размер частиц (нм) различных фаз в полученных образцах и их удельная поверхность (УП)

Образец	При 25°C				После отжига при 910°C		
	CeO ₂	CePO ₄	NaCe(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	УП, м ² /г	CeO ₂	CePO ₄	NaCe(SO ₄) ₂
CeO ₂ (CeIII)	12	-	-	103	45	-	-
CeO ₂ (CeIII) _{0.2P}	6	7	-	128	20	152	-
CeO ₂ (CeIII) _{1P}	6	6	-	147	22	155	-
CeO ₂ (CeIII) _{0.2S}	7,2	-	90	21	98	-	91
CeO ₂ (CeIII) _{1S}	7,5	-	56	12	103	-	85
CeO ₂ (CeIV)	2,6	-	-	119	55	-	-
CeO ₂ (CeIV) _{0.2P}	2,7	-	-	186	32	58	-
CeO ₂ (CeIV) _{1P}	2,7	-	-	183	33	59	-
CeO ₂ (CeIV) _{0.2S}	2,6	-	-	<1	58	-	-
CeO ₂ (CeIV) _{1S}	2,5	-	-	<1	53	-	-

Следует отметить, что, несмотря на существенно меньший размер частиц, модификация $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ сульфо- и фосфорнокислотными группами не приводит к значимым изменениям рентгенограмм и размера частиц полученных материалов по сравнению с исходным образцом (рисунок 17, таблица 7). Согласно данным энергодисперсионного анализа содержание фосфора в $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{0.2\text{P}}$ составляет 10-13 ат.%, однако на электронограммах также присутствуют только рефлексы диоксида церия, а на ПЭМ-изображениях высокого разрешения вокруг частиц CeO_2 отсутствует какая-либо оболочка (рисунок 18 г). При этом наблюдается аналогичная образцу $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ тенденция изменения удельной площади поверхности модифицированных материалов – ее увеличение при обработке раствором NaH_2PO_4 и существенное уменьшение при обработке NaHSO_4 (таблица 7). В совокупности с полученными данными РФА это позволяет

заключить, что обработка гидросульфатом натрия в этом случае приводит к агрегации частиц за счет более глубоких по сравнению с фосфатом превращений в поверхностном сульфированном слое.

Полученные данные позволяют говорить об успешной модификации поверхности частиц образца $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$, полученного из церий-аммоний нитрата, сульфо- и фосфорнокислотными группами. В случае же образца $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$, полученного из нитрата церия, при обработке растворами NaH_2PO_4 и NaHSO_4 наблюдается образование значительного количества фосфата церия и $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ соответственно. Можно полагать, что наличие значительной доли трехвалентного церия на поверхности частиц оксида $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ способствует более активному взаимодействию оксида церия с растворами гидросульфата и дигидрофосфата с формированием новых фаз, что согласуется с данными ИК-спектроскопии.

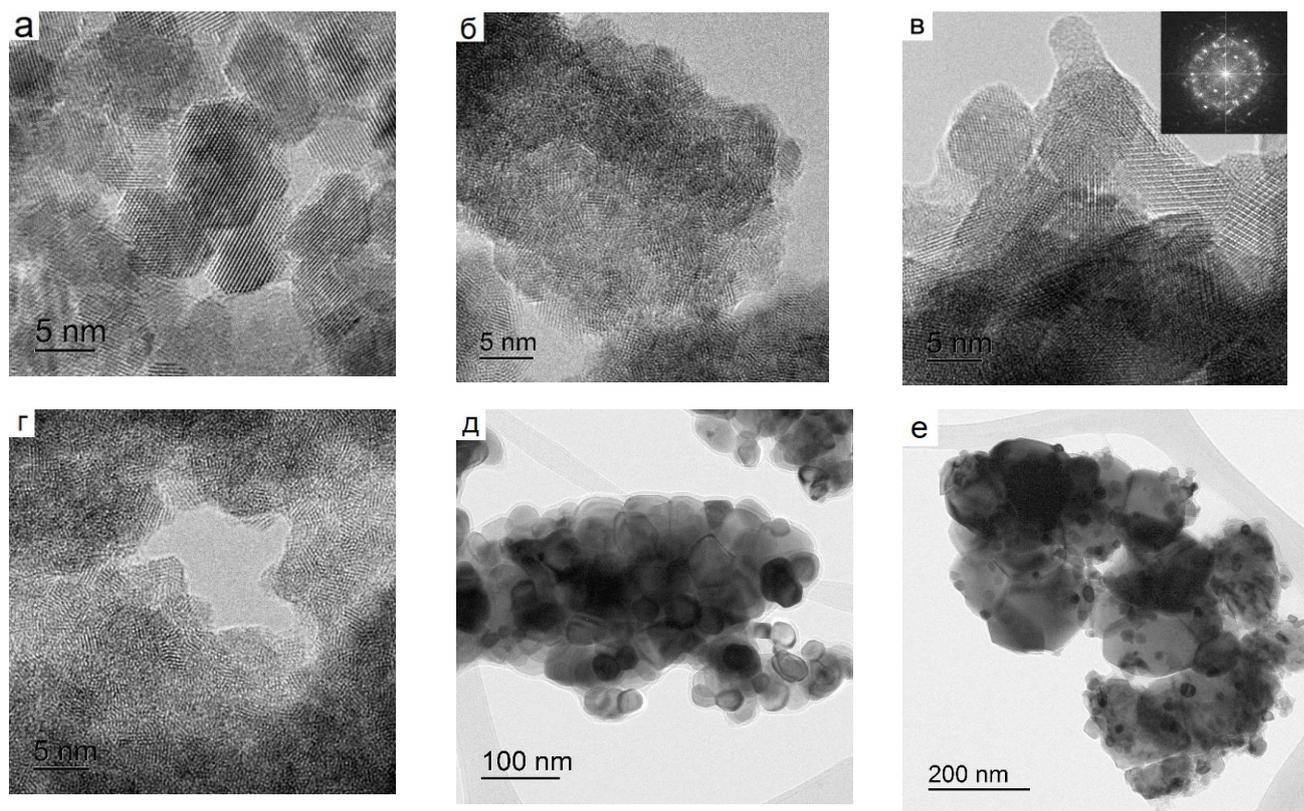


Рисунок 18. ПЭМ изображения образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ (а), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ (б), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02P}$ (в), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{02P}$ (г), полученных при комнатной температуре, и $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ (д), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02P}$ (е) после отжига при 910°C

Для определения влагосодержания и исследования термостабильности проводили термический анализ полученных материалов при нагревании в термовесах до 910°C с анализом отводимых газов с помощью масс-спектрометрии. При термолизе образцов оксидов церия, полученных как из церий-аммоний нитрата, так и из нитрата церия, потеря массы происходит в две стадии. В случае $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ на первой стадии в интервале температур 25-280 °C (или 25-200°C в случае $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$) теряется вода и двуокись углерода, сорбированные развитой поверхностью материалов (рисунок 19 а, б). При этом для $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ потеря воды оказывается существенно большей (1,57 молекул воды на формульную единицу по сравнению с 0,35 H_2O для $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$), что соответствует существенно более развитой поверхности $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ (таблица 7). Согласно данным масс-спектрометрии отводимых газов на второй стадии (280-600°C для $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ и 200-700°C для $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$) наблюдается увеличение интенсивности ионных токов с массовыми числами $M/z = 30$ (молекулярный ион NO^+), 44 (молекулярный ион CO_2^+ и N_2O^+). Для образца $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ появляются также ионные токи с массовыми числами 32 (молекулярный ион O_2^+) и 46 (молекулярный ион NO_2^+). Наиболее вероятно, наблюдаемый набор ионных токов соответствует разложению нитрат-ионов, сорбированных на развитой поверхности образцов, проявляющих ионообменные свойства. Наличие сорбированных NO_3^- анионов хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии (рисунок 16).

На рентгенограммах образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$, отожженных при 910 °C, присутствуют только рефлексы оксида церия (IV), которые становятся гораздо более узкими по сравнению с исходными образцами (рисунок 17 г). Размер частиц (ОКР) полученных материалов составляет соответственно 55 и 45 нм (таблица 7), что согласуется с данными электронной микроскопии (рисунок 20 д).

В случае образцов на основе $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ обработанных раствором NaH_2PO_4 максимумы на зависимостях ионных токов с массовыми числами 30 и 44 от температуры значительно уменьшаются в интенсивности, а для образцов

$\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02P}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1P}$ вовсе отсутствуют. Данный эффект обусловлен ионообменным замещением нитрат- и карбонат-ионов на поверхности оксидов фосфат-ионами. При температурах выше 510 °С (для материалов на основе $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$) и 380 °С (для таковых на основе $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$) наблюдается рост интенсивности ионного тока с $M/z = 32$ (рисунок 19 в, г). Это, вероятно, обусловлено образованием нестехиометрического оксида CeO_{2-x} с одновременной потерей части кислорода ($M/z = 32$) [142]. Большая доля трехвалентного церия в исходном оксиде $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ и образование фазы фосфата церия уже при комнатной температуре определяет меньшую интенсивность этого пика для образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02P}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1P}$ (рисунок 19 г). Для материалов $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{02P}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1P}$, отожженных при 910 °С, помимо рефлексов CeO_2 на рентгенограммах наблюдаются также рефлексы моноклинного CePO_4 (PDF-2, карточка № 32-0199) (рисунок 17 г). Причем ОКР частиц оксида и фосфата церия различается почти в 2 раза (таблица 7). Действительно, на микрофотографиях образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{02P}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1P}$, отожженных при 910 °С, на фоне достаточно крупных частиц размером 60-120 нм видны более мелкие размером 15-30 нм, соответствующие фазам CePO_4 и CeO_2 соответственно (рисунок 20 а). Для образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02P}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1P}$ наблюдается схожая картина (рисунки 18 е, 20 б, таблица 7). При этом различие в размере частиц для фаз диоксида и фосфата церия еще более выражено.

На зависимостях потери веса материалов, полученных обработкой образца $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ 0,2 и 1 М растворами гидросульфата натрия, можно выделить три стадии. Первые две из них во многом аналогичны таковым исходного оксида церия и сопровождаются потерей воды, углекислого газа и оксида азота (II) (рисунок 19 а, д). На третьей стадии, протекающей в интервале температур 650-900°С, по данным масс-спектрометрии наблюдаются ярко выраженные максимумы на кривых ионных токов с $M/z = 64$, 48 и 32, соответствующие образованию молекулярных ионов SO_2^+ , SO^+ и O_2^+ (рисунок 19 д), что свидетельствует о разложении сульфогрупп. При этом на рентгенограммах образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{02S}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1S}$, отожженных при 910 °С,

присутствуют только рефлексы оксида церия (рисунок 17 г). Размер частиц (ОКР) полученных материалов составляет соответственно 58 и 53 нм (таблица 7), что согласуется с данными СЭМ (рисунок 20 в). Содержание SO_3H -групп в этих образцах, рассчитанное по данным термогравиметрии, равно 0,21 и 0,24 моль на формульную единицу.

При термолизе образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$, обработанных раствором гидросульфата натрия, также можно выделить три стадии (рисунок 19 е). Если на первой стадии, протекающей в интервале температур 25-180°C, происходит только потеря воды (наблюдается максимум ионного тока с $M/z = 18$), то для второй (180-360°C) наблюдается увеличение интенсивности ионных токов с M/z , равным как 18, так и 44 (рисунок 19 е). При этом потеря веса на первой стадии оказывается существенно меньше. Согласно данным РФА, образцы $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{S}}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{S}}$ представляют собой смесь фаз диоксида церия, сульфата церия (III) и моногидрата сульфата натрия-церия (рисунок 19 а). На первой стадии происходит потеря сорбированной оксидом церия воды, а на второй – разложение карбонатов церия, и, возможно, дегидратация гидроксисульфатов. Третья стадия начинается при температурах выше 640°C и не заканчивается даже при 900°C. Согласно данным масс-спектрометрии отводимых газов ей соответствует выделение диоксида серы и кислорода, что обусловлено разложением сульфатов церия. Морфология $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{S}}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{S}}$, отожженных при 910 °C, кардинально отличается от таковой всех описанных выше образцов (рисунок 20 г). Полученные материалы представляют собой хорошо спеченные пластинки с включением небольших округлых частиц со средним размером около 300 нм. При этом на рентгенограммах образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{S}}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{S}}$, отожженных при 910 °C, наряду с рефлексами оксида церия присутствуют рефлексы безводного сульфата натрия-церия (рисунок 17 в).

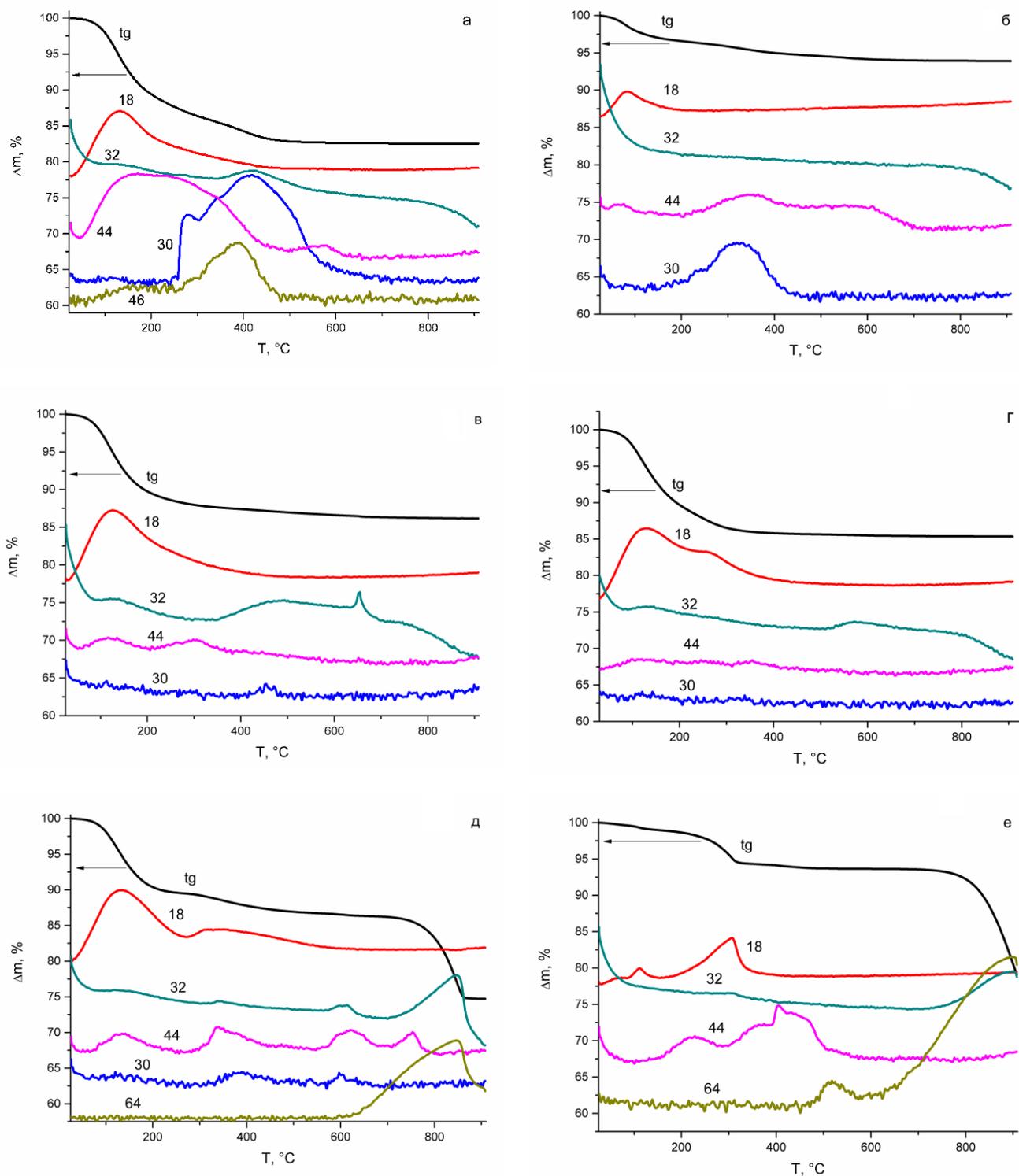


Рисунок 19. Кривые потери веса и зависимости ионного тока с $M/z = 64, 44, 32, 30$ и 18 от температуры для образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ (а), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ (б), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1P}$ (в), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1P}$ (г), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1S}$ (д), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1S}$ (е)

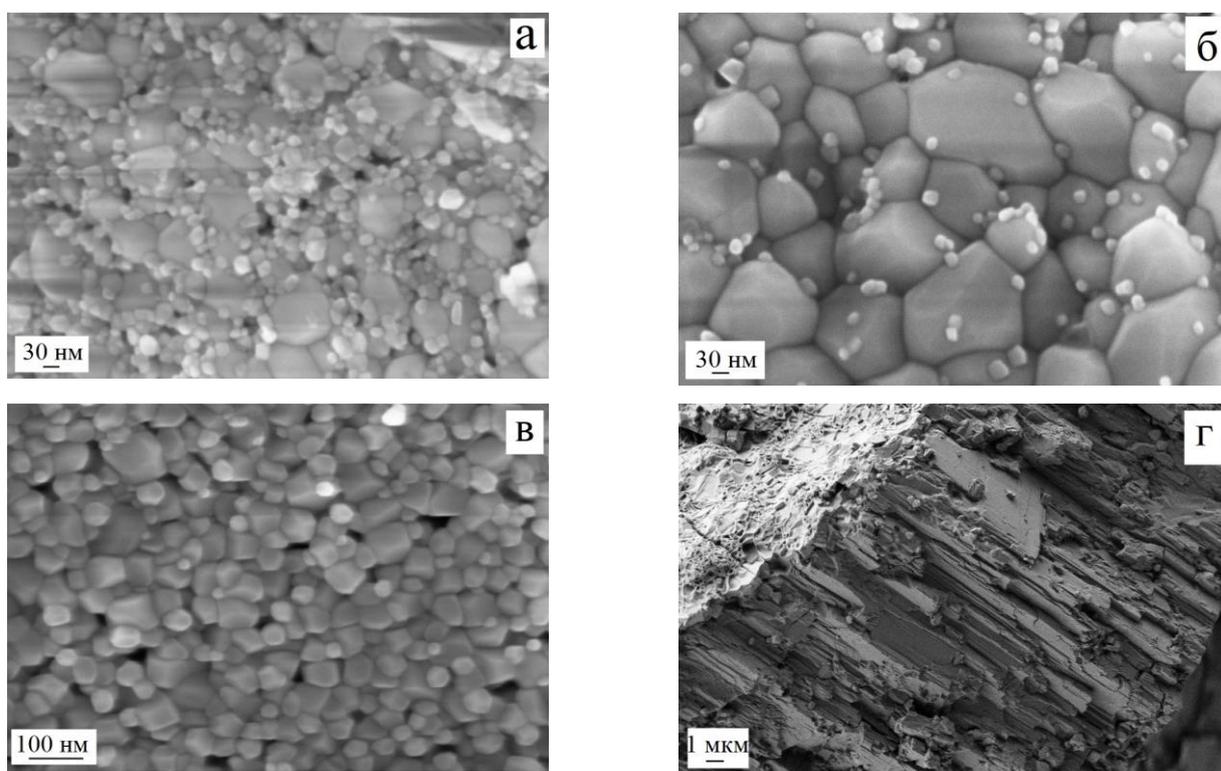


Рисунок 20. СЭМ-микрофотографии образцов после отжига при 910 °C: $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{02P}$ (а), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02P}$ (б), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{02S}$ (в), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1S}$ (г).

Для гибридных мембран одним из ключевых параметров, определяющих эффективность использования материала, является ионная проводимость. Допант может вносить в неё существенный вклад, поэтому на примере полученных нами оксидов церия были проведены исследования влияния модификации их поверхности на проводимость. Полученные годографы импеданса имели вид комбинации полуокружности, исходящей из начала координат и луча, характерного для твёрдых ионопроводящих электролитов. Величина проводимости, полученная при измерении на постоянном токе, была пренебрежимо малой по сравнению с величиной, полученной на переменном токе. Исходя из этого, можно сделать вывод, что проводимость полученных образцов носит преимущественно ионный характер.

При комнатной температуре образцы $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ обладают достаточно низкими величинами проводимости $4,2 \cdot 10^{-7}$ и $5,3 \cdot 10^{-5}$ См/см соответственно. При нагревании их проводимость сначала несколько

увеличивается из-за термической активации, а затем уменьшается ввиду дегидратации образцов (рисунки 19 и 21). Поскольку проводимость этих материалов измеряли при сравнительно низких температурах, то её величина определяется исключительно протонной проводимостью в пленке сорбированной на поверхности воды и аналогична проводимости большинства глобулярных гидратов. Скорость перемещения ионов по гидратированной поверхности частиц значительно выше, чем в их объёме, поэтому для малых частиц с большой площадью поверхности вклад переноса по поверхности оказывается определяющим. О непосредственном участии сорбированной на поверхности частиц воды в протонном транспорте свидетельствует падение проводимости при дегидратации всех образцов. Значимая кислородная проводимость таких материалов проявляется при более высоких температурах.

Вопреки первоначальному ожиданию, введение на поверхность образцов сульфогрупп приводит к понижению проводимости до величин порядка 10^{-8} См/см, соответствующих пределу измерения, что обусловлено, менее развитой поверхностью полученных материалов (таблица 7) и их меньшим влагосодержанием (рисунок 19). В то же время образцы, содержащие фосфорнокислотные группы, напротив, обладают большей проводимостью по сравнению с исходными оксидами (рисунок 21). Наибольшие значения проводимости наблюдаются для образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{02\text{P}}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1\text{P}}$ при 65°C и составляют $1,8 \cdot 10^{-4}$ и $3,5 \cdot 10^{-4}$ См/см соответственно. Кроме того, что у данных образцов наименьший размер частиц, на их поверхности содержатся гидрофосфат-ионы с различной степенью замещения, обуславливающие существенное повышение кислотности поверхности и, соответственно, повышение концентрации носителей заряда в виде гидратов протона.

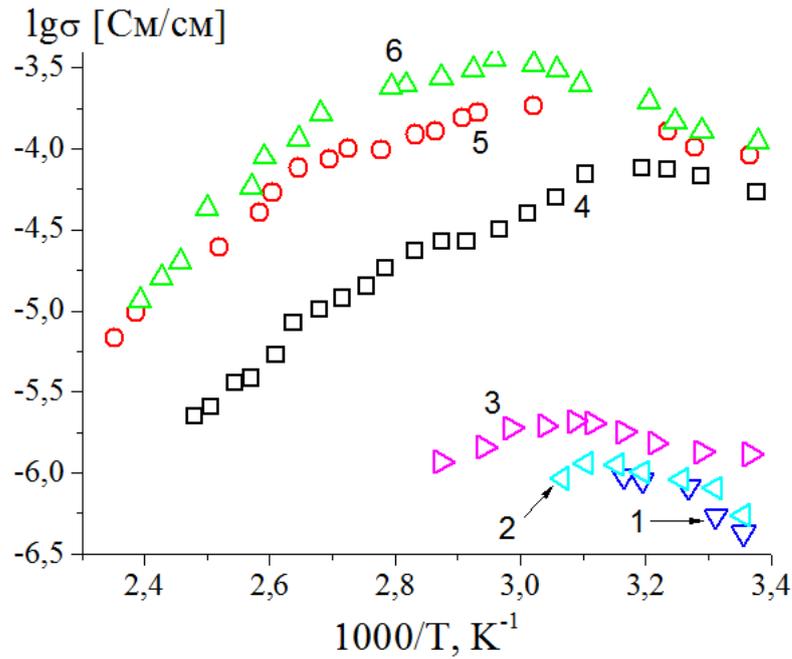


Рисунок 21. Зависимости протонной проводимости от температуры для образцов оксида церия. 1 – $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$, 2 – $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{0.2\text{P}}$, 3 – $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{P}}$, 4 – $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$, 5 – $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{0.2\text{P}}$, 6 – $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1\text{P}}$

Таким образом, приведенные данные показывают, что образцы, полученные осаждением четырехвалентного церия, характеризуются существенно меньшим размером частиц и повышенной проводимостью, которая возрастает при модификации поверхности фосфат-ионами. Модификация поверхности оксида церия сульфогруппами, соответствующими более сильной кислоте, напротив, приводит к противоположному эффекту за счет агломерации частиц, сопровождающейся понижением площади поверхности. Причем поверхность в этом случае практически не содержит кислых протонов. Поэтому даже для образцов серии $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ с достаточно высокой степенью гидратации протонная проводимость материала оказывается пренебрежимо малой. Это указывает на то, что более перспективные допанты для ионообменных мембран могут быть получены из образцов четырехвалентного церия, причем модификация поверхности фосфат-ионами должна приводить к улучшению их свойств.

3.1.2. Оксид циркония с функционализированной поверхностью

Согласно данным термогравиметрического анализа полученный гидратированный оксид циркония имеет состав $ZrO_2 \cdot 1,5H_2O$. При обработке фосфорной (серной) кислотой на его поверхности по данным химического анализа сорбируется около 0,45 (0,43) молекул соответствующей кислоты на формульную единицу, которые частично отмываются при обработке водой.

При комнатной температуре как исходный оксид циркония, так и продукты его модификации кислотами являются рентгеноаморфными. При нагревании гидратированного $ZrO_2 \cdot 1,5H_2O$ сначала наблюдается формирование высокосимметричной тетрагональной модификации (рисунок 22 а). Подобный эффект можно объяснить тем, что при нагревании начинают протекать процессы оксидации, приводящие к образованию зародышей фазы диоксида циркония ZrO_2 . Из-за малого размера частиц (размер ОКР при 500 °С составляет 20 нм) доля ионов с высокой разупорядоченностью на их поверхности оказывается достаточно большой, что и приводит к стабилизации более высокосимметричной модификации. При дальнейшем повышении температуры термообработки размер частиц постепенно растет (до 25 и 35 нм при 650 и 850°С соответственно), что определяет образование моноклинной модификации диоксида циркония.

При нагревании модифицированные образцы гидратированного оксида циркония достаточно долго сохраняют низкую степень кристалличности (рисунок 22 б, в). Так, у оксида циркония, модифицированного фосфорнокислотными группами, при 500°С тетрагональная модификация только начинает формироваться (на фоне двух аморфных гало появляются ее слабые рефлексы), а заканчивается кристаллизация лишь при 850°С. В исследуемом интервале температур существует только тетрагональная модификация оксида циркония, что может быть связано с наличием на поверхности оксида фосфорнокислотных групп, которые препятствуют его агломерации с образованием более крупных частиц. Действительно, размер ОКР оксида циркония, модифицированного

фосфорнокислотными группами, не превышает 14 нм даже после его термообработки при 850°C.

После термообработки при 500°C рентгенограмма оксида циркония, модифицированного сульфогруппами, представлена только двумя аморфными гало. Однако образование кристаллической фазы в этом образце происходит значительно быстрее, чем в оксиде циркония, обработанном фосфорной кислотой (рисунок 22 б, в). Так, при 650°C процесс кристаллизации практически заканчивается, и при повышении температуры до 850°C значительная часть образца, обработанного серной кислотой, уже представлена моноклинным диоксидом циркония. Однако его количество значительно меньше такового в исходном оксиде циркония.

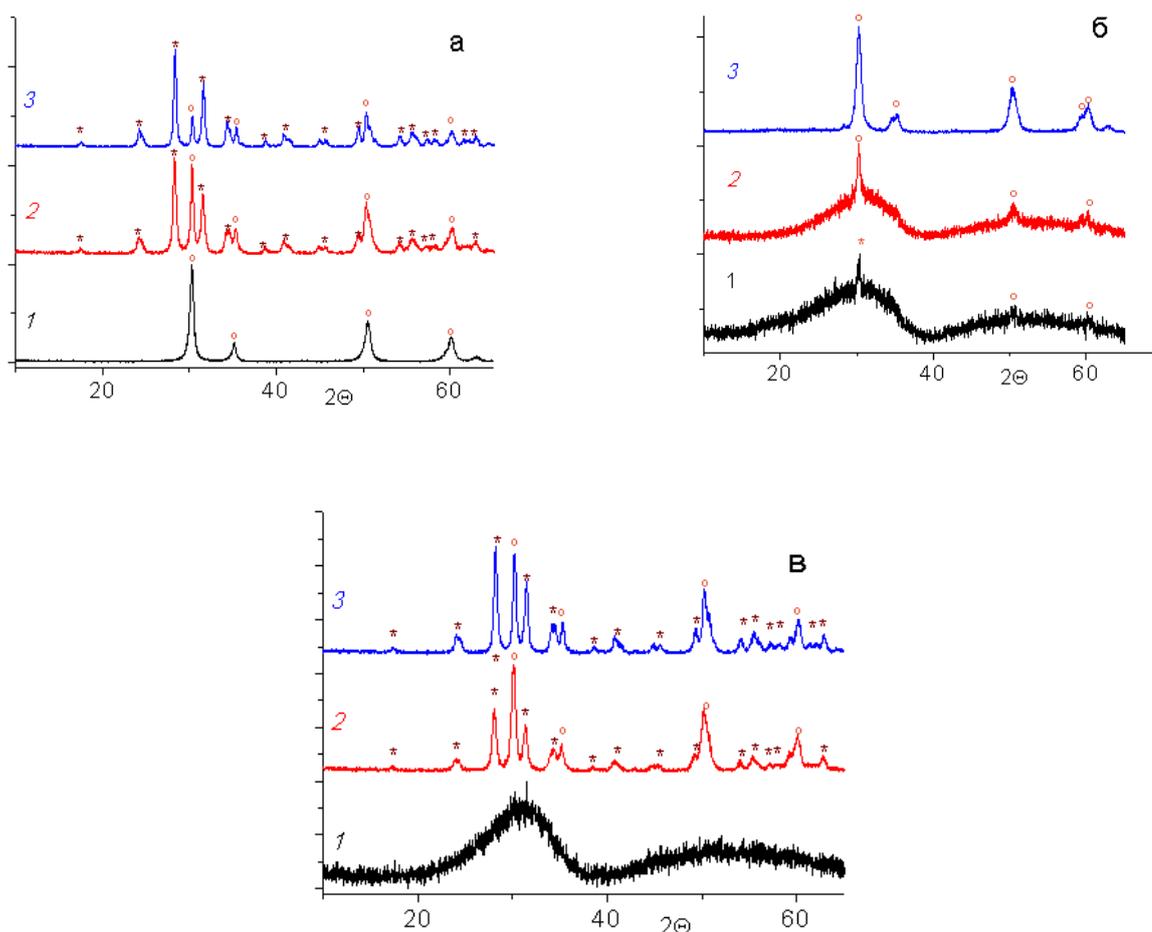


Рисунок 22. Рентгенограммы оксида циркония (а), оксида циркония, обработанного фосфорной (б) и серной (в) кислотами, после прокаливания при температурах 500 (1), 650 (2) и 850°C (3), ○ – линии тетрагональной модификации, * – линии моноклинной модификации

На основании полученных данных можно предположить, что частицы оксида циркония с модифицированной поверхностью формируются в виде структур типа «ядро в оболочке». Ядро частиц модифицированного оксида представлено тетрагональной модификацией ZrO_2 , а оболочка — аморфным фосфатом или сульфатом циркония. Их наличие стабилизирует частицы и предотвращает их срастание. Однако при термообработке частицы оксида циркония, модифицированного сульфогруппами, более склонны к агломерации. Наиболее вероятно, что это обусловлено как несколько меньшей степенью прививки сульфат-ионов, так и их меньшим зарядом, облегчающим перестройку.

^{31}P ЯМР-спектр оксида циркония, обработанного фосфорной кислотой, является асимметричным и представлен несколькими широкими линиями (рисунок 23). В аморфных образцах, содержащих группы $H_xPO_4^{(3-x)-}$, может проявляться несколько полос с химическими сдвигами, равномерно распределенными от 0 до -28 м.д., что соответствует фосфат-ионам со степенью связанности с цирконием от 0 до 4 соответственно [143]. Основной вклад в спектр исследуемого образца дают ионы PO_4^{3-} , формирующие по 3-4 связи $Zr-O-P$, однако отчетливо выраженное плечо (рисунок 23) показывает, что в образце есть и фосфат-ионы с меньшей связанностью.

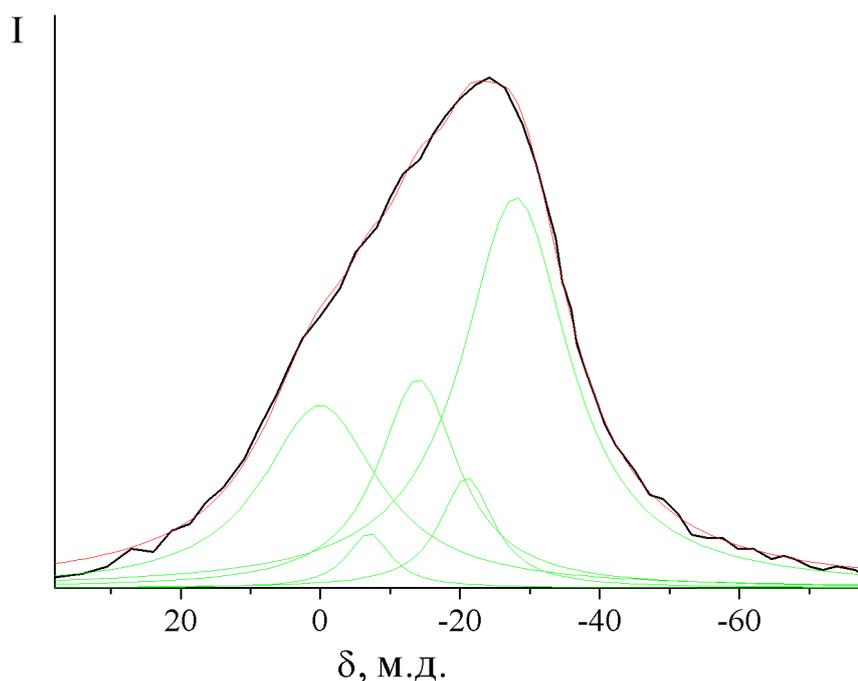


Рисунок 23. ^{31}P ЯМР-спектр оксида циркония, обработанного фосфорной кислотой, и его разложение на компоненты

ИК-спектр немодифицированного оксида циркония представляет собой группу полос, соответствующих колебаниям сорбированной оксидом воды (рисунок 24, 1). При модификации оксида циркония серной кислотой в области $1000-1200\text{ см}^{-1}$ появляется полосы, соответствующие валентным колебаниям ионов SO_4^{2-} (рисунок 24, 3). При обработке оксида циркония фосфорной кислотой в области 1000 см^{-1} появляется пик, соответствующий валентным колебаниям иона PO_4^{3-} , а также происходит уменьшение влагосодержания, о чём свидетельствует снижение интенсивности полосы валентных колебаний О-Н при $3000-3500\text{ см}^{-1}$. Частицы гидратированных оксидов содержат на своей поверхности значительное число ОН-групп и молекул воды [144]. Сорбирующиеся на поверхности фосфат-ионы и сульфат-ионы частично замещают эту воду, но при этом сульфат-анионы имеют большое сродство к воде и при сорбции на поверхности оксида могут в значительной степени гидратироваться за счёт воды из окружающей среды.

В ИК-спектре гидратированного оксида циркония в области деформационных колебаний Н-О-Н находятся две полосы с максимумами при 1550 и 1630 см^{-1} (рисунок 24, 1). После обработки фосфорной кислотой первая из них исчезает, а вторая смещается в более высокочастотную область (максимум при 1645 см^{-1}) (рисунок 24, 2). Наиболее вероятно, что первая полоса соответствует сорбированным на поверхности оксида циркония молекулам CO_2 [138, 139], которые были удалены при обработке кислотой. Смещение второй полосы в высокочастотную область говорит о повышении кислотности поверхности. После обработки серной кислотой максимум этой полосы смещается до 1690 см^{-1} . При этом сохраняется и полоса при 1610 см^{-1} , соответствующая воде, не связанной с $-\text{OSO}_3\text{H}^-$ группами (рисунок 24, 3).

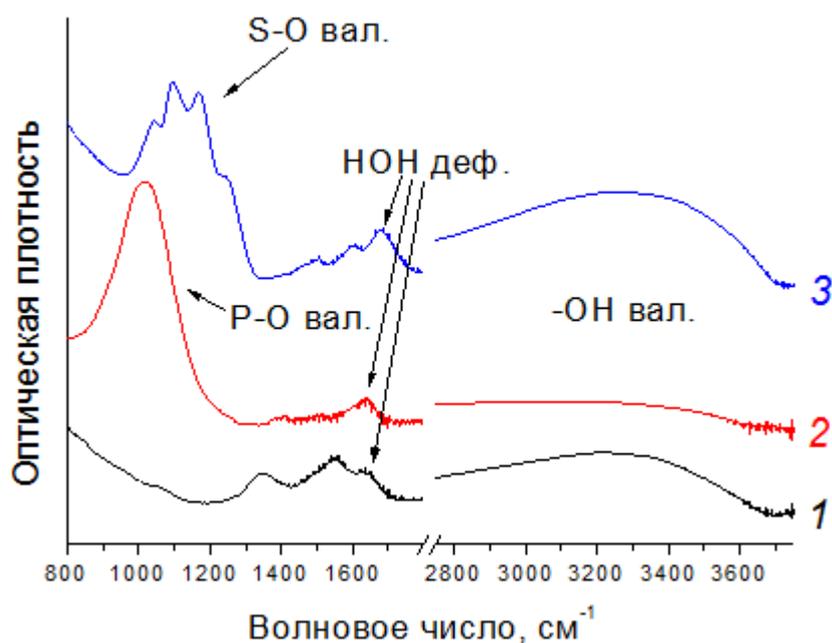


Рисунок 24. ИК-спектры образцов оксида циркония: немодифицированного (1) и поверхностно-модифицированных фосфорнокислотными (2) и сернокислотными группами (3).

Согласно данным потенциометрического титрования оксид циркония, обработанный фосфорной кислотой, имеет ионообменную ёмкость 0,09 ммоль/г, а обработанный серной – 0,2 ммоль/г, при этом ионообменная ёмкость необработанного оксида циркония близка к 0. Это связано с тем, что часть локализованных на поверхности XO_4^{n-} анионов не полностью связываются с ионами циркония и происходит их частичное протонирование. Согласно данным ИК-спектроскопии это проявляется в увеличении кислотности поверхности модифицированных образцов.

3.2. Мембранные материалы

3.2.1. Композиционные гомогенные мембранные материалы

3.2.1.1. Мембранные материалы на основе МФ-4СК и оксида циркония с функционализированной поверхностью

ИК-спектры композиционных мембран МФ-4СК, содержащих оксид циркония, функционализированный сульфогруппами, практически неотличимы от ИК-спектра исходной мембраны в силу перекрывания полос, соответствующих колебаниям сульфогрупп на поверхности допанта и собственных функциональных групп мембраны. В ИК-спектре мембранных материалов, содержащих оксид циркония, модифицированный фосфорнокислотными группами, значительно возрастает интенсивность полосы около $\sim 1030 \text{ см}^{-1}$, соответствующей полосе валентных колебаний PO_4^{3-} групп на поверхности оксида циркония (рисунок 25). Эта же полоса является доминирующей в ИК-спектре полученного вне мембраны оксида циркония с модифицированной фосфорнокислотными группами поверхностью (рисунок 24).

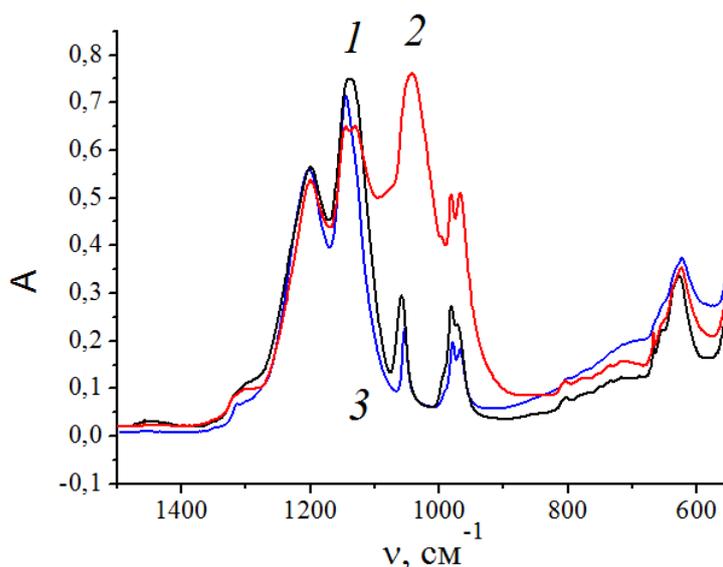


Рисунок 25. ИК-спектры композиционных мембранных материалов МФ-4СК-Zr (1), МФ-4СК-Zr_1P (2) и МФ-4СК-Zr_1S (3)

На рисунке 26 приведены рентгенограммы некоторых исследуемых материалов и их остатков после отжига. Рентгенограммы гибридных мембранных материалов практически идентичны таковой исходной мембраны МФ-4СК, для

которой характерны два гало в области $2\Theta = 13-20$ и $34-50^\circ$. Полученные данные свидетельствуют о рентгеноаморфном состоянии как немодифицированного, так и функционализированного кислотными группами оксида циркония в полученных мембранах. Ввиду малых количеств остатков мембран МФ-4СК, допированных модифицированным сульфогруппами оксидом циркония, после высокотемпературного отжига рентгенограммы приемлемого качества получить не удалось. На рентгенограмме остатков мембран МФ-4СК-Zr_0,2P и МФ-4СК-Zr_1P присутствуют только линии оксида циркония моноклинной модификации (рисунок 26). Видимо, за счет высокой селективности мембраны МФ-4СК в ее матрицу входит малое количество фосфат-ионов, и модификация поверхности оксида оказывается недостаточной для формирования при прокаливании кристаллического фосфата циркония.

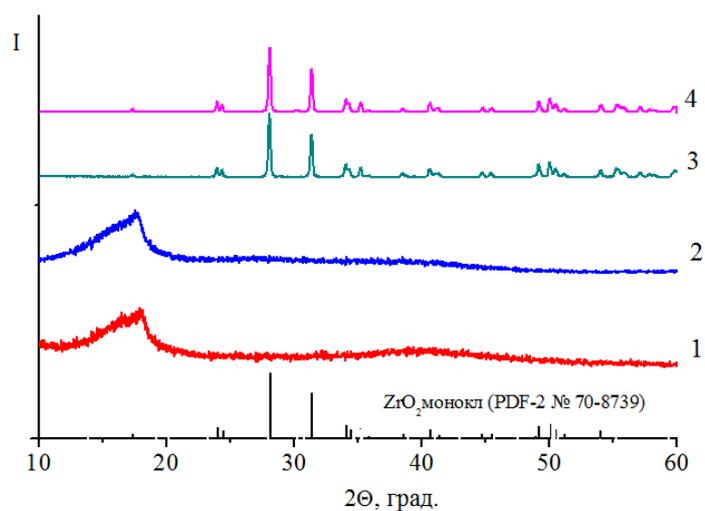


Рисунок 26. Рентгенограммы мембранных материалов МФ-4СК (1), МФ-4СК-Zr_1P (2) и остатков мембранных материалов (МФ-4СК-Zr_0,2P (3) и МФ-4СК-Zr_1P (4) после отжига при 800°C на воздухе.

Оксид циркония обладает основными свойствами и способен взаимодействовать с функциональными группами мембраны, образуя солевые мостики, тем самым выводя эти группы из процессов ионного обмена. Именно поэтому модификация МФ-4СК оксидом циркония приводит к снижению эффективной ионообменной ёмкости (таблица 8). Кроме того, образование солевых мостиков приводит к ограничению объёма пор, что вместе с вытеснением

части воды объёмными частицами допанта приводит к снижению влагосодержания полученных образцов. При модификации оксида циркония кислотными группами повышается кислотность поверхности допанта и солевые мостики разрушаются. Влагосодержание и ионообменная ёмкость образцов, содержащих модифицированный оксид циркония, сопоставимы со значениями для исходной МФ-4СК, а для мембраны МФ-4СК-Zr_1P даже превосходят их.

Следует отметить, что при модификации оксида циркония сульфокислотными группами содержание допанта в мембране уменьшается из-за частичного растворения оксида циркония. В связи с этим весьма закономерно, что чем больше концентрация модифицирующего раствора, тем меньше содержание допанта в мембране (таблица 8). При этом модификация фосфорнокислотными группами, наоборот, приводит к увеличению содержания оксида в связи со связыванием фосфорнокислотных групп с поверхностью оксида.

Таблица 8. Содержание допанта ($\omega_{\text{доп}}$, $\pm 0,2\%$), ионообменная ёмкость (ИОЕ, $\pm 0,02$ ммоль/г) влагосодержание ($\omega(\text{H}_2\text{O})$, $\pm 1\%$) образцов мембран на основе МФ-4СК и поверхностно модифицированного оксида циркония

Образец	$\omega_{\text{доп}}$	ИОЕ	$\omega(\text{H}_2\text{O})$
МФ-4СК	-	0,59	17
МФ-4СК-Zr	5	0,53	16
МФ-4СК- Zr_0,2P	7	0,78	17
МФ-4СК- Zr_1P	8	0,81	19
МФ-4СК - Zr_0,2S	1,7	0,64	16
МФ-4СК - Zr_1S	0,5	0,71	18

В контакте с водой проводимость мембранных материалов на основе МФ-4СК и оксида циркония значительно меньше, чем для исходной МФ-4СК. После модификации оксида проводимость полученных материалов возвращается к исходным значениям и даже превосходит их. Наибольшие значения проводимости демонстрируют образцы МФ-4СК-Zr_1S и МФ-4СК-Zr_1P (рисунок 27), что обусловлено более высоким количеством носителей заряда, привнесённых за счёт поверхностной модификации оксида циркония. Величины энергий активации проводимости для всех модифицированных образцов ниже

($5,1-7,6 \pm 0,5$ кДж/моль), чем таковая для исходной мембраны ($8,4 \pm 0,5$ кДж/моль), причём наименьшей энергией активации обладает образец МФ-4СК-Zr_1S.

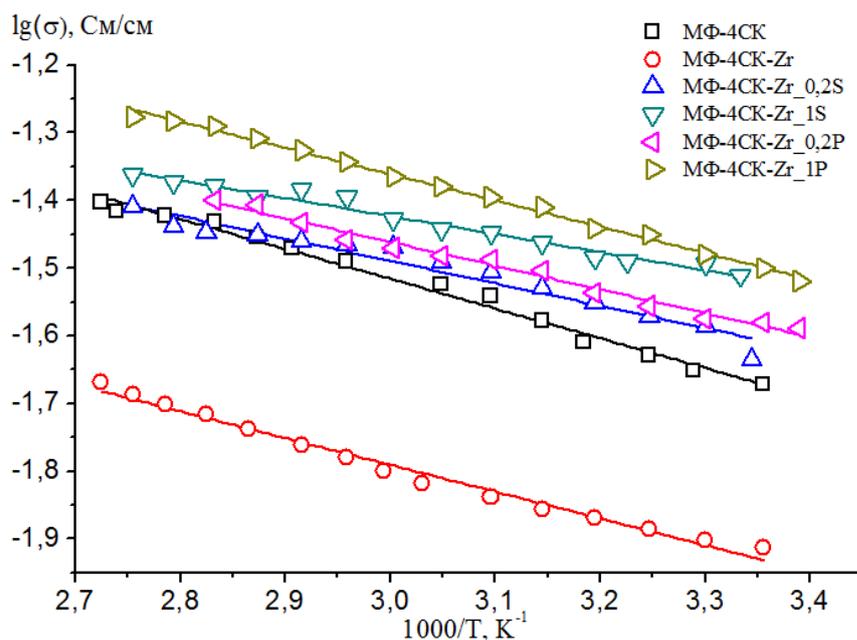


Рисунок 27. Проводимость образцов мембранных материалов на основе МФ-4СК и поверхностно модифицированного оксида циркония в контакте с водой

Важную информацию о селективности процессов ионного переноса в мембранах дают данные об их диффузионной проницаемости и процессах взаимной диффузии катионов. При переносе раствора электролита через катионообменную мембрану катионы, концентрация которых в мембране существенно выше концентрации анионов, переносятся за счет градиента концентрации с большей скоростью [18]. Поскольку для поддержания электронейтральности необходим баланс заряда в мембране и в растворах, это приводит к поляризации и диффузионная проницаемость лимитируется переносом анионов, которые могут перемещаться лишь через электронейтральный раствор, локализованный в центрах пор. Напротив, для осуществления взаимной диффузии размещенных по разные стороны мембраны растворов кислоты и соли, градиент концентрации анионов отсутствует. Поэтому необходима лишь диффузия катионов через мембрану. Этот процесс является существенно более быстрым и лимитируется подвижностью более медленного катиона. Как и в случае ионной проводимости, эти процессы протекают

преимущественно в пределах дебаевского слоя, локализованного вдоль стенок пор.

Для всех модифицированных образцов величины коэффициентов взаимной диффузии катионов водорода и натрия возрастают по сравнению с немодифицированной мембраной (таблица 9). Но ионная проводимость материалов, модифицированных оксидом циркония ниже, чем в исходной мембране. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого несоответствия является то, что взаимная диффузия лимитируется переносом наименее подвижных катионов натрия. При этом их подвижность в гибридных мембранных материалах оказывается существенно выше в связи с большим размером каналов, соединяющих поры. При измерении ионной проводимости этот эффект, вероятно, подавляется существенно меньшей степенью гидратации материала, в котором отсутствуют протоны, отличающиеся максимальной склонностью к гидратации. Для образцов с поверхностной модификацией оксида циркония кислотными группами эффект повышения коэффициента взаимной диффузии выражен сильнее за счет более высокой концентрации носителей. Наибольшее увеличение коэффициента взаимной диффузии наблюдается для образцов, содержащих обработанный серной кислотой оксид циркония. Во-первых, серная кислота сильнее фосфорной и, следовательно, слабее удерживает катионы, а во-вторых, содержание допанта в этих образцах меньше, следовательно, расстояние между допантом и стенками пор больше, гидратированным ионам проще перемещаться.

Таблица 9. Диффузионная проницаемость (P) и коэффициенты взаимной диффузии (D) для образцов композиционных мембранных материалов на основе МФ-4СК, $\pm 0,05 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$

Материал	P(NaCl/вода)	P(HCl/вода)	D(HCl/NaCl)
МФ-4СК	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
МФ-4СК-Zr	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$
МФ-4СК-Zr_0,2P	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
МФ-4СК-Zr_1P	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
МФ-4СК-Zr_0,2S	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
МФ-4СК-Zr_1S	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Для всех гибридных мембранных материалов отмечается существенное снижение скорости транспорта аниона как в кислой, так и в нейтральной среде. Это связано с тем, что анионы проходят сквозь мембрану, перемещаясь по электронейтральному раствору в центральной части пор, который вытеснен объёмными частицами допанта. Поэтому после внедрения допанта концентрация анионов и скорость перемещения в материале существенно понижаются. При переходе от модификации просто оксидом циркония к оксиду циркония с поверхностью, модифицированной кислотными группами, можно отметить две тенденции. С одной стороны, поверхность оксида циркония создает вокруг себя двойной электрический слой, направленный навстречу аналогичному слою у стенок пор. Это должно приводить к ещё большему понижению концентрации анионов в поре и повышению селективности. С другой стороны, при допировании мембран немодифицированным оксидом циркония, может наблюдаться формирование между поверхностью оксида и сульфогруппами стенок пор солевых мостиков, которые разрушаются при модификации оксида кислотными группами. Кроме того, в случае модификации оксида циркония сульфогруппами, происходит частичное растворение допанта и, как следствие, увеличение объема внутрипорового раствора. В связи с этим диффузионная проницаемость и коэффициенты взаимной диффузии для модифицированных мембранных материалов в разных случаях соотносятся по-разному. Тем не менее, можно отметить тенденцию к повышению селективности транспортных процессов в гибридных материалах и, особенно, в случае использования допанта с поверхностью, модифицированной кислотными группами, что согласуется с данными [145].

Для применения в топливных элементах гораздо более критичным параметром является газопроницаемость мембранных материалов, в первую очередь их проницаемость по водороду, которая определяет сквозной перенос (кроссовер) топлива через мембрану, не сопровождающийся генерацией энергии. При этом нейтральные неполярные молекулы газов подобно анионам должны переноситься, в первую очередь, через электронейтральный раствор,

локализованный в центрах пор мембран. Поэтому стоило также ожидать и понижения газопроницаемости гибридных мембран. Так, для мембран МФ-4СК проницаемость по водороду при 100% влажности составляет $1,9 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Для исследуемых гибридных мембранных материалов на её основе она изменяется от $6,4 \cdot 10^{-8}$ до $1,0 \cdot 10^{-7}$ см²/с для МФ-4СК-Zr и МФ-4СК-Zr_0,2S соответственно. Причем наименьшей газопроницаемостью характеризуются мембраны, допированные чистым оксидом циркония, объем электронейтрального раствора в которых минимален.

3.2.1.2. Мембранные материалы на основе Nafion-117 и оксида церия с функционализированной поверхностью

В таблице 10 приведены содержание допанта, влагосодержание и ионообменная ёмкость синтезированных композиционных мембранных материалов. В гибридных мембранах, полученных из прекурсора, содержащего церий в катионной форме ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$), концентрация допанта оказалось несколько выше, чем для образцов, полученных из прекурсоров, содержащих его в анионной форме ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ или $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$), несмотря на то, что, например, в случае растворов $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ концентрация последнего была в 30 раз меньше. Данный эффект хорошо заметен и на примере содержания допантов в мембранных материалах, полученных из сульфата церия и церий-аммоний сульфата, концентрация которых была одинакова. Это объясняется тем, что катионообменная мембрана в существенно бóльшей степени сорбирует катионы, чем анионы. При обработке образцов свежесажженного оксида церия, полученного из $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, растворами дигидрофосфата и гидросульфата натрия наблюдается образование фосфата и сульфата церия (III) (рисунок 17). Аналогичные процессы, по всей видимости, происходят и при обработке плёнки N-CeIII разбавленной фосфорной/серной кислотой. Так, содержание допанта в гибридной мембране N-CeIII_0,2P оказывается несколько больше по сравнению с мембраной N-CeIII за счёт образования фосфата церия, молярная масса которого и, как следствие, общая масса допанта выше молярной массы CeO_2 . Аналогично, обработка 0,2 М

раствором серной кислоты приводит к образованию сульфата церия (III) $Ce_2(SO_4)_3$, и количество допанта при этом почти не меняется. При увеличении концентрации кислот (до 1 М) происходит частичное растворение допанта, приводящее к уменьшению его содержания в композиционных мембранных материалах. Действительно, при действии 1 М H_2SO_4 или H_3PO_4 на свежесозданный оксид церия наблюдается его частичное растворение.

Таблица 10. Содержание допанта (ω доп.), ионообменная ёмкость (ИОЕ) и влагосодержание (ω H_2O) при 95- и 30%-ной относительной влажности полученных гибридных мембранных материалов

Образец	ω доп., $\pm 0,2\%$	ИОЕ $\pm 0,02$, ммоль/г	ω H_2O , $\pm 1\%$ (RH= 95%)	ω H_2O , $\pm 1\%$ (RH= 30%)
Nafion-117	-	0,91	23,2	5,3
N-CeIII	2,2	0,80	23,7	4,7
N-CeIII_0,2P	2,4	0,81	23,8	4,5
N-CeIII_1P	1,8	0,83	23,9	4,5
N-CeIII_0,2S	2,1	0,81	24,0	4,5
N-CeIII_1S	1,3	0,84	24,2	4,5
N-CeIV	0,8	0,85	26,2	4,9
N-CeIV_0,2P	0,6	0,87	26,0	4,9
N-CeIV_1P	0,5	0,88	26,3	5,0
N-CeIV_0,2S	1,0	0,85	26,0	4,5
N-CeIV_1S	0,9	0,87	26,9	4,4
N-CeIV(S)	0,4	0,89	26,4	5,5
N-CeIV(NS)	0,1	0,88	26,6	5,1

Ионообменная ёмкость всех образцов гибридных мембран ниже, чем у исходной мембраны. Это может быть обусловлено тем, что при обработке мембраны Nafion-117 раствором прекурсора оксида церия за счет реакции ионного обмена между протонами и ионами церия последние прочно связываются с сульфогруппами мембраны и не принимают участие в других ионообменных реакциях. Не исключена и вероятность того, что за счет подобной сшивки из процесса ионного обмена исключаются некоторые поры, в каналах которых формируются подобные сшитые фрагменты. При этом для большинства композиционных мембранных материалов ИОЕ оказались близкими. Кроме того,

наблюдается обратная зависимость ИОЕ от содержания допанта, а обработка кислотами не приводит к возвращению значений ИОЕ к исходным, как происходило в случае модификации мембран оксидом циркония (таблица 8).

Влагосодержание образца N-CeIII практически не отличается от влагосодержания исходной мембраны Nafion-117. При этом обработка поверхности оксида фосфорной кислотой не приводит к заметным изменениям, в то время как обработка серной кислотой повышает влагосодержание полученных образцов. Влагосодержание всех образцов, полученных из прекурсоров, содержащих N-Ce(IV), несколько выше влагосодержания мембраны Nafion-117, причём для всех образцов наблюдается тенденция к увеличению влагосодержания с повышением концентрации кислоты, которой обрабатывали образец. Влагосодержание всех образцов материалов, предварительно выдержанных в течение 7 суток при 30%-ной относительной влажности, уменьшается более чем в 4 раза, для композиционных мембран это падение более выражено, чем для исходной Nafion-117. Исключением является образец N-CeIV(S), обладающий наибольшим влагосодержанием и показывающий лучшую проводимость при 30% относительной влажности.

По данным рентгенофазового анализа остатки после отжига при 800 °C всех композиционных мембранных материалов представляют собой оксид церия CeO_2 без примеси фосфата или сульфата церия. В то же время ИК-спектры остатков мембран содержат достаточно интенсивные полосы в области $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям SO_4^- и PO_4^- групп (рисунок 28). Это свидетельствует о том, что модификация оксида церия, находящегося в порах и каналах мембраны, проходит лишь по его поверхности. С другой стороны, сульфогруппы на поверхности оксида церия могут также образовываться при отжиге из SO_3^- групп мембраны Nafion-117. Однако в ИК-спектре остатка мембраны CeIII полос в области колебаний SO_3^- групп не наблюдалось (рисунок 28). Как уже было сказано в предыдущем разделе, ИК-спектры самих композиционных сульфокатионитовых мембран мало информативны при исследовании процессов модификации допантами, содержащими сульфо- и

фосфорнокислотные группы, поскольку в области $1000-1100\text{ см}^{-1}$ содержат интенсивную полосу, соответствующую колебаниям сульфогрупп самой мембраны.

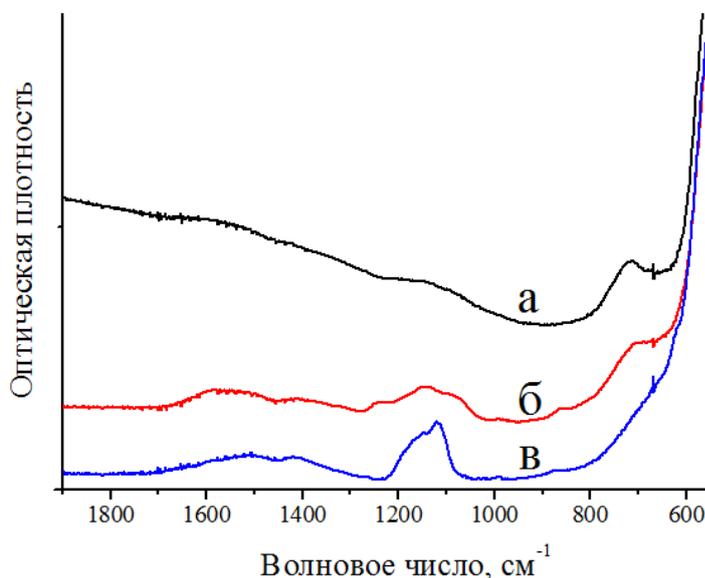


Рисунок 28. ИК-спектры остатков гибридных мембранных материалов N-CeIII (а), N-CeIII_0,2P (б) и N-CeIII_1S (в) после отжига при 800°C

Для всех образцов серии CeIV распределение оксида церия по толщине материала равномерно, в то время как в композиционных мембранах серии CeIII допант сконцентрирован в приповерхностной области (рисунок 29). По всей видимости, причиной этого является то, что только в случае использования в качестве прекурсора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ церий находится в виде катиона, который, как было описано выше, образует прочные связи с сульфогруппами мембраны Nafion-117, что препятствует их дальнейшему продвижению вглубь мембраны. Напротив, при использовании анионных форм Ce^{4+} , они достаточно свободно переносятся по электронейтральному раствору, находящемуся в центре пор, что и приводит к их равномерному распределению по толщине гибридных материалов. Однако вследствие Доннановского исключения их концентрация в катионообменной мембране невелика, что подтверждается данными о содержании допанта (таблица 10). С другой стороны, сульфат церия, в водных растворах устойчив лишь при низких значениях pH. Его гидролиз протекает еще при выдерживании мембраны в его растворе, о чем свидетельствует их помутнение. Это может

приводить к тому, что ионы церия входят в мембрану в составе гидросульфоконплексов с малым зарядом, что приводит к равномерному распределению по толщине мембраны.

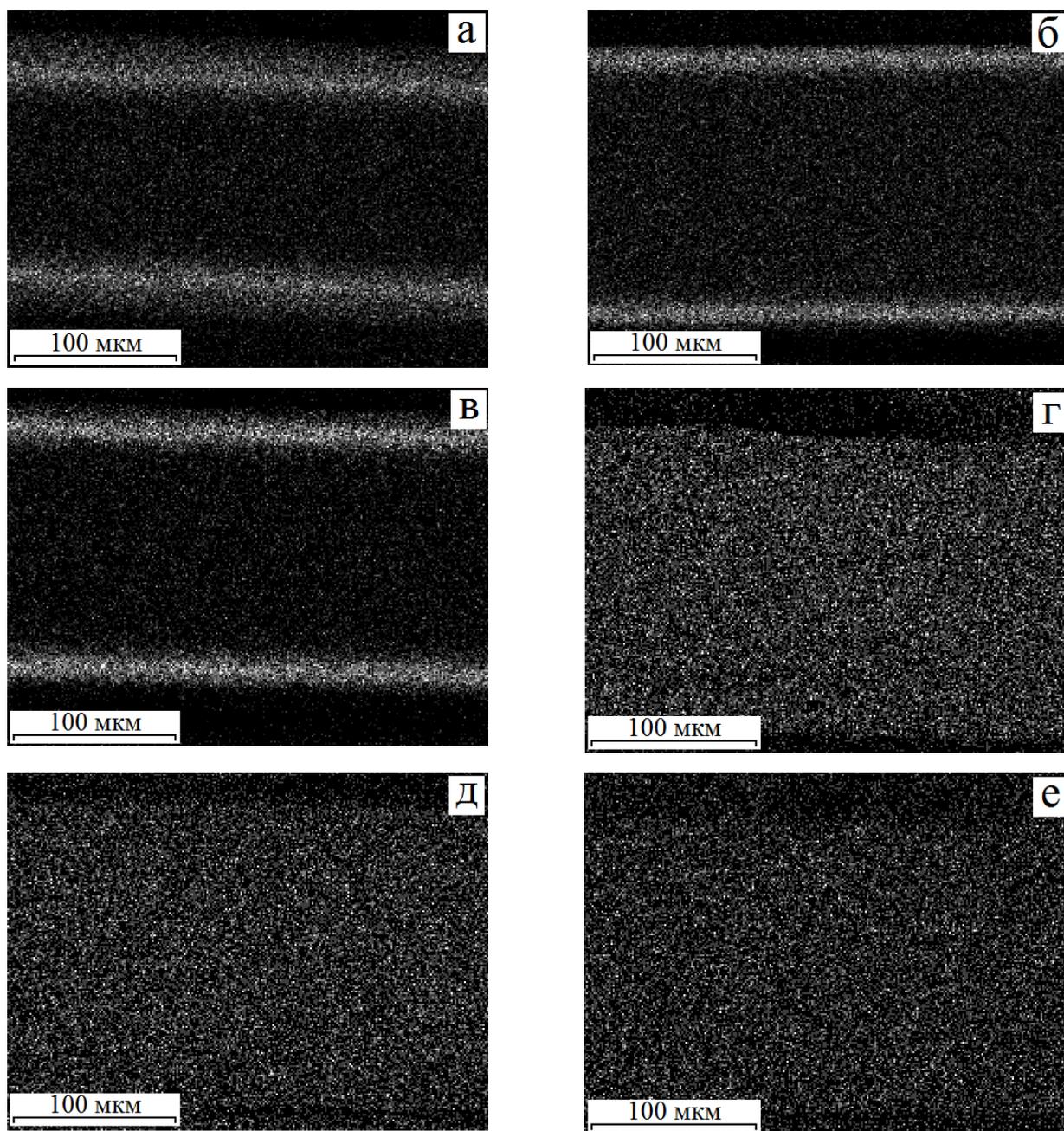
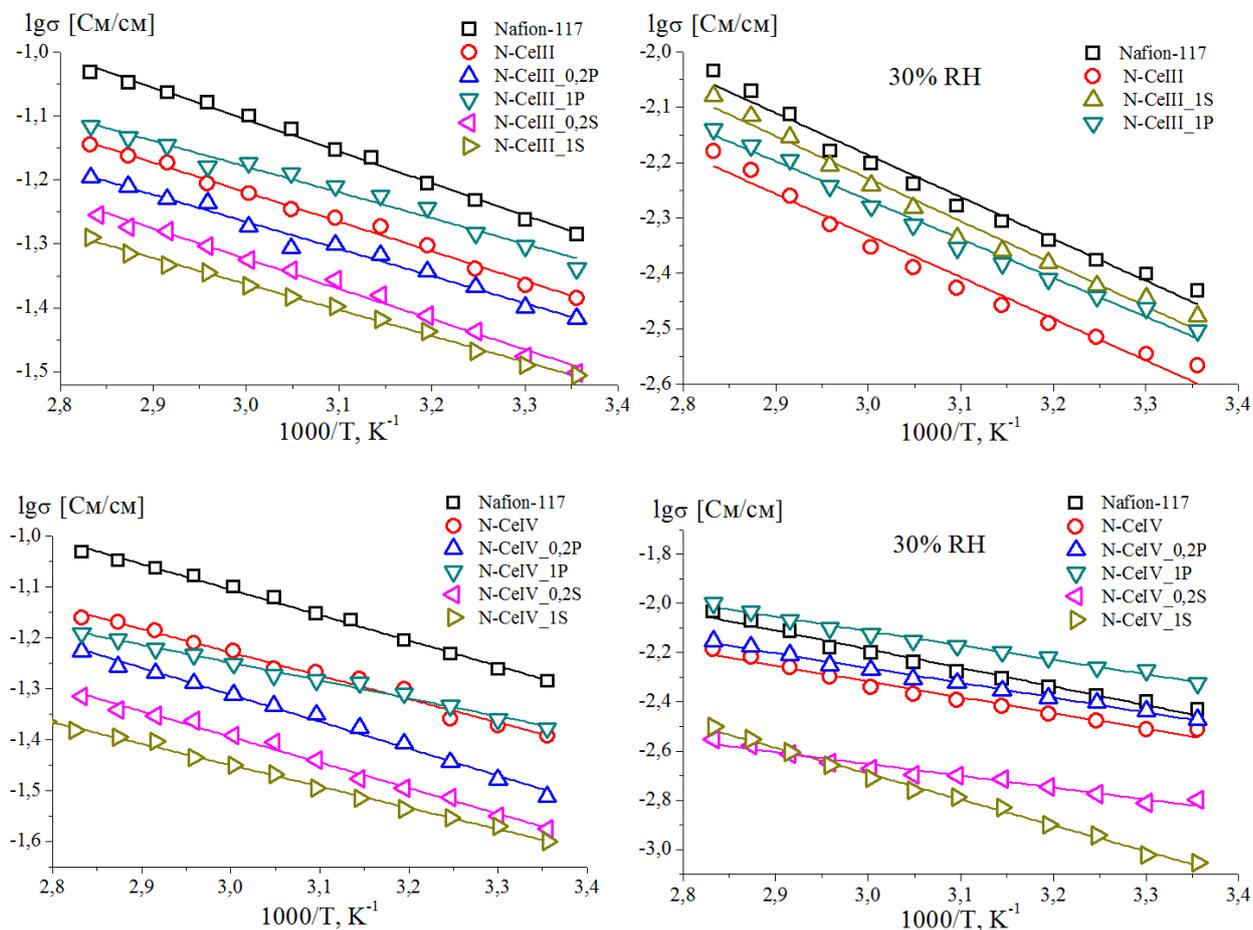


Рисунок 29. Распределение церия по толщине полученных композиционных материалов: N-CeIII (а), N-CeIII_1P (б), N-CeIII_1S (в), N-CeIV (г), N-CeIV(S) (д), N-CeIV(NS) (е)

Проводимость всех полученных образцов, находящихся в контакте с водой, меньше, чем для исходной мембраны Nafion-117 (рисунок 30). Причиной этого, видимо, является понижение концентрации носителей заряда. Несмотря на большее влагосодержание, проводимость образцов серии CeIV меньше таковой образцов серии CeIII. Это, наиболее вероятно, обусловлено высокой

концентрацией оксида церия в приповерхностных слоях мембранного материала, блокирующей протонный перенос через материал. Для материалов обеих серий проводимость образцов гибридных мембран с оксидом церия, модифицированным фосфорнокислотными группами, в целом ниже проводимости композиционных мембранных материалов с CeO_2 , модифицированным сульфогруппами, несмотря на то что полученные вне мембраны образцы CeO_2 , модифицированные фосфат-ионами, имеют более высокую проводимость (рисунок 21). Это может быть связано с большим влагосодержанием мембран с модифицированными сульфогруппами оксидом церия. Кроме того, фосфорная кислота существенно слабее серной. Поэтому её диссоциация в мембране с высокой кислотностью подавлена, к тому же фосфат-анионы на поверхности оксида могут выступать в качестве «ловушки для протона», ограничивая его перемещение. Причиной сравнительно низкой проводимости N-CeIV(NS), видимо, является частичное замещение протонов на ионы аммония прекурсора.



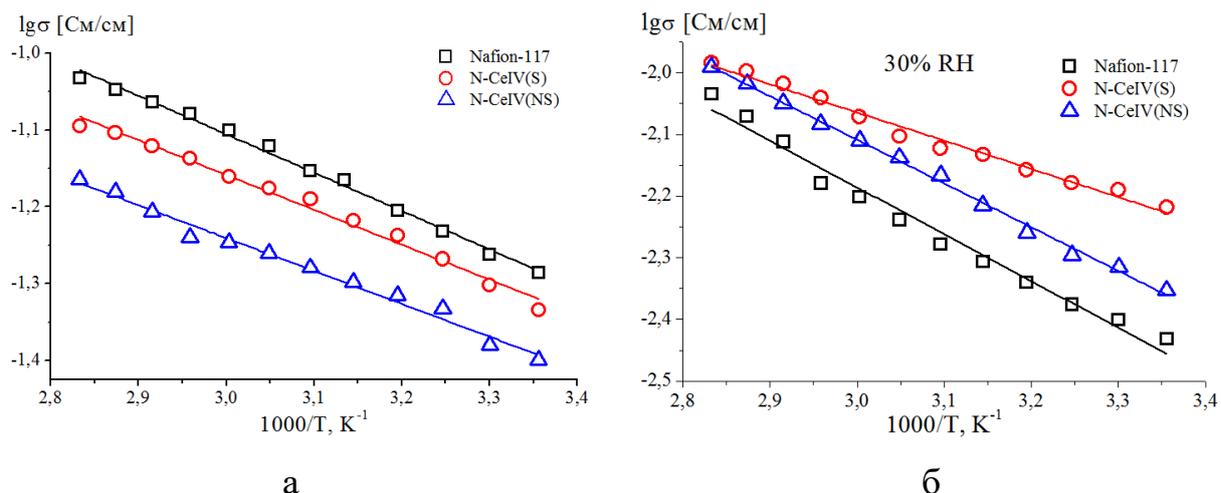


Рисунок 30. Проводимость полученных образцов в контакте с водой (а) и при 30%-ной относительной влажности (б)

При 30% влажности проводимость всех образцов почти на порядок величины ниже проводимости мембранных материалов, находящихся в контакте с водой, что обусловлено частичной дегидратацией образцов (таблица 10). Однако у композиционных мембранных материалов, содержащих поверхностно модифицированный оксид церия, это падение выражено в меньшей степени. Более того, образцы N-CeIV(S), N-CeIV(NS) и N-CeIV_1P обладают большей проводимостью по сравнению с немодифицированной мембраной Nafion-117. Стоит отметить, что эта ситуация является типичной для гибридных мембран [146].

Величины проницаемости водорода полученных образцов при 30%- и 100% ной влажности приведены в таблице 11. При 100%-ной относительной влажности проницаемость водорода для большинства гибридных мембран выше, чем в чистом Nafion-117, за исключением некоторых образцов серии CeIII, в случае которых значительные количества содержащегося в приповерхностных слоях оксида церия, а также меньшее влагосодержание этих материалов препятствуют диффузии водорода по внутрипоровому раствору. В то же время, при понижении влажности, напротив, значения проницаемости по водороду для многих гибридных мембранных материалов заметно ниже, чем для исходной мембраны. Причиной этого является то, что вследствие понижения влагосодержания вклад

дебаевского слоя, из которого неполярные молекулы газов вытесняются, становится более значимым.

Таблица 11. Проницаемость водорода при 30%- и 100%-ной влажности полученных композиционных мембранных материалов

Образец	Проницаемость водорода, $\pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см ² /с	
	100% RH	30% RH
Nafion-117	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
N-CeIII	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
N-CeIII_0,2P	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
N-CeIII_1P	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
N-CeIII_0,2S	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
N-CeIII_1S	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
N-CeIV	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
N-CeIV_0,2P	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
N-CeIV_1P	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
N-CeIV_0,2S	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$
N-CeIV_1S	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$
N-CeIV(S)	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
N-CeIV(NS)	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$

После внедрения оксида церия механические свойства гибридных мембранных материалов немного изменились. Модуль Юнга исходной мембраны Nafion-117 равен 257 ± 4 МПа. Для гибридных мембран с CeO₂ он несколько возрастает до 260–275 МПа. Включение церия, по-видимому, незначительно увеличивает предел прочности при растяжении с $33,5 \pm 0,4$ МПа до 34–37 МПа (для гибридных мембран). При этом максимальная деформация большинства мембранных материалов несколько снизилась по сравнению с исходной Nafion-117 ($309 \pm 3\%$). Однако её величина не опускалась ниже 270 %, а для композиционной мембраны N-CeIV(NS) даже возросла до 312 %. Можно предположить, что небольшое увеличение модуля Юнга и предела прочности при растяжении обусловлено незначительным сшиванием мембранных материалов при введении допанта, тогда как его максимальная деформация также закономерно снижается. Аналогичные изменения механических свойств мы наблюдали при введении поли(3,4-этилендиокситиофена) в мембраны Nafion. Можно предположить, что эти изменения, по крайней мере, не приведут к ухудшению механической стабильности мембранных материалов в МЭБ.

Как известно, при работе низкотемпературных топливных элементов значительные проблемы возникают с увлажнением мембраны, особенно в

анодной части, откуда вода частично электроосмотически уносится с протонами на катод. Поэтому представляло интерес исследование работы мембранных материалов в топливных элементах при несколько пониженном увлажнении. Для измерений были приготовлены мембранно-электродные блоки (МЭБ) с пленками Nafion-117 и N-CeIV(S), поляризационные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для которых при 25 и 60°C представлены на рисунке 31. Наклон поляризационных кривых МЭБ на основе пленки N-CeIV(S) снижен в среднем диапазоне тока по сравнению с МЭБ с пленкой Nafion-117, что указывает на уменьшение внутреннего сопротивления МЭБ. Что немаловажно, существенно возрастают и максимальные значения мощности ТЭ, которые для исследуемых образцов МЭБ с Nafion-117 и N-CeIV(S) составили 233 и 276 мВт/см² и 287 и 433 мВт/см² при 25 и 60°C соответственно. Следует отметить также и увеличение плотности тока при напряжении 0.4 В, которое соответствует доминированию влияния омических и транспортных ограничений. Для МЭБ на основе мембран Nafion-117 и модифицированной мембраны его значения составили 582 и 689 мА/см² и 714 и 1080 мА/см² при 25 и 60°C соответственно.

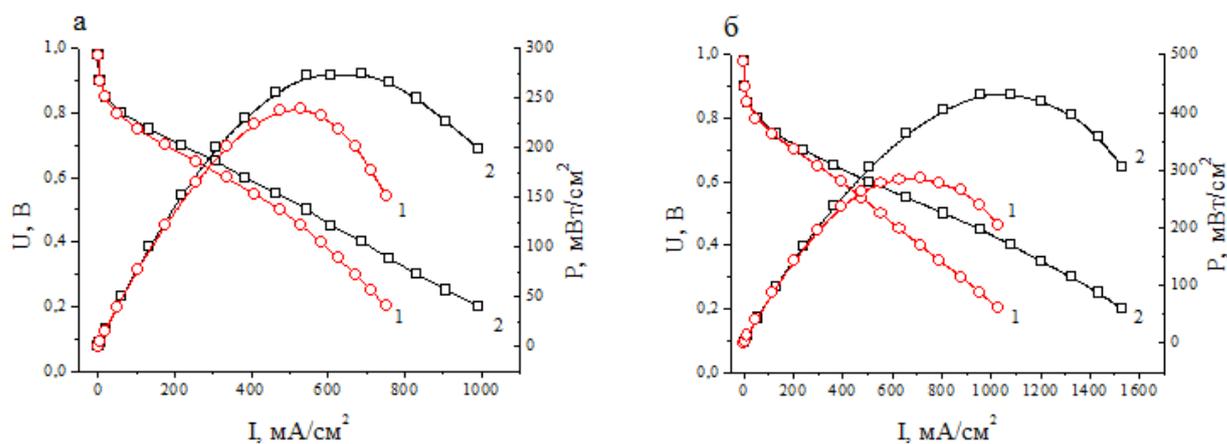


Рисунок 31. Поляризационные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для МЭБ с Nafion-117 (1) и композиционной мембраной N-CeIV(S) (2) при 25 °С, 100% RH (а) и 60°C, 70% RH (б).

Для оценки интенсивности пероксидной деградации мембран исходный Nafion-117 и композиционную мембрану N-CeIV(S) обработали раствором реактива Фентона (20 ppm Fe(II) в 30% H₂O₂) (ускоренный тест на деградацию *ex situ*). Скорость эмиссии фторида (отношение массы высвободившихся фторид-

ионов к начальной массе мембранного материала) для образца CeIV(S) оказалась примерно в 4 раза ниже, чем для Nafion-117 (0,42 и 1,81 мг/г соответственно).

3.2.1.3. Мембранные материалы на основе Nafion-117 и PEDOT

Изучение процесса полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) в матрице мембран Nafion представляет интерес, в первую очередь, с точки зрения оптимизации условий синтеза PEDOT в ионообменных мембранах, в т.ч. для определения времени достижения необходимой концентрации и степени окисления PEDOT. Для изучения процессов полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) в мембране Nafion были записаны электронные спектры поглощения (рисунок 32). Растворение EDOT в 0,1 М соляной кислоте достаточно длительный процесс (например, для приготовления 0,01 М раствора EDOT необходимо около 2 ч). В течение этого времени, как и при дальнейшем выдерживании мембраны в растворе мономера, возможно частичное окисление EDOT кислородом воздуха и его полимеризация. Действительно, при сравнении УФ-Вид спектров 0,002 М раствора 3,4-этилендиокситиофена и выдержанной в нем в течение 2 ч мембраны Nafion-117 (рисунок 32 а) можно отметить увеличение интенсивности полос при 371, 428 и 479 нм, что по данным [147] соответствует образованию олигомерных форм PEDOT, а также полос, характерных для π - π^* переходов в его нейтральной (620 нм) и полярной (885 нм) формах [148, 149, 150]. Полосу с максимумом при 712 нм можно отнести к электронным переходам в молекулах поли(3,4-этилендиокситиофена), представляющих смешанную (нейтрально-полярную) форму. По мнению авторов [151], такой вид электронных спектров поглощения PEDOT (отличный от наиболее часто встречающихся в литературе полос при 600 и 900 нм) может быть также обусловлен гетерогенным строением нейтральной формы восстановленного полимера – наличием в молекуле как линейных, так и спиральных фрагментов.

При помещении мембраны, предварительно выдержанной в 0,002 М растворе EDOT, в раствор персульфата аммония, в области 400-500 нм, соответствующей электронным переходам в олигомерных формах PEDOT, наблюдается изменение интенсивности полос при 430 и 478 нм (рисунок 32 а).

Причем максимум последней постепенно, с течением времени нахождения образца в растворе персульфата аммония, смещается в длинноволновую область, что может свидетельствовать об увеличении длины сопряженной цепи [152, 153]. Данный процесс также сопровождается ростом интенсивностей других полос с максимумами в длинноволновой области. Схожая картина наблюдается и в случае мембраны Nafion-117, предварительно выдержанной в более концентрированном (0,01 М) растворе мономера (рисунок 32 б). Однако в этом случае количество полос в электронных спектрах поглощения оказалось несколько меньше. Так, наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 427 нм (олигомерная форма PEDOT) и рост полос при 505, 587 и 710 нм, последние две из которых соответствуют нейтральной (восстановленной) форме PEDOT. Можно отметить, отсутствие полосы в области 900 нм, соответствующей полярной форме поли(3,4-этилендиокситиофена).

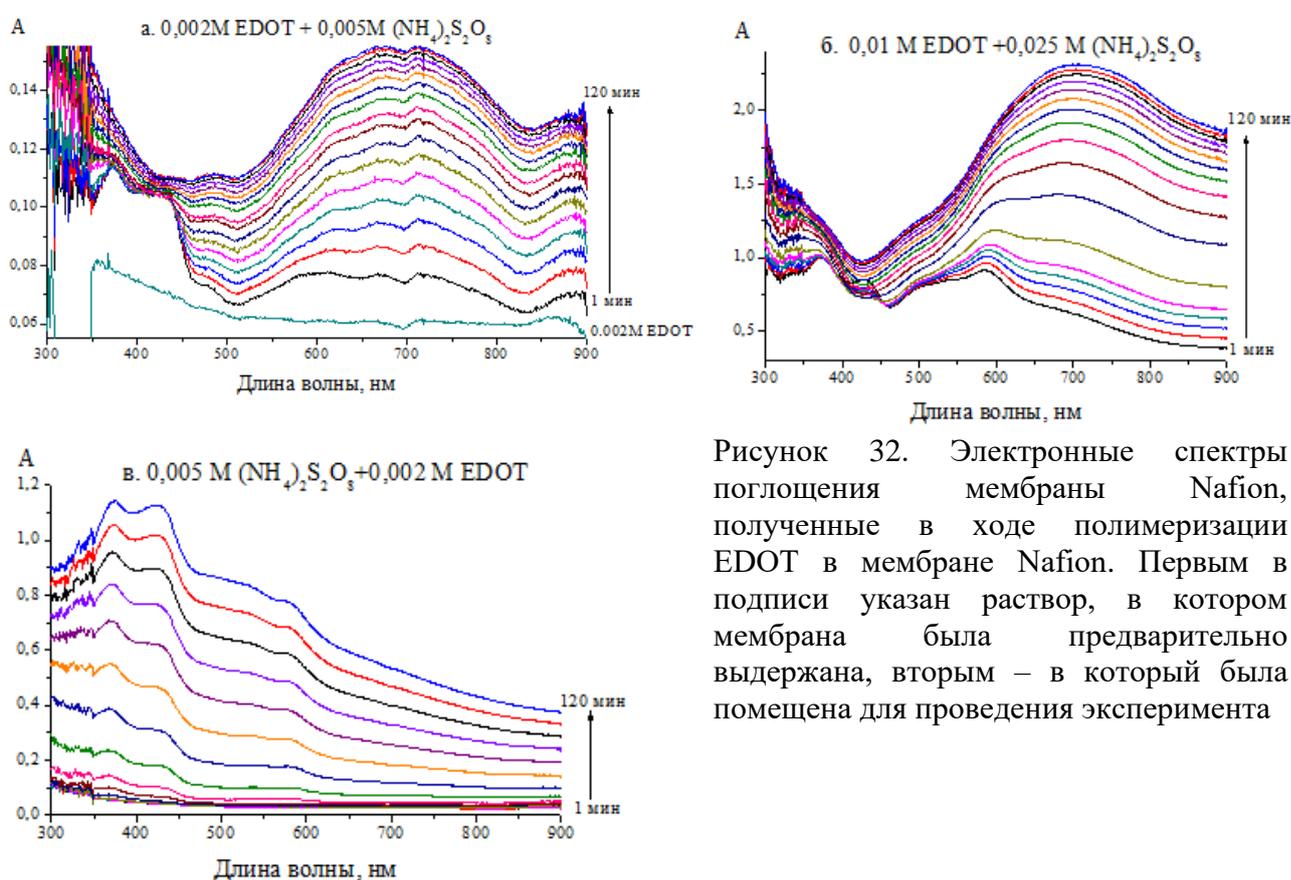


Рисунок 32. Электронные спектры поглощения мембраны Nafion, полученные в ходе полимеризации EDOT в мембране Nafion. Первым в подписи указан раствор, в котором мембрана была предварительно выдержана, вторым – в который была помещена для проведения эксперимента

В ходе синтеза PEDOT в мембранах Nafion, предварительно выдержанных в растворе мономера, окраска мембраны во всех случаях (вне зависимости от используемых концентраций мономера и окислителя) сразу изменяется с

бесцветной на темно-синюю, более характерную для нейтральной формы поли(3,4-этилендиокситиофена). После кондиционирования мембранных материалов в их электронных спектрах поглощения также наблюдается только полоса, соответствующая нейтральной форме PEDOT (рисунок 33 а). При этом интенсивности этой полосы для мембран, выдержанных в 0,002 и 0,01 М растворах, различаются почти в 10 раз, в то время как влияние концентрации окислителя на их интенсивность практически не выражено, что может быть обусловлено «доокислением» полученного PEDOT кислородом воздуха в ходе кондиционирования.

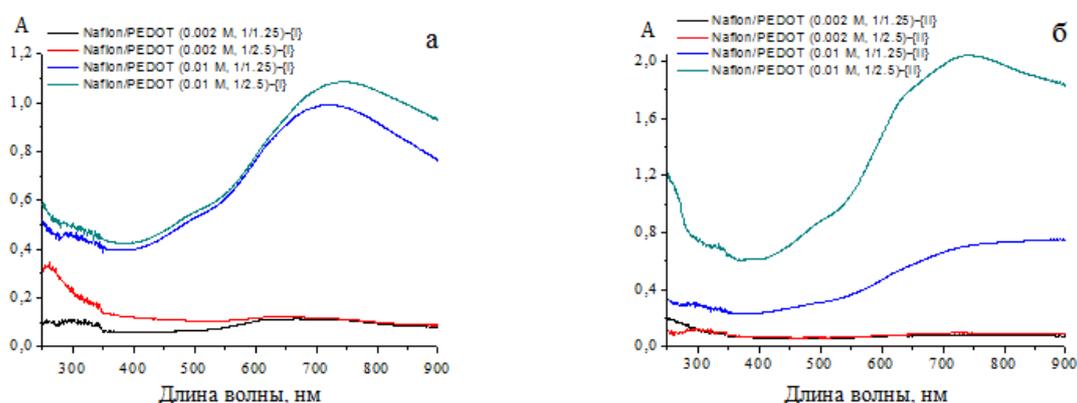


Рисунок 33. Электронные спектры поглощения композиционных мембранных материалов Nafion/PEDOT серии I (а) и II (б) после кондиционирования.

Электронные спектры, полученные в ходе синтеза PEDOT в мембранах Nafion-117, предварительно выдержанных в растворе окислителя, значительно отличаются от описанных выше (рисунок 32 в). В связи с тем, что катионообменная мембрана в существенно бóльшей степени сорбирует катионы, чем анионы, концентрация анионов $S_2O_8^{2-}$ в ней гораздо меньше, и процесс полимеризации начинается не сразу. Видимо, сначала происходит формирование отдельных окисленных молекул 3,4-этилендиокситиофена, что обуславливает наличие достаточно длительного индукционного периода (около 40 мин), после которого начинает возрастать интенсивность полос с максимумами при 370 и 430 нм, соответствующих олигомерам PEDOT (рисунок 32 в). Одновременно с этим появляется полоса при 590 нм, характерная для π - π^* перехода в нейтральном PEDOT, интенсивность которой в ходе дальнейшей регистрации спектров увеличивается незначительно. Это может приводить к более равномерному

распределению PEDOT по объему мембраны. При этом мембрана окрашивается в светло-коричневый цвет. Это может свидетельствовать о том, что доминирующим процессом является вхождение в мембрану дополнительных количеств мономера. Только после кондиционирования мембраны приобретают характерный для окисленной проводящей формы цвет. При этом их электронные спектры поглощения представлены широкой размытой полосой в области 500-900 нм без ярко-выраженного максимума (рисунок 33 б). Исключение составляет мембрана Nafion/PEDOT(0,01 М, 1/2.5)-{II}, последовательно выдержанная в 0,025 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 0,01 М растворе EDOT, для которой наблюдается слабовыраженный максимум в области 740 нм, соответствующий нейтральной форме полимера [154] (рисунок 33 б). Кроме того, наибольшая интенсивность спектра для этой мембраны соответствует наибольшему содержанию в ней PEDOT, величина которого, определенная по увеличению массы модифицированной мембраны составляет 7%. Наиболее вероятно, в ходе кондиционирования также происходит доокисление кислородом воздуха сорбированных мембраной молекул 3,4-этилендиокситиофена, что в конечном итоге может приводить к большему содержанию окисленных высокопроводящих форм PEDOT в полученных образцах, о чем свидетельствует достаточно интенсивное поглощение в области 900 нм. На основании полученных данных можно заключить, что мембраны, предварительно выдержанные в растворе окислителя, должны характеризоваться более высокими значениями проводимости.

В ИК-спектрах мембраны Nafion-117, предварительно выдержанной в 0,1 М растворе EDOT и обработанной 0,25 М раствором персульфата аммония, уже после 1 мин взаимодействия появляется ряд полос, соответствующих валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ тиофенового кольца (1450 и 1430 см^{-1}), связи $\text{C}-\text{C}$ тиофенового кольца (1370 см^{-1}) связи $\text{C}-\text{O}$ в $-\text{COROC}-$ группе (1070 см^{-1}) (рисунок 34) [155]. По данным [156] это свидетельствует об образовании нейтральной формы PEDOT, что согласуется с данными УФ-Вид спектроскопии. Интенсивность деформационных колебаний воды (1640 см^{-1}) несколько

уменьшается, что может свидетельствовать об уменьшении влагосодержания мембраны Nafion при полимеризации в ней PEDOT. Кроме того, при этом можно отметить появление и исчезновение после кондиционирования слабой полосы при 1710 см^{-1} , которую можно отнести к деформационным колебаниям ионов H_3O^+ с низкой степенью гидратации [157]. Можно предположить, что это обусловлено тем, что при формировании PEDOT расширение пор протекает постепенно и не все протоны успевают заместиться на ионы аммония. При дальнейшем выдерживании мембраны в растворе окислителя наблюдается постепенное уширение и слияние полос, соответствующих PEDOT в области $1500\text{-}1400\text{ см}^{-1}$, что, видимо, соответствует формированию его окисленной проводящей формы. Этот процесс завершается после кондиционирования полученных композиционных мембран. Согласно [158], это соответствует наличию в молекуле PEDOT как бензоидной, так и хиноидной структур, что наряду с данными оптической спектроскопии свидетельствует о гетерогенном строении получаемого поли(3,4-этилендиокситиофена). Можно полагать, что хиноидные фрагменты могут благоприятствовать преимущественному образованию в молекуле линейных, а бензоидные – спиральных структур.

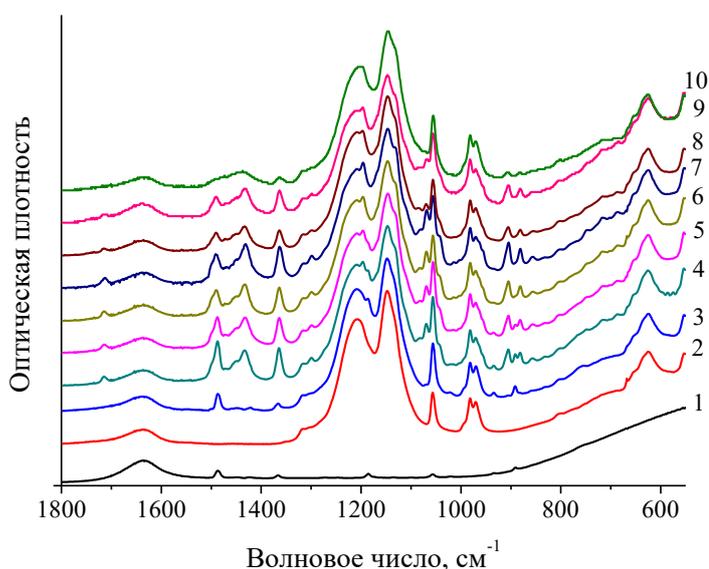


Рисунок 34. ИК-спектры в области $1800\text{-}550\text{ см}^{-1}$ 0.1 М раствора EDOT (1), мембраны Nafion-117 (2), мембраны Nafion-117, предварительно выдержанной в 0,1 М растворе EDOT в течение 120 мин (3), полученные в ходе полимеризации EDOT в мембране Nafion-117 (полимеризацию проводили в 0,25 М персульфате аммония) в течение: 1 мин (4), 5 мин (5), 10 мин (6), 20 мин (7), 40 мин (8), 120 мин (9); полученной мембраны Nafion/PEDOT(0.1 М, 1/2.5)-{I} после кондиционирования (10).

Механические свойства мембран несколько улучшаются за счет модификации PEDOT. С введением PEDOT модуль Юнга увеличивается с 256 ± 4 МПа для исходной мембраны Nafion до 280 ± 6 и 272 ± 5 МПа для мембран с наибольшим количеством PEDOT, модифицированных методами I и II соответственно. Прочность на растяжение увеличивается с $33,3 \pm 0,1$ МПа до $35,1 \pm 0,1$ и $37,2 \pm 0,1$ МПа соответственно. В связи с этим удлинение при разрыве закономерно снижается с $306 \pm 2\%$ до 296 ± 2 и $273 \pm 2\%$ для мембранных материалов Nafion/PEDOT(0.01 M, 1/2.5)-{I} и Nafion/PEDOT(0.01 M, 1/2.5)-{II} соответственно. Модификация Nafion PEDOT приводит к разрыву водородных связей между SO_3 -группами и молекулами воды и образованию новых между PEDOT и Nafion. Это приводит к увеличению жесткости получаемых композитов. Кроме того, введение PEDOT приводит к некоторому снижению водопоглощения мембраны, поэтому наблюдаемые тенденции эластичности выборок кажутся вполне резонными.

Можно отметить некоторую корреляцию между количеством внедренного в мембраны Nafion-117 поли(3,4-этилендиокситиофена) и их влагосодержанием (таблица 12). Для модифицированных мембран обеих серий последнее уменьшается с увеличением концентрации мономера и окислителя, а, следовательно, и содержания PEDOT в мембране. Падение влагосодержания полученных композиционных мембран происходит в результате вытеснения части воды из порового пространства мембраны при введении поли(3,4-этилендиокситиофена). При этом дальнейшее увеличение размера пор с ростом содержания полимера затрудняется вследствие роста упругих сил за счет деформации стенок пор, что и приводит к понижению влагосодержания [159]. Кроме того, дополнительное ограничение объема пор может быть связано с формированием водородных связей между атомами серы PEDOT и протонами SO_3H -групп мембраны Nafion-117. Другим следствием этого является блокировка части гидрофильных центров мембраны, приводящая к уменьшению ИОЕ мембран при введении PEDOT (таблица 12).

При модификации мембран Nafion, как предварительно выдержанных в растворе мономера (серия I), так и в растворе окислителя (серия II) наблюдается небольшое увеличение коэффициентов взаимной диффузии катионов натрия и водорода (таблица 12), которая лимитируется переносом менее подвижного из этой пары катионов. Судя по величинам ионной проводимости (рисунок 35), можно полагать, что это – ионы натрия. Одновременно понижается диффузионная проницаемость раствора HCl через мембраны, которая лимитируется переносом анионов, концентрация которых в катионообменной мембране существенно ниже, чем катионов. При этом диффузионная проницаемость раствора NaCl практически не изменяется по сравнению с исходной мембраной. В целом, можно заключить, что модификация оказывает позитивное влияние на селективность ионного переноса в полученных композиционных мембранах. Можно полагать, что внедрение допанта не ограничивает перенос катионов, преимущественно локализованных вблизи отрицательно заряженных стенок пор мембран, а повышение размера соединяющих пор каналов несколько ускоряет их перенос. В то же время некоторое уменьшение подвижности анионов обусловлено вытеснением из центра пор части электронейтрального раствора, в котором локализована большая часть анионов [160].

Таблица 12. Содержание PEDOT (ω_{PEDOT} , ± 1 масс.%), влагосодержание ($\omega_{\text{H}_2\text{O}}$, ± 1 масс.%), ИОЕ, коэффициенты взаимной диффузии (D) и диффузионная проницаемость (P) ($\pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см²/с) для полученных мембранных материалов. N/P = Nafion/PEDOT

Образец	ω_{PEDOT}	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$	ИОЕ	D(HCl /NaCl)	P(NaCl /H ₂ O)	P(HCl / H ₂ O)
Nafion-117	-	21	0,70	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
N/P(0.002 M, 1/1.25)-{I}	$0,38 \pm 0,03$	20	0,67	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.002 M, 1/2.5)-{I}	$0,41 \pm 0,03$	20	0,68	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.01 M, 1/1.25)-{I}	$3,4 \pm 0,3$	19	0,64	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.01 M, 1/2.5)-{I}	$3,8 \pm 0,3$	19	0,64	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.002 M, 1/1.25)-{II}	$0,28 \pm 0,03$	20	0,68	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.002 M, 1/2.5)-{II}	$0,34 \pm 0,03$	20	0,67	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.01 M, 1/1.25)-{II}	$2,5 \pm 0,2$	19	0,65	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
N/P (0.01 M, 1/2.5)-{II}	$5,1 \pm 0,4$	17	0,62	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$

Полученные композиционные материалы характеризуются более высокими величинами протонной проводимости по сравнению с исходной мембраной (рисунок 35) при сохраняющихся почти неизменными величинах энергии активации. Причем проводимость мембран серии II несколько выше таковой мембран серии I, а проводимость мембран в пределах каждой серии растет с ростом концентрации PEDOT. Исключение составляет лишь мембрана Nafion/PEDOT(0.01 M, 1/2.5)-{II} с максимальным содержанием допанта. Данную закономерность можно объяснить в рамках модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны [161], в соответствии с которой при высоких концентрациях допанта упругие силы возрастают в связи с ростом объема пор. Поэтому осмотического давления оказывается недостаточно для их дальнейшего расширения. В связи с этим влагосодержание падает, что сопровождается созданием дополнительных препятствий процессам переноса. При изначальном насыщении мембран EDOT его гидрофобные молекулы могут встраиваться в стенки пор мембран, и их дальнейшая полимеризация протекает там же, в меньшей степени способствуя изменению геометрии пор и, таким образом, меньше влияет на величины проводимости. Проводимость для лучших образцов мембран, находящихся в контакте с водой, во всем интервале температур возрастает на 40%. Для мембран, находящихся в натриевой форме, величины проводимости оказываются более низкими. Это объясняется их более низким влагосодержанием. Интересно, что допирование PEDOT приводит к существенно меньшему воздействию на проводимость мембран в натриевой форме. Причем рост концентрации допанта в этом случае скорее приводит к понижению проводимости. Совокупность полученных данных, свидетельствует о том, что внедрение PEDOT приводит к заметному ускорению катионного переноса. В соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембран это определяется повышением размера каналов, соединяющих поры. Кроме того, не исключена вероятность дополнительного вклада, связанного с участием в транспорте протонов, поли(3,4-этилендиокситиофена) за счет наличия дополнительных электроотрицательных атомов кислорода и серы.

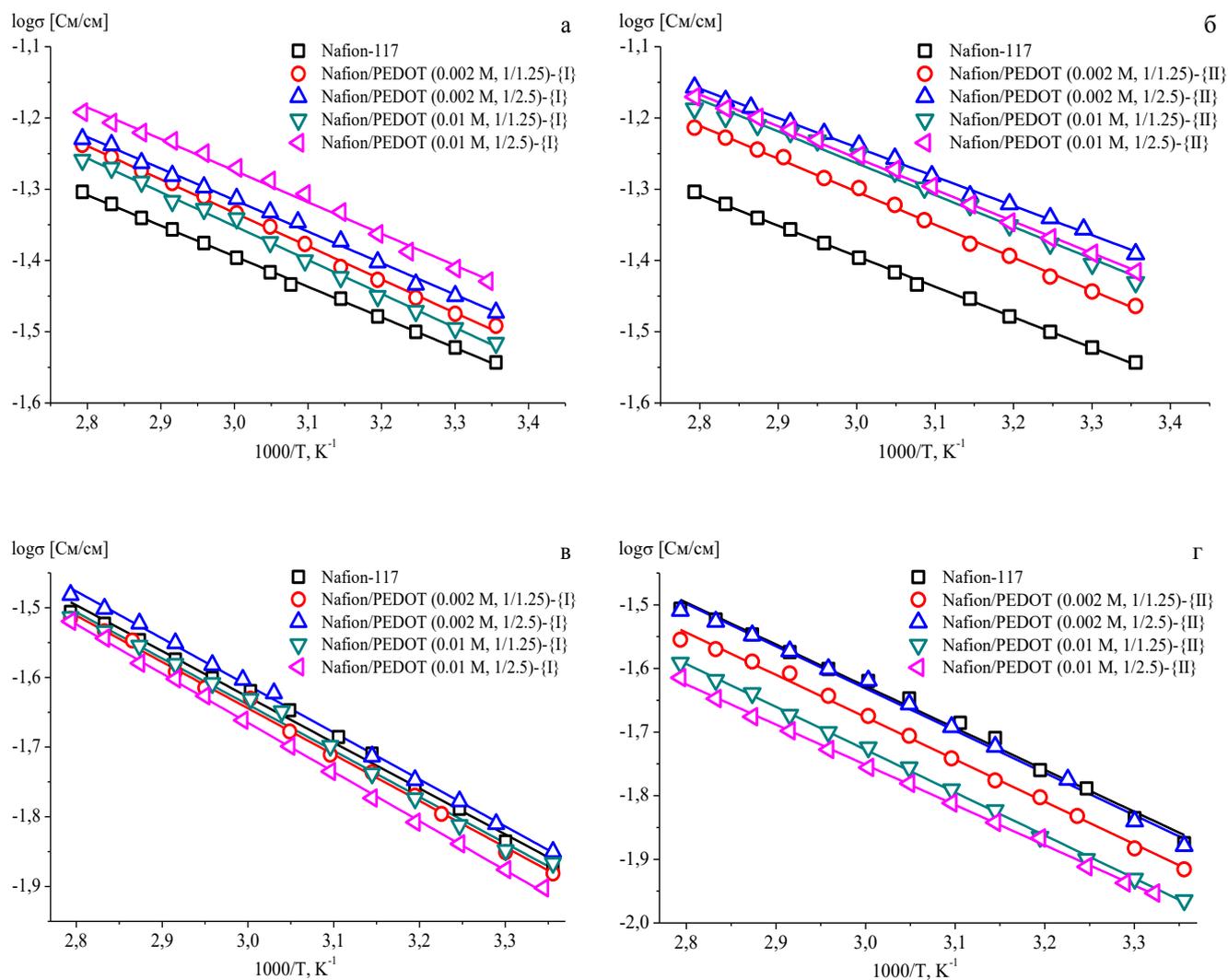


Рисунок 35. Температурные зависимости проводимости для композиционных мембран серии I (а, в) и II (б, г) в водородной (а, б) и натриевой формах (в, г)

Протонная проводимость композитных мембран уменьшается с уменьшением относительной влажности (RH) до 30% из-за уменьшения поглощения воды (рисунок 36). Даже в этом случае проводимость мембран, допированных PEDOT, полученных методом II, несколько выше, чем проводимость чистой мембраны Nafion. Наиболее вероятная причина этого – участие электроотрицательных атомов допанта в транспорте протонов. В то же время проводимость композитных мембран, полученных по методу I, меньше, чем у исходной мембраны Nafion, и ее снижение более значимо. Также можно отметить увеличение энергии активации проводимости при уменьшении относительной влажности (таблица 13), что связано с уменьшением водопоглощения и размеров каналов, соединяющих поры мембран. При

относительной влажности 30% для большинства композитных мембран энергия активации немного меньше, чем для исходной мембраны Nafion (таблица 13). Это согласуется с предположением об участии электроотрицательных атомов примеси в транспорте протонов. В то же время ионная проводимость при низких температурах ниже у мембран с высоким содержанием PEDOT. Этот эффект, скорее всего, связан с трудностью увеличения размера пор с увеличением содержания допанта. Согласно закону Гука, сила упругости, которая противодействует растяжению пор, увеличивается, и осмотическое давление оказывается недостаточным для поддержания высокого влагосодержания. Таким образом, в некоторых областях между стенкой поры и допантом возникают стерические препятствия, которые ограничивают быстрый перенос протонов.

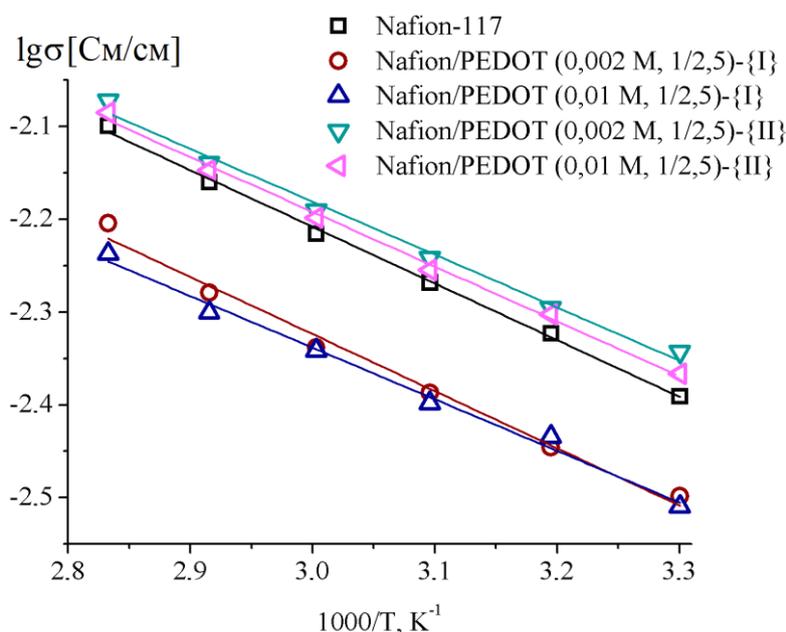


Рисунок 36. Температурные зависимости проводимости некоторых композиционных мембранных материалов в H⁺-форме при 30% относительной влажности

Таблица 13. Энергия активации проводимости (E_a) полученных образцов мембран на основе Nafion-117 и поли(3,4-этилендиокситиофена) при 30% и 100% относительной влажности в H⁺- и Na⁺-формах

Образец	E _a , кДж/моль H ⁺ -форма RH=30%	E _a , кДж/моль H ⁺ -форма RH=100%	E _a , кДж/моль Na ⁺ -форма RH=100%
Nafion-117	11,7±0,3	8,2±0,1	12,6±0,3
Nafion/PEDOT(0.002 М, 1/2.5)-{I}	11,7±0,6	8,5±0,2	12,9±0,2
Nafion/PEDOT(0.01 М, 1/2.5)-{I}	10,7±0,5	8,5±0,2	13,5±0,1
Nafion/PEDOT(0.002 М, 1/2.5)-{II}	10,9±0,5	7,9±0,1	12,7±0,3
Nafion/PEDOT(0.01 М, 1/2.5)-{II}	11,3±0,3	8,5±0,1	12,1±0,1

Понижение скорости переноса анионов коррелирует и с уменьшением проницаемости водорода в композиционных мембранах (таблица 14), что обусловлено вытеснением из центра пор части электронетрального раствора, в котором преимущественно растворяются нейтральные молекулы газов. Согласно механизму «растворение-диффузия», это приводит к понижению скорости переноса водорода.

Таблица 14. Проницаемость водорода при 30°C и относительной влажности 30%

Образец	$P(H_2)$, cm^2/c
Nafion-117	$1,47 \cdot 10^{-7}$
Nafion/PEDOT(0.002 M, 1/1.25)-{II}	$1,03 \cdot 10^{-7}$
Nafion/PEDOT(0.002 M, 1/2.5)-{II}	$9,16 \cdot 10^{-8}$
Nafion/PEDOT(0.01 M, 1/1.25)-{II}	$1,26 \cdot 10^{-7}$
Nafion/PEDOT(0.01 M, 1/2.5)-{II}	$1,28 \cdot 10^{-7}$

Совокупность полученных данных, включая заметное повышение протонной проводимости и рост селективности процессов переноса, выражающееся в уменьшении величин диффузионной и газопроницаемости определяет перспективность использования данных мембран в топливных элементах. На рисунке 37 представлены поляризационные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для МЭБ водородо-кислородного ТЭ с мембраной Nafion 117, соответствующие сборкам без и с предварительного горячего прессования газодиффузионного слоя (ГДС) с МЭБ ((1) и (2) соответственно). Можно отметить, что в случае сборки МЭБ с горячим прессованием мощностные и токовые характеристики ТЭ заметно превосходят параметры МЭБ, в которой контакт ГДС с активными слоями достигался путем сжатия. Прессование также приводит к уменьшению омического сопротивления и кроссовера водорода, что может объясняться некоторым снижением пористости мембраны. Причем величины плотности мощности и плотности тока как для прессованных, так и для непрессованных образцов близки к литературным данным для МЭБ водородо-кислородных ТЭ с мембраной Nafion 117 [162, 163]. В связи с тем, что плотность нанесения катализатора на эти мембраны немного различалась, приведены величины мощности к поверхности катодного катализатора, свойства которого являются определяющим фактором для

водородо-кислородных ТЭ в целом [164]. На основании этих результатов, испытания МЭБ с модифицированной мембраной также осуществлялись для образцов ГДС с МЭБ, подвергавшихся горячему прессованию.

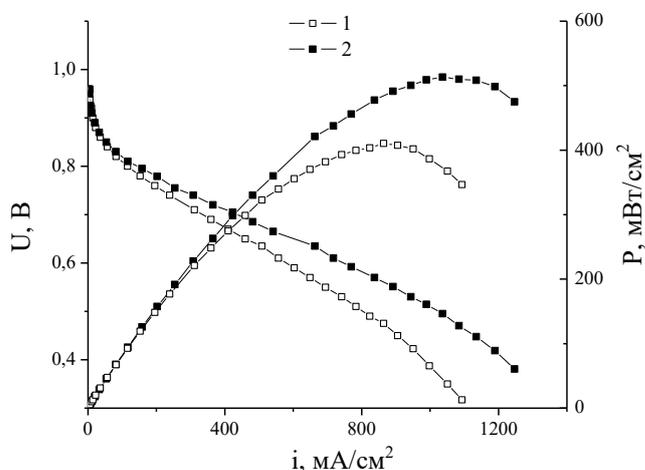


Рисунок 37. Поляризационные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для МЭБ H_2-O_2 ТЭ с мембраной Nafion 117. (1) – ГДС прижаты к МЭБ в ячейке ТЭ; (2) – ГДС предварительно спрессованы с МЭБ

Прессование позволяет повысить основные характеристики МЭБ на основе композиционной мембраны Nafion/PEDOT(0.002 M, 1/2.5)-{II} (рисунок 38). Его сопротивление ($190 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$) оказалось на 26% ниже, чем у исходной мембраны ($240 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$), а кроссовер ($0,20 \text{ мА}/\text{см}^2$) на 30% ниже ($0,26 \text{ мА}/\text{см}^2$). При этом следует заметить, что для прессованного МЭБ эти параметры в свою очередь были лучше на в 1,6 и 2,2 раза лучше, чем для непрессованного. В соответствии с улучшением транспортных параметров мембраны существенно возрастают максимальные значения мощности ТЭ, которые для исследуемых образцов МЭБ с Nafion-117 и модифицированной мембраной составили 510 и 810 мВт/см² соответственно. Отметим также и увеличение плотности тока из расчета на площадь поверхности платины при напряжении 0,4 В, которое соответствует доминированию влияния омических и транспортных ограничений. Для непрессованного и прессованного МЭБ на основе мембран Nafion-117 его значения составили 1095 и 1248 мА/см² соответственно, а для модифицированной мембраны повысились еще более, чем в полтора раза, достигая 2246 мА/см².

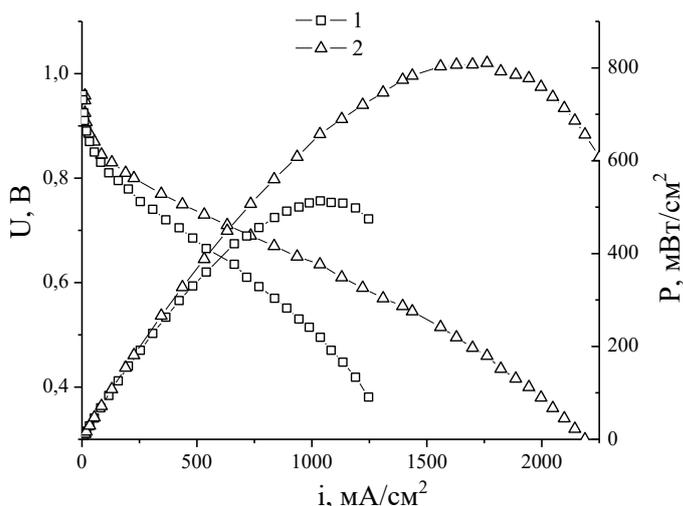


Рисунок 38. Поляризационные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для прессованных МЭБ H₂-O₂ ТЭ с мембраной Nafion 117 (1) и Nafion/PEDOT(0.002 М, 1/2.5)-{II} (2).

Полученные материалы Nafion/PEDOT были исследованы в составе мультисенсорной системы для прямой потенциометрии. Возможности получения высокоселективных материалов для ионометрии ограничены. Поэтому привлекательным является мультисенсорный подход, в котором невысокая селективность (перекрестная чувствительность) сенсоров, объединенных в массив, компенсируется применением многомерных математических методов обработки данных. Ранее были показаны перспективы использования перфторированных сульфокатионообменных мембран и гибридных материалов на их основе в составе перекрестно чувствительных сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД) [165]. Улучшение характеристик ПД-сенсоров может быть достигнуто повышением сорбции ионов аналитов как по ионообменному, так и по необменному механизмам, а также подавлением сорбции некоторых мешающих ионов. Допант и его концентрация выбираются с целью введения в мембрану дополнительных сорбционных центров для аналитов, а также повышения проницаемости мембран для аналитов вследствие совокупного действия электростатических, осмотических и упругих сил, обусловленного присутствием допанта. PEDOT имеет в своей структуре протоноакцепторные группы и фрагменты с π - π -сопряжением, поэтому был исследован в качестве допанта для определения лекарственных веществ с

ароматическими циклами (местные анестетики, сульфациламиды), в том числе имеющих протонодонорные группы.

Установлено, что для мембран Nafion с малой концентрацией PEDOT (Nafion/PEDOT (0,002M, 1/1,25)-{II} и Nafion/PEDOT (0,002M, 1/2,5)-{II}) – далее эти два образца объединены обозначением Nafion/PEDOT (0,002M)-{II}) и более высокой скоростью переноса противоионов, чем для исходного образца, наблюдается наилучшее соотношение чувствительности ПД-сенсоров к катионам местных анестетиков ($50,6 \pm 1,6$ и $40,6 \pm 1,1$ мВ/рС к катионам прокаина (ProH^+) и лидокаина (LidH^+), соответственно) и мешающим ионам гидроксония ($9,7 \pm 0,7$ и $12,9 \pm 0,5$ мВ/рС в растворах прокаина и лидокаина, соответственно) в диапазоне концентраций 10^{-4} - 10^{-2} М при pH 2,05-5,75. По-видимому, объемные органические катионы с гидрофобными фрагментами в структуре, располагаясь, как вблизи отрицательно заряженных фиксированных сульфогрупп мембраны, так и в центре пор, вытесняют из них электронейтральный раствор и исключают часть протонов из ионного обмена. Изменение объема внутрипорового пространства в результате модификации мембран обуславливает более существенное изменение чувствительности ПД-сенсоров к катионам бупивакаина (BupH^+) (в 2,5 раза), имеющим наибольший размер, степень гидрофобности и труднодоступную для взаимодействия аминогруппу в пиперидиновом цикле, и ионам гидроксония (от $2,45 \pm 0,08$ до $18,52 \pm 0,09$ мВ/рС), совместно присутствующим в растворах. Это позволило использовать исходный образец и мембрану Nafion/PEDOT (0,002M, 1/1,25)-{II} в составе мультисенсорных систем для анализа многокомпонентных препаратов.

Мембраны Nafion-117 обеспечивают высокую чувствительность ПД-сенсоров к ионам K^+ и Na^+ в растворах сульфаниламидов в диапазоне концентраций 10^{-4} - 10^{-2} М при pH 5,39-11,67 (рисунок 39). При использовании композиционных мембран Nafion/PEDOT (0,002M)-{II} чувствительность ПД-сенсоров к катионам K^+ и Na^+ в исследуемых растворах снижается до ($23,6 \pm 0,6$)-($27,4 \pm 0,7$) мВ/рС (Рисунок 39 а, б) и $21,6 \pm 1,7$ мВ/рС (рисунок 39 в), а к анионам сульфаниламида (SA^-) и сульфациламида (SAA^-) возрастает до $11,4 \pm 0,9$ мВ/рС

(рисунок 39 а) и (19 ± 3) - (25.4 ± 0.6) мВ/рС (рисунок 39 б, в), соответственно. Вероятно, при малой концентрации PEDOT необменная сорбция сульфаниламидов облегчается, а доступность сульфогрупп мембраны для катионов снижается. Это обусловлено повышением диффузионной проницаемости образцов и появлением дополнительных центров связывания сульфаниламидов в виде протоноакцепторных атомов серы (взаимодействие с сульфониамидной группой) и π -сопряженной системы (взаимодействие с бензольным кольцом) допанта.

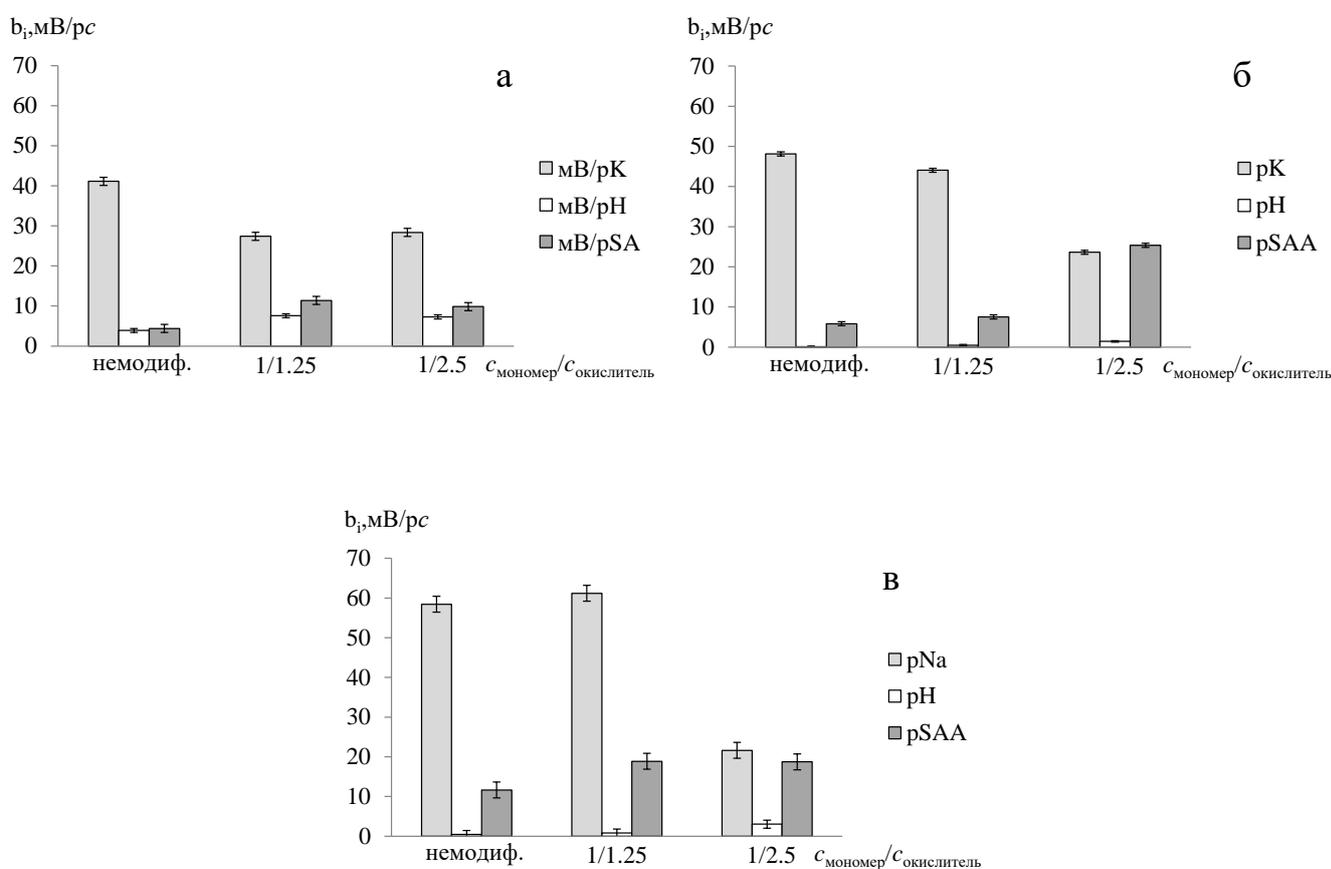


Рисунок 39. Коэффициенты чувствительности (b_i , мВ/рС) ПД-сенсоров на основе мембран Nafion/PEDOT(0.002 M)-{II} к катионам и анионам в водных растворах SA+KOH (а), SAA+KOH (б) и SAA+NaOH (в)

Увеличение концентрации PEDOT в мембранах по-разному влияет на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров в зависимости от типа минерального иона, присутствующего в исследуемых растворах. В растворах обоих сульфаниламидов, содержащих KOH, наблюдается рост чувствительности

ПД-сенсоров к ионам K^+ и ее снижение к органическим анионам до значений, соизмеримых с погрешностями их оценки, при использовании образцов Nafion/PEDOT(0,01 M, 1/1,25)-{II} и Nafion/PEDOT(0,01 M, 1/2,5)-{II}. Тогда как присутствие в исследуемых растворах катионов другого сорта (Na^+) нежели исходная ионная форма мембран (K^+) способствует одновременному росту чувствительности ПД-сенсоров, как к катионам Na^+ , так и к анионам сульфетамида (до $42,8 \pm 1,2$ мВ/рс) для данных образцов. Это может быть обусловлено сопряженным переносом ионов Na^+ и анионов сульфетамида в мембрану за счет наличия водородных связей между их гидратными оболочками.

Массивы ПД-сенсоров с различным соотношением чувствительности к определяемым ионам использованы для определения действующих и вспомогательных компонентов в препаратах местных анестетиков и сульфетамида с погрешностью не выше 11% (таблицы 15 и 16). В отличие от известных потенциометрических и вольтамперометрических сенсоров для определения местных анестетиков и сульфетамида в фармацевтических препаратах предложенный способ не требует коррекции рН и специальной подготовки проб препарата и сенсоров к анализу, а также время жизни мембран предложенных сенсоров значительно выше.

Таблица 15. Результаты анализа растворов для инъекций “Новокаин” (ОАО “Дальхимфарм”) с помощью ПД-сенсора на основе мембраны Nafion/PEDOT (0.002M, 1/2.5)-{II} и “Маркаин® Спинал” (AstraZeneca AB) с помощью массива ПД-сенсоров на основе мембран Nafion-117 и Nafion/PEDOT (0.002M, 1/1.25)-{II} ($n = 5, P = 0.95$)

Препарат / действующее вещество ХНCl	“Новокаин” / ProHCl	“Маркаин® Спинал” / ВурHCl
рН (раствор препарата*)	$6,0 \pm 0,5$	$5,52 \pm 0,14$
$c(XH^+)$, М (раствор препарата)	$(1,46 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
$c(Na^+)$, М (раствор препарата)	-	$(2,91 \pm 0,09) \cdot 10^{-3}$
$c(XHCl)$, мг/мл (препарат)	$19,9 \pm 1,0$	$5,5 \pm 1,7$
$c(NaCl)$, мг/мл (препарат)	-	$8,5 \pm 0,5$
$s_r(XH^+)$, %	6	13
$s_r(Na^+)$, %	-	3
Относит. погр. (XHCl), %	0,4	11
Относит. погр. (NaCl), %	-	6

*для потенциометрического анализа растворы препарата разбавляли деионизованной водой в 50 раз

Таблица 16. Результаты анализа препаратов “Сульфацил натрия” (капли глазные) с помощью массива ПД-сенсоров на основе мембран Nafion-117 и Nafion/PEDOT (0,002 М, 1/2,5)-{II} ($n = 5, P = 0,95$)

Производитель	ООО “Гротекс”		ФГУП “Московский эндокринный завод”	
	Спектро-фотометрия	Массив ПД-сенсоров	Спектро-фотометрия	Массив ПД-сенсоров
pH (раствор препарата*)	-	6,89±0,04	-	6,88±0,04
$c(\text{SAA}^-)$, М (раствор препарата)	$(8,9\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(1,69\pm 0,12)\cdot 10^{-3}$	$(8,15\pm 0,08)\cdot 10^{-5}$	$(1,74\pm 0,06)\cdot 10^{-3}$
$c(\text{Na}^+)$, М (раствор препарата)	-	$(1,62\pm 0,11)\cdot 10^{-3}$	-	$(1,78\pm 0,05)\cdot 10^{-3}$
$s_r(\text{SAA}^-)$, %	9	5	3	3
$s_r(\text{Na}^+)$, %	-	4	-	2
$c(\text{сульфацетамид натрия})$, мг/мл	210±8	199±15	193±2	206±7
Относит, погр., %	5	0,5	4	3

*для потенциометрического анализа растворы препарата разбавляли деионизованной водой в 500 раз, для спектрофотометрического анализа – в 10 000 раз.

3.2.2. Композиционные гетерогенные мембранные материалы

3.2.2.1. Мембранные материалы на основе МФК или RALEX и оксида циркония с функционализированной поверхностью

На рентгенограммах полученных мембранных материалов на фоне гало в области 13-35° присутствуют также пики при 21,6 и 24,0°, соответствующие рефлексам (110) и (200) полиэтилена (рисунок 40 1,2) [166]. Как и в случае модифицированных оксидами циркония мембран МФ-4СК, полученные материалы на основе МФК рентгеноаморфны.

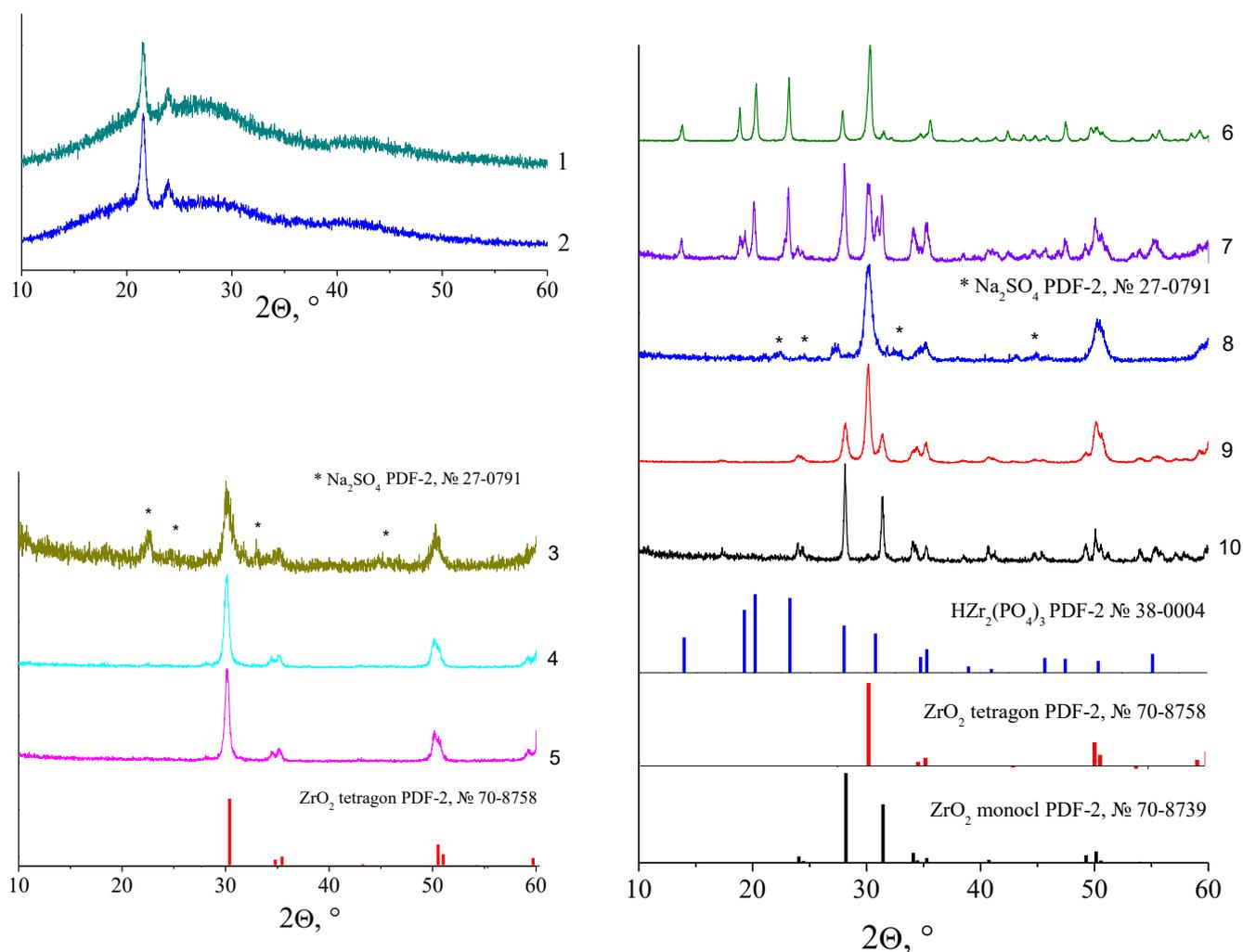


Рисунок 40. Рентгенограммы мембран МФК-Zr₁P (1) и МФК (2), а также остатков отожжённых при 800°C мембран: RALEX-Zr₁S (3), RALEX-Zr_{0,2}S (4) и RALEX-Zr (5), МФК-Zr₁P (6), МФК-Zr_{0,2}P (7), МФК-Zr₁S (8), МФК-Zr_{0,2}S (9), МФК-Zr (10)

На рентгенограммах остатков композиционных мембран на основе МФК, полученных после высокотемпературного отжига при 800°C, наблюдаются

рефлексы как моноклинной (PDF-2, № 70-8739), так и тетрагональной (PDF-2, №70-8758) модификаций ZrO_2 (рисунок 40 6-10). При этом в случае остатка мембраны МФК-Zr преобладает моноклинная фаза оксида циркония, а на рентгенограммах остатков мембранных материалов, содержащих модифицированные сульфо- и фосфорнокислотными группами оксиды циркония, оксид циркония представлен преимущественно рефлексами тетрагональной модификации ZrO_2 . Кроме того, для образцов, модифицированных фосфорнокислотными группами (рисунок 40 6, 7) присутствует также кислый фосфат циркония (PDF-2, № 38-0004). Рентгенограммы остатков композиционных мембран на основе RALEX представлены рефлексами тетрагональной модификации оксида циркония (рисунок 40 3-5),

Повышение симметрии диоксида циркония может быть связано с искажением поверхностных слоев оксида в результате введения $-SO_3H$ -групп. Увеличение доли высокосимметричной тетрагональной модификации в мембранах RALEX связано с более низким содержанием оксидов (таблица 17) и, следовательно, более высокой степенью сульфирования (более высокое отношение количества мембранных $-SO_3H$ -групп к оксиду циркония). Основная часть частиц диоксида циркония, первоначально образовавшаяся в порах ионообменной мембраны размером не более 5 нм, агломерируется и увеличивается в размерах за счет рекристаллизации при повышении температуры. Чем ниже содержание допанта, тем больше длина диффузионного пути от одной частицы диоксида циркония к другой. Кроме того, частицы диоксида циркония могут захватывать сульфатные группы со своей поверхности и SO_3H -группы мембраны. Такие большие анионы с симметрией, отличной от диоксида циркония, остаются на поверхности частиц, значительно ограничивая возможность их срастания. Мелкие частицы обычно более неупорядочены и, следовательно, образуют более симметричные фазы, Это подтверждается данными РФА (увеличение ширины линии дифрактограммы и уменьшение размера частиц) (рисунок 40).

Следует также отметить, что на рентгенограммах остатков образцов МФК-Zr_1S и RALEX-Zr_1S присутствуют также рефлексы сульфата натрия (PDF-2, № 27-0791) (рисунок 40 5, 8), наличие которого, видимо, обусловлено недостаточной степенью отмывки мембран от ионов натрия перед высокотемпературным отжигом.

По данным термогравиметрии (таблица 17) количество оксида циркония в полученных гибридных мембранах на основе МФК и RALEX достигает 15 и 10% соответственно, что значительно больше, чем в образцах на основе гомогенных мембран МФ-4СК (таблица 8). При этом тенденции в изменении содержания допанта такие же и обусловлены теми же причинами, что и в случае гомогенных мембран. В случае RALEX максимальное количество допанта содержится в мембранах с немодифицированным оксидом циркония, что коррелирует с данными электронной микроскопии. В случае МФК, для которой были получены образцы, модифицированные сульфо- и фосфорноокислотными группами, максимальное содержание допанта наблюдается в образцах МФК-Zr_0,2P и МФК-Zr_1P.

Таблица 17. Содержание допанта ($\omega(\text{ZrO}_2)$), влагосодержание ($\omega(\text{H}_2\text{O})$) и ионообменная ёмкость протонной формы композиционных мембран на основе мембранной фольги и RALEX

Образец	$\omega(\text{ZrO}_2), \pm 0,2\%$	$\omega(\text{H}_2\text{O}), \pm 2\%$	ИОЕ $\pm 0,05$, ммоль/г
МФК	-	46	1,3
МФК-Zr	15,2	28	0,8
МФК-Zr_0,2P	24,0	33	1,0
МФК-Zr_1P	24,2	37	1,0
МФК-Zr_0,2S	14,3	30	0,9
МФК-Zr_1S	1,1	43	1,2
RALEX	-	36	1,3
RALEX-Zr	9,7	28	1,0
RALEX-Zr_0,2S	6,2	29	1,1
RALEX-Zr_1S	1,4	33	1,3

Закономерности изменения влагосодержания, содержания допанта и ионообменной ёмкости у гетерогенных и гомогенных мембран схожи (таблицы 8 и 17). Однако в случае гетерогенных мембран падение влагосодержания и ИОЕ выражено в большей степени и обработка серной кислотой или дигидрофосфатом натрия не приводит к возвращению свойств к исходным значениям (таблица 17).

Скорее всего, это связано с большим содержанием допанта в гетерогенных мембранах.

Аналогично материалам на основе МФ-4СК, ИК-спектры полученных композиционных мембран, содержащих модифицированный сульфогруппами оксид циркония, практически идентичны ИК-спектру исходной мембраны за счет перекрытия полос, соответствующих сульфогруппам мембраны и сульфатированному диоксиду циркония. В ИК-спектре ZrO_2 , обработанного 0,2 М H_2SO_4 *ex situ* и отожженного при 800° С, присутствуют полосы около 1200 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи S-O (рисунок 41). Это указывает на наличие сульфогрупп на поверхности ZrO_2 , следовательно, обработка серной кислотой эффективна для получения сульфированного диоксида циркония. После отжига при 800°С в ИК-спектрах остатка мембран МФК-Zr и МФК-Zr_0,2S в области 1200 cm^{-1} эти полосы также присутствуют, Однако их интенсивность ниже для остатка мембраны МФК-Zr. Интенсивность полос колебаний сульфогрупп увеличивается после обработки мембраны МФК-Zr серной кислотой. Аналогичная ситуация и с композитными мембранами на основе RALEX. На основании этих данных можно сделать вывод, что основная часть сульфогрупп на поверхности диоксида циркония в мембранах на основе МФК и RALEX образуется после обработки серной кислотой.

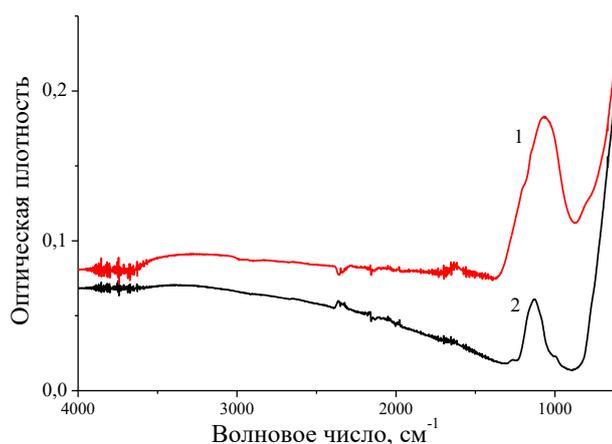


Рисунок 41. ИК-спектры отожженных при 800°С оксида циркония, обработанного 0,2 М серной кислотой *ex situ*, (1) и остатка композиционной мембраны МФК-Zr_0,2S (2)

На СЭМ-изображениях поперечных сечений композиционных мембран на основе МФК и RALEX видны полимерные матрицы с включениями частиц

допанта (рисунок 42). Крупные (5-20 мкм) частицы диоксида циркония локализуются в макропорах мембраны.

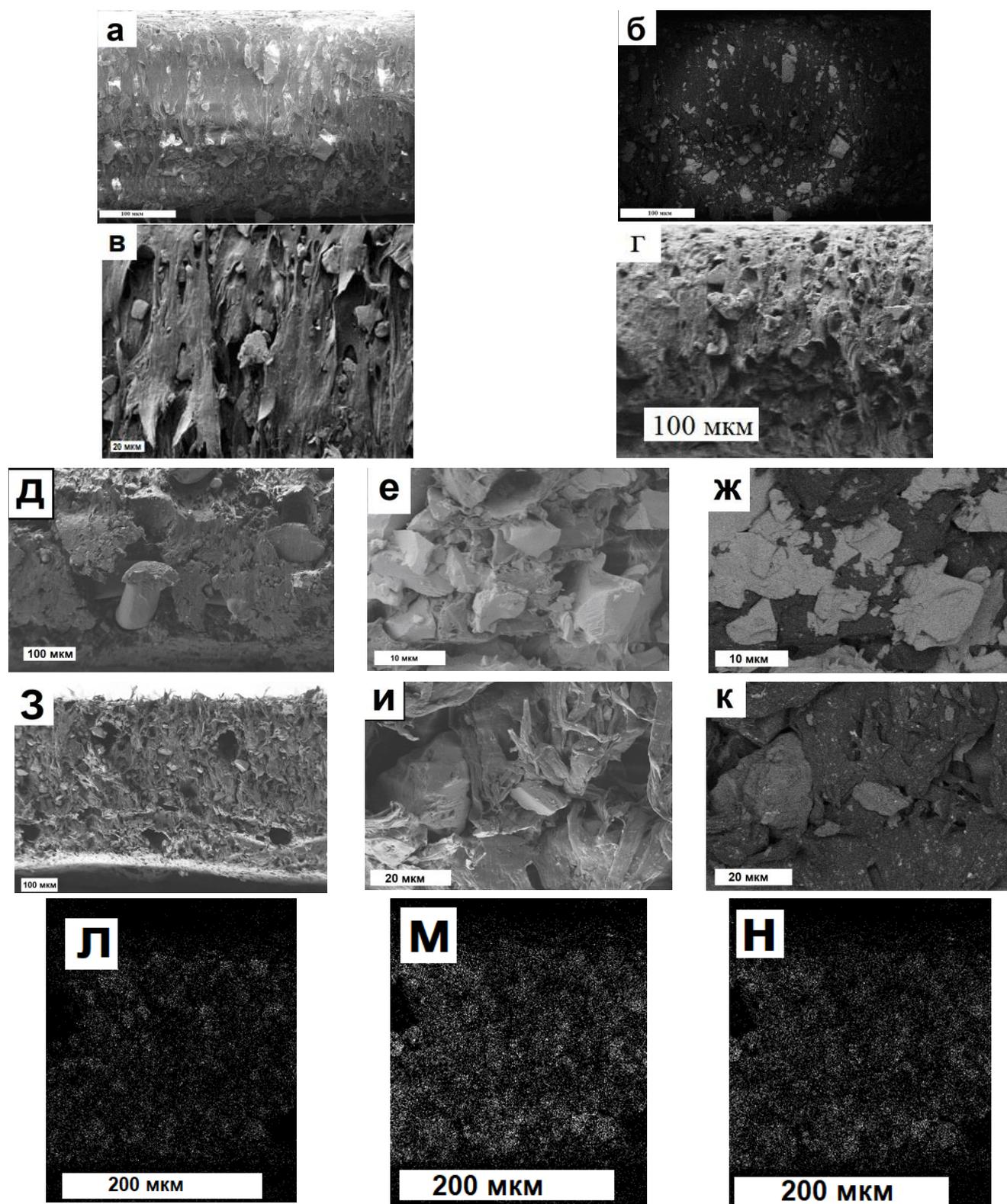


Рисунок 42. СЭМ-изображения среза мембран МФК-Zr (а, б), МФК-Zr_{0,2}S (в), МФК-Zr_{0,2}P (г), RALEX-Zr (д-ж), RALEX-Zr_{1S} (з-к) во вторичных (а, в-е, з, и) и отраженных (обратно-рассеянных) электронах (б, ж, к) и карты распределения элементов S (л), Zr (м), P (н) по толщине мембраны МФК-Zr_{0,2}P по данным рентгеноспектрального микроанализа

На микрофотографиях композитных мембран на основе RALEX видны армирующие нити или отверстия, образовавшиеся после их удаления (рисунок 42 д, з). Для образцов МФК-Zr_0,2P и МФК-Zr_1P на фотографиях видно, что распределение допанта по толщине равномерное (рисунок 42 л-н). Размер частиц диоксида циркония в композиционных мембранах на основе RALEX немного больше, чем в аналогичных материалах на основе мембранной фольги. Вероятно, это связано с более крупными макропорами, которые возникают из-за наличия армирующих волокон и, следовательно, приводят к менее плотной структуре. Можно отметить, что размер и количество частиц диоксида циркония значительно уменьшаются после обработки мембраны 1M серной кислотой (рисунок 42 в, з-к).

В то же время на СЭМ-микрофотографиях остатка после отжига мембран при 800° С наблюдается смесь как крупных (5-20 мкм), так и мелких (100-400 нм) агломератов частиц (рисунок 43). Последние в случае сульфированного оксида циркония образованы частицами почти сферической формы со средним диаметром 10-20 нм (рисунок 43 в). Эти частицы образуются за счет агломерации и рекристаллизации ZrO_2 , локализованного в нанопорах мембран. Согласно EDX-анализу и изображениям в отраженных электронах, состав крупных и мелких частиц в случае образцов, содержащих необработанный и обработанный серной кислотой оксид циркония, практически идентичен. На микрофотографиях остатков мембран МФК-Zr_0,2P (рисунок 43 г) и МФК-Zr_1P присутствуют мелкие частицы двух видов, существенно отличающихся по морфологии, одна из которых аналогична морфологии оксида циркония, полученного при сжигании мембраны МФК-Zr. На основании данных рентгенофазового анализа можно заключить, что мелкодисперсные частицы, покрывающие ZrO_2 , представляют собой фосфат циркония. Таким образом, при прокаливании этих образцов происходят процессы кристаллизации, сопровождающиеся фазовым распадом и поверхностные слои оксида циркония формируют мелкодисперсную фазу фосфата циркония, а внутренние части, срастаясь, формируют крупные кристаллы ZrO_2 .

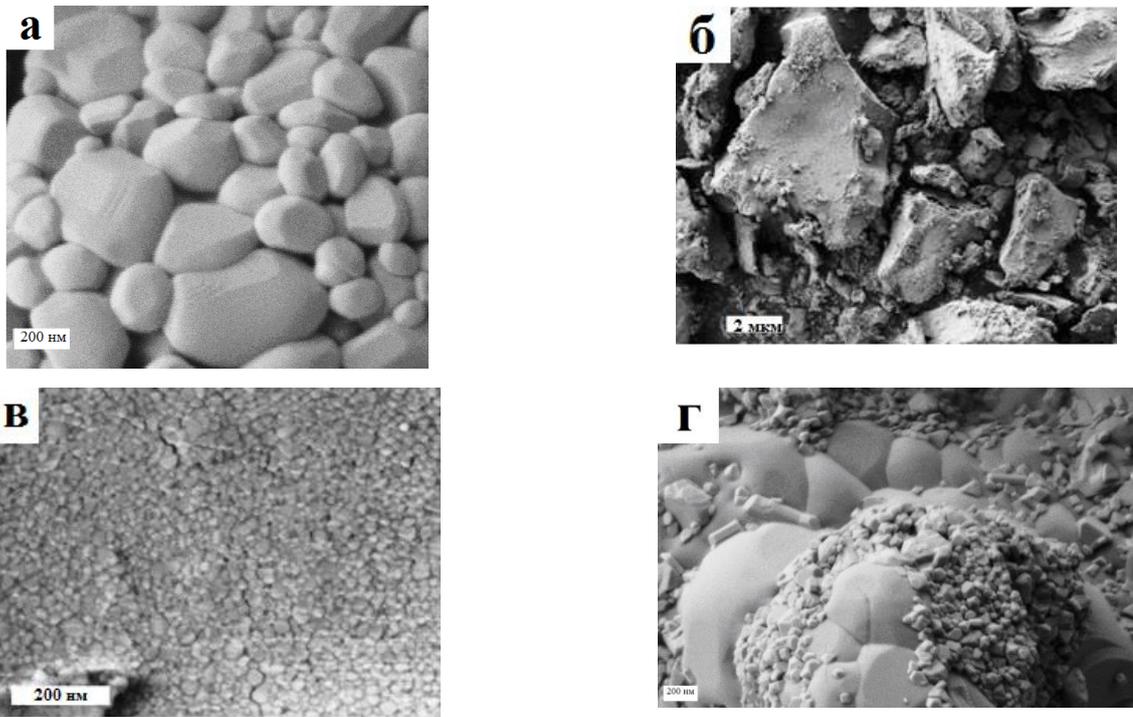


Рисунок 43. СЭМ-изображения остатков композиционных мембран МФК-Zr (а), МФК-Zr_0,2S (б, в), МФК-Zr_0,2P (г) после отжига при 800 °С на воздухе,

Сравнивая данные СЭМ и рентгеновской дифракции, можно сделать вывод, что в композитных мембранах образуются частицы диоксида циркония с бимодальным распределением размеров. Более крупные частицы локализованы на поверхности и в макропорах мембраны (рисунок 42), а более мелкие – в наноразмерных порах ионообменного материала (не видны на микрофотографиях СЭМ).

Протонная проводимость почти всех полученных композиционных мембранных материалов при контакте с водой меньше или практически равна проводимости исходных мембран во всем исследуемом температурном интервале (рисунок 44), что коррелирует с изменением влагосодержания мембран и концентрации носителей, которую можно оценить по ионообменной ёмкости. При этом в случае гибридных материалов на основе мембранной фольги уменьшение проводимости при введении немодифицированного оксида циркония значительно более выражено (падение почти на порядок). Проводимость образцов МФК-Zr_1S и RALEX-Zr_1S оказалась выше, чем для соответствующих исходных мембран (рисунок 44), что коррелирует с более высокими величинами коэффициентов взаимной диффузии для этих образцов (таблица 18). Скорее всего, это повышение обусловлено ростом размера связывающих поры каналов.

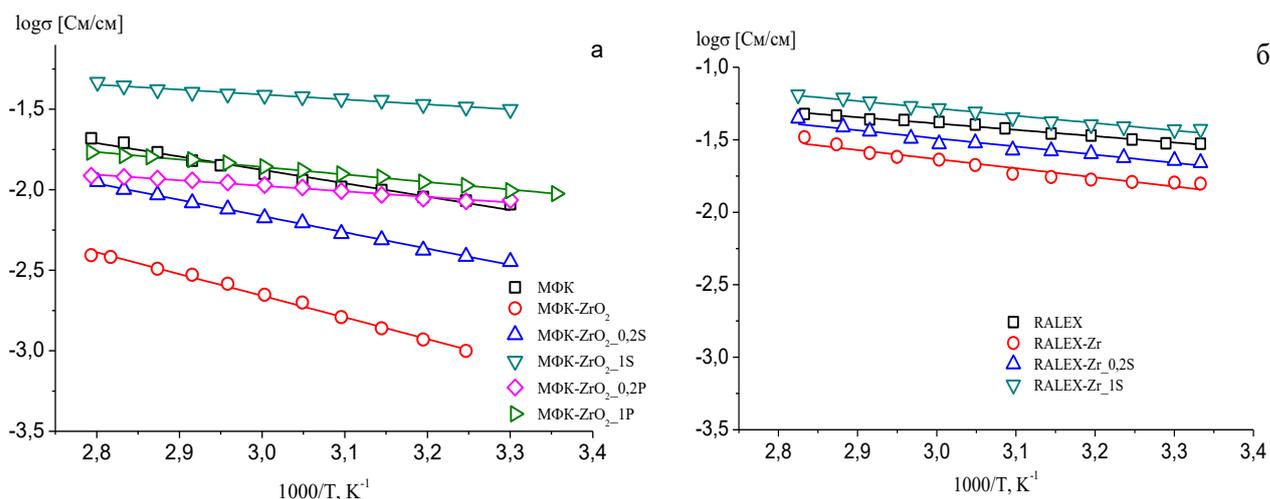


Рисунок 44. Зависимости проводимости от температуры для композиционных мембран на основе МФК (а) и RALEX (б) в контакте с водой

Величины диффузионной проницаемости и взаимной диффузии катионов водорода и натрия приведены в таблице 18. Для композиционных мембран МФК-Zr и RALEX-Zr можно отметить уменьшение величин коэффициентов взаимной диффузии и, соответственно, скорости транспорта катионов по сравнению с исходной мембраной. Данный эффект обусловлен меньшими величинами влагосодержания, ИОЕ и, соответственно, концентрации носителей и более выражен для гибридных мембран на основе мембранной фольги. После обработки образцов серной кислотой и дигидрофосфатом натрия величины коэффициентов взаимной диффузии $D(\text{HCl}/\text{NaCl})$ увеличиваются вместе с ростом ионообменной ёмкости и влагосодержания. При этом для образцов МФК-Zr_1S и RALEX-Zr_1S величины коэффициента взаимной диффузии даже превышают значения для немодифицированных мембран, что свидетельствует о повышении катионной подвижности и коррелирует с данными по ионной проводимости.

Скорость транспорта хлорид-ионов как в кислой, так и в нейтральной среде уменьшается почти для всех полученных композиционных мембран (таблица 18). Это связано с тем, что введенные частицы оксида циркония располагаются в порах и вытесняют из них в первую очередь электронейтральный раствор, понижая концентрацию анионов в мембране и замедляя их перенос. В случае модифицированного оксида циркония, на его поверхности за счёт диссоциации сульфогрупп и сорбции катионов из раствора образуется двойной электрический

слой, аналогичный расположенному у стенок пор и направленный навстречу ему. Это определяет дальнейшее понижение концентрации анионов и скорости их переноса в мембране в результате допирования сульфированным оксидом циркония (таблица 18). Напротив, перенос катионов осуществляется в дебаевском слое вдоль стенок пор и не уменьшается в результате допирования. Расширение каналов, лимитирующих катионный перенос в мембранах, происходит вместе с расширением пор, в которые внедряются наночастицы. В результате описанных процессов повышается и селективность ионного транспорта. Так, для мембран на основе МФК отмечено улучшение селективности более, чем в 2 раза (t_{-} уменьшаются от 0,048 для МФК до 0,024 для МФК-Zr_1S). Следует отметить, что существенный рост влагосодержания способствует повышению скорости переноса анионов в образцах МФК-Zr_1S и RALEX-Zr_1S, хотя это компенсируется ростом скорости катионного транспорта. В случае МФК-Zr_0,2 и МФК-Zr_1P в нейтральной среде практически не происходит изменений в селективности, а в кислой селективность повышается. Скорее всего, это связано с высоким содержанием допанта в этих образцах, занимающим большую часть электронейтрального раствора поры в кислой среде и, таким образом, ещё больше затрудняя перенос аниона по сравнению с немодифицированным оксидом. В то время как в нейтральной среде влагосодержание мембран меньше и больший размер частиц влияет на скорость анионного транспорта в меньшей степени.

Таблица 18. Диффузионная проницаемость (P , $\pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см²/с) и коэффициенты взаимной диффузии (D , $\pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см²/с) и числа переноса анионов (t_{-}) для композиционных мембранных материалов на основе МФК и RALEX

Образец	$P(\text{NaCl}/\text{вода})$	$P(\text{HCl}/\text{вода})$	$D(\text{HCl}/\text{NaCl})$	$t_{-}(\text{Cl}^{-}, \text{кислая среда})$	$t_{-}(\text{Cl}^{-}, \text{нейтральная среда})$
МФК	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,048	0,015
МФК-Zr	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,097	0,032
МФК-Zr_0,2S	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,098	0,020
МФК-Zr_1S	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,024	0,009
МФК-Zr_0,2P	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	0,038	0,011
МФК-Zr_1P	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	0,021	0,013
RALEX	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,097	0,005
RALEX-Zr	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	0,099	0,008
RALEX-Zr_0,2S	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	0,055	0,007
RALEX-Zr_1S	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,080	0,005

В случае гетерогенных мембран, имеющих в своём составе макропоры, изучение газопроницаемости представляет особый научный интерес. Молекулы газов могут переноситься через полимерную матрицу, имеющую дефекты, возникающие на границах разделов фаз, или так же, как и анионы, через электронейтральный раствор, локализованный в центрах пор мембран. Поэтому тенденции изменения газопроницаемости полученных мембран могут быть аналогичны тенденциям для изменения скорости переноса анионов (диффузионной проницаемости). Действительно, наименьшей величиной проницаемостью по водороду характеризуются мембраны, допированные модифицированным оксидом циркония – МФК-Zr_0,2S (таблица 19). Кроме того, весьма наглядна разница между «обычным» и модифицированным оксидом циркония: сульфирование поверхности оксида приводит к снижению газопроницаемости в 5-6 раз (и более, чем в 10 раз по отношению к исходной мембране). Это подчеркивает, что водород переносится преимущественно через систему пор и каналов, а не через полимерную матрицу. Кроме того, при перекрывании двойных электрических слоёв у поверхности сульфированного оксида и стенок пор мембраны МФК-Zr_0,2S происходит значительное снижение газопроницаемости полученных образцов за счет более полного их вытеснения из системы пор и каналов мембраны. При этом уменьшение количества введённого в материал модифицированного оксида после обработки 1М раствором H₂SO₄ приводит к увеличению газопроницаемости почти в 3 раза. Понижение газопроницаемости наблюдалось и при модификации гомогенных мембран МФ-4СК. Газопроницаемость исходной мембраны RALEX и гибридных материалов на ее основе, характеризуется значительно большими величинами, что не позволяет провести корректную оценку влияния допирования на эту характеристику.

Таблица 19. Проницаемость по водороду композиционных мембранных материалов на основе МФК при различной температуре (см²/с) при 100% влажности.

Образец	30 °С	50 °С
МФК	$(6,09 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$	$(1,08 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
МФК-Zr	$(3,23 \pm 0,01) \cdot 10^{-7}$	$(4,99 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$
МФК-Zr_0,2S	$(5,71 \pm 0,41) \cdot 10^{-8}$	$(8,59 \pm 0,22) \cdot 10^{-8}$
МФК-Zr_1S	$(1,49 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$	$(2,19 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$

Несмотря на то, что для более толстых мембран RALEX изменение селективности при допировании несколько ниже, их селективность значительно выше (таблица 18). Это указывает на то, что эти мембраны более перспективны для применения в электродиализе. Прежде всего, представляется разумным исследовать проницаемость гибридных мембран для катионов разного заряда. Для этой цели были исследованы вольт-амперные характеристики мембран при различных скоростях вращения мембранного диска (рисунок 45).

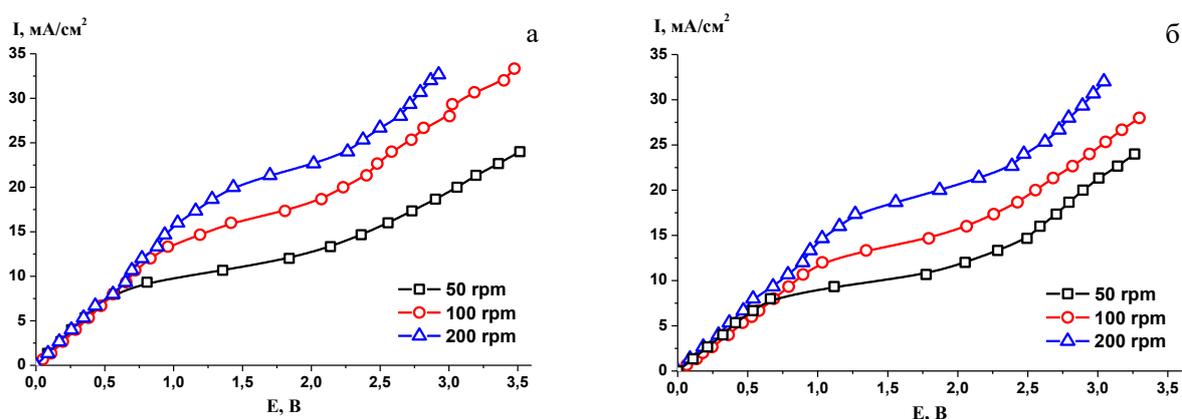


Рисунок 45. Вольт-амперные характеристики мембран RALEX (а) и RALEX-Zr (б) при различных скоростях вращения мембранного диска в растворе NaCl и CaCl₂ (общая концентрация 0,03 моль-экв/л)

Введение оксида циркония мало влияет на вид вольт-амперных кривых и предельный ток. Для мембран RALEX (а) и RALEX-Zr (б) предельный ток определяется диффузией и соответствует теории Левича [167].

Эффективные числа переноса катионов Na⁺ и Ca²⁺, парциальные токи вольт-амперных характеристик и селективная проницаемость ($P_{Ca/Na}$) полученных мембран были определены в смешанном растворе NaCl и CaCl₂ при скорости вращения диска мембраны 100 об./мин (рисунки 46 и 47).

При малых плотностях тока исследованные мембраны проявляют высокую селективность по отношению к ионам двухвалентного кальция (рисунки 46 и 47). Селективность мембраны RALEX аналогична показанной в [168]. Она значительно увеличивается (примерно на 30%) при модификации мембраны. Как уже было сказано, введение допанта приводит к вытеснению электрически нейтрального раствора из центров пор мембраны и способствует переносу

катионов в тонком дебаевском слое с высокой плотностью отрицательных зарядов. Это приводит к более интенсивному переносу двухвалентных катионов Ca^{2+} через мембрану. С увеличением плотности тока селективность снижается для всех мембран. Этот эффект может быть связан с усилением диссоциации воды и значительным уменьшением переноса ионов натрия и кальция.

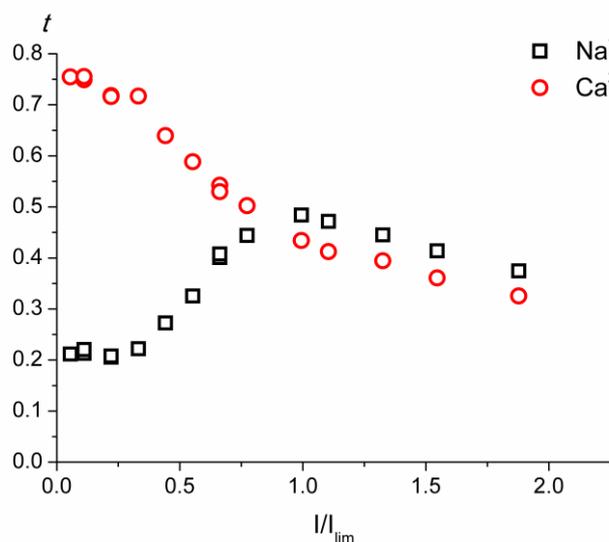


Рисунок 46. Зависимость эффективных чисел переноса от безразмерной плотности тока (i/i_{lim}) для композитной мембраны RALEX-Zr_{0,2S} в растворе NaCl и CaCl₂ (общая концентрация 0,03 моль-экв/л), Скорость вращения мембранного диска 100 об./мин

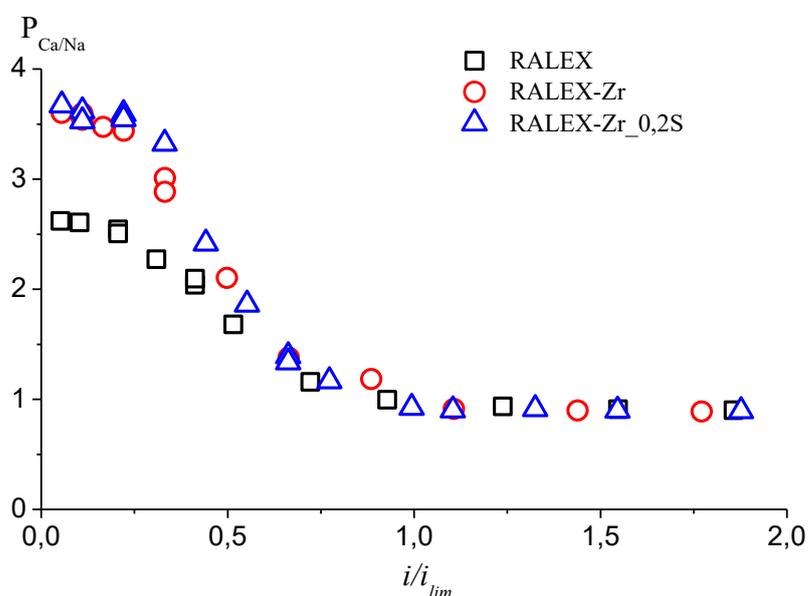


Рисунок 47. Зависимость селективной проницаемости ($P_{Ca/Na}$) от безразмерной плотности тока (i/i_{lim}) в смешанном растворе NaCl и CaCl₂ с общей концентрацией 0,03 моль-экв/л, Скорость вращения мембранного диска 100 об./мин

Для мембран, используемых в электрохимических процессах, ключевым параметром является стабильность их характеристик. Для определения

стабильности характеристик длительные испытания композитных мембран проводили при плотности тока, равной половине предельного тока (6 mA/cm^2), и скорости вращения мембранного диска 100 об/мин в течение 52 ч . Данные на рисунке 48 показывают, что использование композитных мембран в электродиализных устройствах не оказывает значительного влияния на их свойства. После длительного испытания отклонение селективной проницаемости от исходного значения не превышало 5% , что свидетельствует о стабильности полученных гибридных мембран. В связи с этим полученные композитные мембраны могут быть эффективны при электродиализном опреснении, например, для умягчения воды при малых плотностях тока.

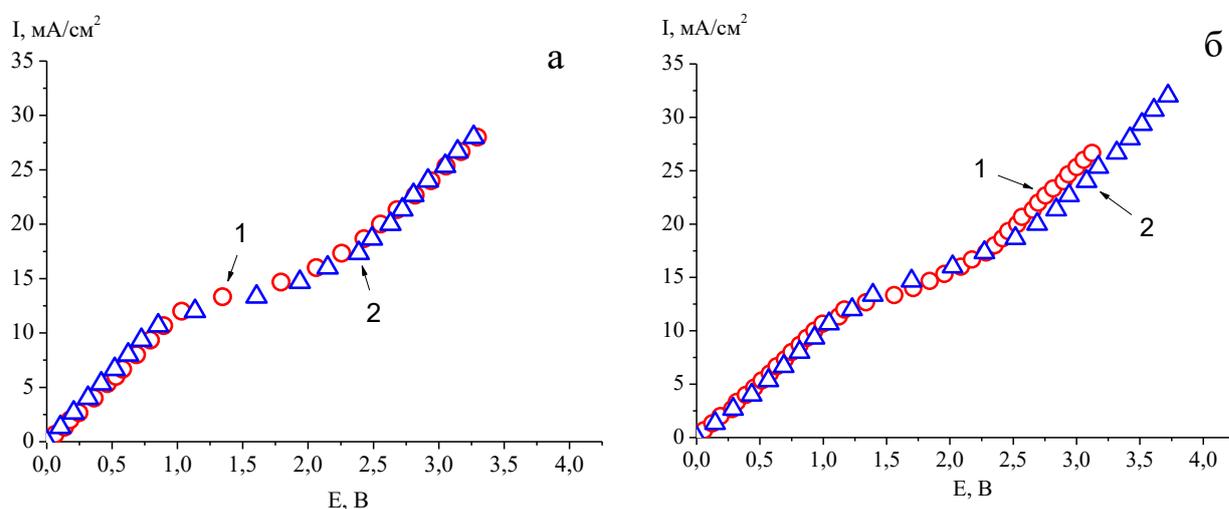


Рисунок 48. Вольт-амперные характеристики мембран RALEX-Zr (а) и RALEX-Zr_0,2S (б) до (1) и после (2) длительных испытаний при скорости вращения диска 100 об./мин в смешанном растворе NaCl и CaCl_2 с общей концентрацией $0,03 \text{ моль-экв/л}$,

В целом, при модификации функционализированным оксидом циркония катионообменных гетерогенных мембран наблюдается повышение проводимости и селективности транспортных процессов. Отмечено снижение газопроницаемости по водороду для образцов на основе мембранной фольги и оксида циркония, обработанного небольшой концентрацией серной кислоты. Основываясь на полученных результатах можно говорить о перспективности использования данного метода модификации для улучшения транспортных свойств катионообменных гетерогенных мембранных материалов.

3.2.2.2. Мембранные материалы на основе МФК и оксида церия с функционализированной поверхностью

Все полученные мембранные материалы на основе МФК и оксида церия рентгеноаморфны. Рефлексы на рентгенограммах остатков мембранных материалов после отжига при 800° С соответствуют таковым оксида церия (PDF-2 №34-0394) (рисунок 49), а на рентгенограммах образцов МФК-CeIV_1S (рисунок 49, 5), МФК-CeIV_1P (рисунок 49, 6) присутствуют пики сульфата натрия (PDF-2, №27-0791) и фосфата церия (PDF-2, №32-0199) соответственно. При этом у полученных из нитрата церия образцов, обработанных как серной, так и фосфорной кислотами в рентгенограммах наблюдается только пики оксида церия (CeO₂, PDF-2 №34-0394).

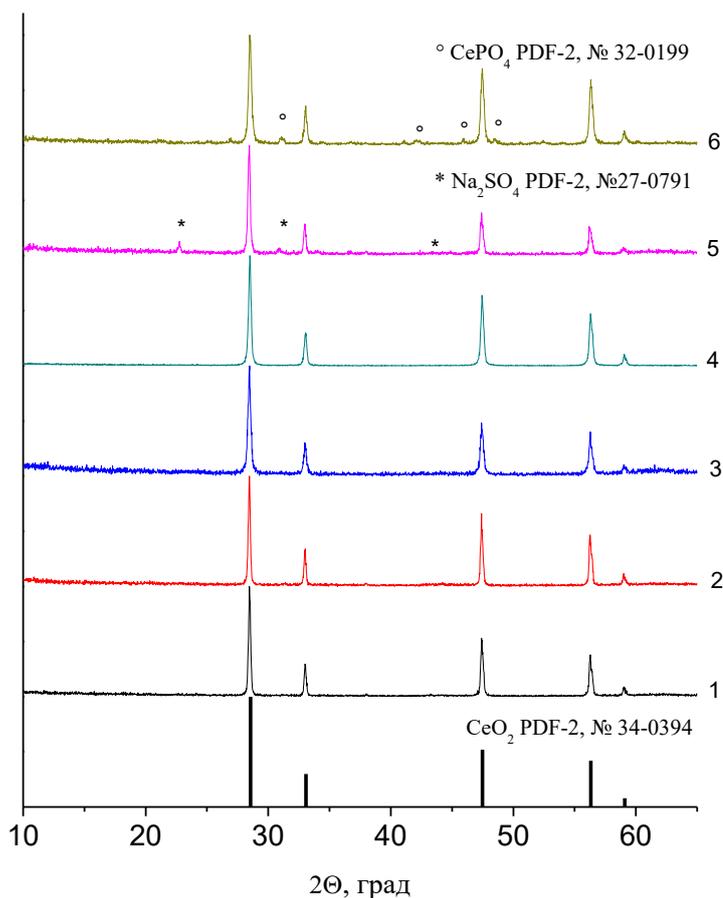


Рисунок 49. Рентгенограммы отожжённых при 800°С мембран: МФК-CeIII (1), МФК-CeIII_1S (2), МФК-CeIII_1P (3), МФК-CeIV (4), МФК-CeIV_1S (5), МФК-CeIV_1P (6)

На рисунке 50 приведены ИК-спектры образцов после отжига при 800 °С. В отличие от аналогичных образцов на основе МФ-4СК, на всех спектрах в области

950-1250 cm^{-1} присутствуют полосы, соответствующие колебаниям сульфогрупп. Скорее всего, это связано с отличиями в методиках кондиционирования гомогенных и гетерогенных мембран: последние последовательно выдерживают в растворах хлорида натрия и для перевода в протонную форму – в растворе соляной кислоты. При этом в мембране могут сохраняться остаточные ионы натрия, которые при высокотемпературном отжиге взаимодействуют с функциональными группами мембраны с образованием сульфата натрия, пики сульфогрупп которого и наблюдаются в ИК-спектрах. Для подтверждения этого предположения исходную мембрану МФК перевели в Na^+ -форму и отожгли при 800 °С. По данным РФА полученный остаток соответствует сульфату натрия, при этом полосы в его ИК-спектре совпадают с таковыми для остальных образцов (рисунок 50 4). Можно отметить, что в ИК-спектрах мембранных материалов, обработанных фосфорной кислотой, в области 900-1050 cm^{-1} на фоне колебаний сульфогрупп наблюдаются пики, характерные для фосфат-ионов (рисунок 50 2).

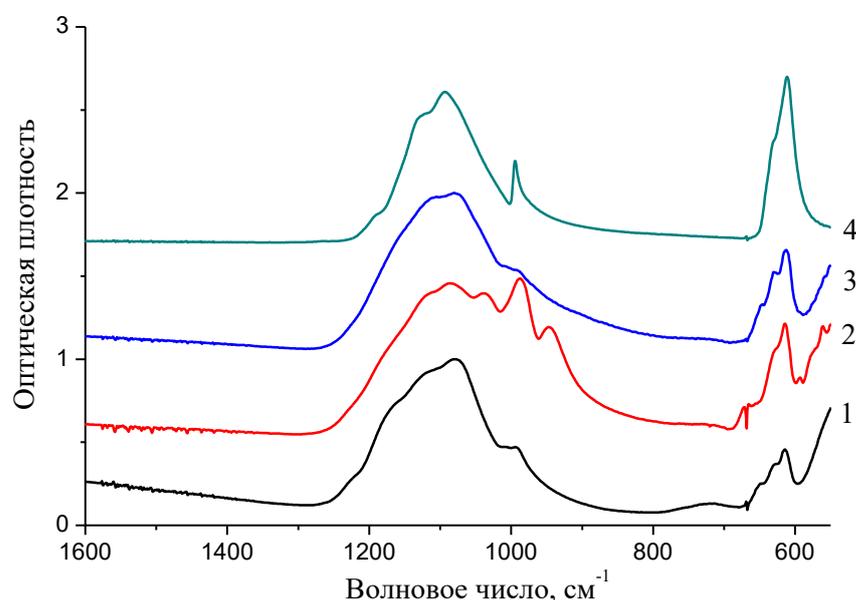


Рисунок 50., ИК-спектры мембранных материалов МФК-CeIV (1), МФК-CeIV_1P (2), МФК-CeIV (3) и МФК (в натриевой форме) (4) после отжига при 800°С

На СЭМ-микрофотографиях поперечных сечений полученных композиционных материалов хорошо видны включения крупных частиц (5-30 мкм) допанта (рисунок 51 а-е). Их размер свидетельствует о том, что они были

сформированы в макропорах мембраны, образованных между фазами инертного связующего и ионита. Обработка фосфорной и серной кислотами практически не влияет на размер частиц. На примере образцов МФК-CeIII_1HP (рисунок 51 ж), МФК-CeIV_1HP (рисунок 51 з) видно, что распределение атомов церия и, следовательно, оксида церия по толщине образцов равномерно. Причём согласно данным РСМА, содержание допанта в случае МФК-CeIV_1HP больше (массовая доля Ce = 9,7%), чем для МФК-CeIII_1HP (массовая доля Ce = 4,5%), что подтверждается данными о содержании допанта, полученными методом гравиметрии (таблица 20).

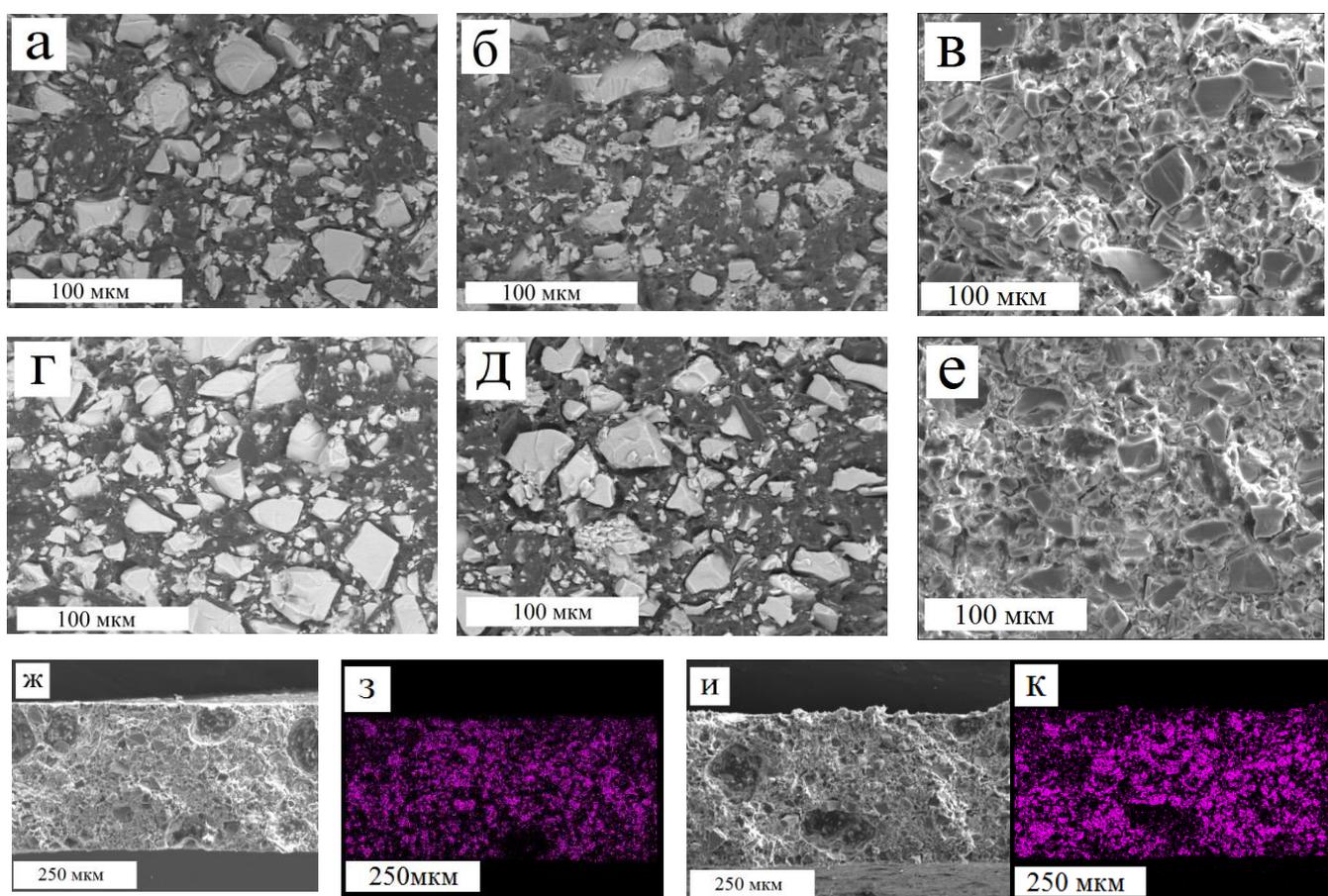


Рисунок 51. СЭМ-изображения поперечных сечений (а-е, ж, и) в обратных (а, б, г, д) и вторичных электронах (в, е) и распределение церия по толщине (ж, з) полученных композиционных мембран МФК-CeIII (а), МФК-CeIII_1HS (б), МФК-CeIII_1HP (в, ж, з), МФК-CeIV (г), МФК-CeIV_1HS (д), МФК-CeIV_1HP (е, и, к)

В таблице 20 приведены содержание допанта, влагосодержание и ионообменная ёмкость полученных материалов на основе МФК и оксидов церия с модифицированной поверхностью. Содержание допанта у материалов на основе МФК выше, чем у их аналогов на основе мембраны Nafion (таблица 10). Скорее

всего, это связано с наличием в структуре гетерогенных мембран наряду с микропорами более крупных макропор между фазами ионита и инертного компонента. Подобная разница в содержании допанта наблюдалась и для материалов, содержащих оксид циркония (таблицы 8 и 17). Кроме того, содержание допанта в материалах, полученных из церий-аммоний нитрата, выше, чем у полученных из нитрата церия. Видимо, для гетерогенных мембран концентрация прекурсора является более значимой по сравнению с гомогенными мембранами из-за наличия у гетерогенных мембран макропор. Макропоры приводят к ускорению проникновения раствора прекурсора в объем мембраны, поскольку они значительно крупнее и в них содержится меньше функциональных групп, чем в микропорах. Из-за этого природа прекурсора (в катионной или в анионной ли форме был использован прекурсор) имеет меньшее значение, чем для гомогенных мембран. В то же время большее значение будет иметь концентрация раствора прекурсора, формирующая градиент концентраций между раствором внутри пор мембраны и внешним раствором, что позволяет проникнуть по макропорам в материал тем большему количеству прекурсора, чем больше этот градиент. Это предположение подтверждается СЭМ-микрофотографиями, на которых хорошо видны частицы крупного размера, сформированные в макропорах мембраны (рисунок 51). Кроме того, в случае катионного прекурсора, распределение допанта по толщине равномерно, в отличие от мембранного материала на основе Nafion-117 (рисунок 29), что также может быть обусловлено наличием макропор в строении МФК. Большой размер и меньшее количество функциональных групп в макропорах задерживает меньшее количество ионов Ce^{3+} , не мешая диффузии прекурсора внутрь мембраны. Кроме того, из макропор прекурсор может проникать в микропоры, находящиеся вдали от поверхности материала.

Таблица 20. Содержание допанта (ω доп.), влагосодержание ($\omega \text{H}_2\text{O}$) при 95%-ной относительной влажности и ионообменная ёмкость полученных образцов гибридных мембран

Мембрана	ω доп., $\pm 0,02\%$	ИОЕ $\pm 0,02$, ммоль/г	$\omega \text{H}_2\text{O}$, $\pm 2\%$ (RH= 95%)
МФК	-	1,30	39,0
МФК-CeIII	8,3	1,21	37,6
МФК-CeIII_0,2P	8,9	1,44	37,2

МФК-CeIII_1P	9,8	1,48	36,9
МФК-CeIII_0,2S	3,8	1,40	37,7
МФК-CeIII_1S	3,2	1,45	38,7
МФК-CeIV	12,3	1,05	36,7
МФК-CeIV_0,2P	13,6	0,51	31,1
МФК-CeIV_1P	14,5	0,50	35,4
МФК-CeIV_0,2S	5,2	1,62	35,0
МФК-CeIV_1S	3,3	1,77	37,3

Для образцов гибридных материалов на основе МФК, полученных из нитрата церия, характерны те же тенденции изменения содержания допанта, как и для материалов на основе Nafion (таблица 10). Однако при этом обработка оксида церия кислотами позволяет увеличить ионообменную ёмкость. У материалов на основе МФК-CeIV при обработке фосфорной кислотой значительно растёт содержание допанта и снижается ионообменная ёмкость. Скорее всего, происходит забивание пор и их изолирование из общей системы пор и каналов с потерей возможности их участия в ионном обмене и транспорте. Обработка серной кислотой, как и в других случаях, приводит к уменьшению содержания допанта и увеличению ионообменной ёмкости.

В таблице 21 приведены коэффициенты взаимной диффузии и диффузионная проницаемость полученных материалов. Как для материалов на основе МФК-CeIII, так и для материалов на основе МФК-CeIV наблюдается тенденция снижения как катионного, так и анионного транспорта при введении в мембранную фольгу оксида церия. При обработке оксида серной кислотой в обоих случаях несколько повышаются коэффициенты взаимной диффузии и снижается диффузионная проницаемость в нейтральной среде.

При обработке фосфорной кислотой в случае МФК-CeIII происходит снижение диффузионной проницаемости в кислой и нейтральной средах и увеличение коэффициентов взаимной диффузии. Как было отмечено выше, обработка кислотами приводит к формированию вокруг частиц допанта двойного электрического слоя, причём поверхность допанта заряжена отрицательно. По этому двойному электрическому слою катионы перемещаются довольно легко, а транспорт анионов несколько затруднён. Но при больших содержаниях допанта, как в случае образцов МФК-CeIV_0,2P и МФК-CeIV_1P, по всей видимости,

происходит забивание пор допантом, что приводит к снижению скорости транспорта катионов и анионов в нейтральной среде. Скорость транспорта анионов в кислой среде повышается из-за увеличения ширины каналов вследствие растяжения пор допантом. В нейтральной среде влагосодержание мембран меньше и вместо увеличения ширины каналов может происходить их частичное забивание.

Таблица 21. Диффузионная проницаемость ($P \pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см²/с) и коэффициенты взаимной диффузии ($D \pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ см²/с)

Мембрана	P (HCl/H ₂ O)	P (NaCl/H ₂ O)	D (HCl/NaCl)
МФК	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIII)	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIII_0,2P)	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIII_1P)	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIII_0,2S)	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIII_1S)	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIV)	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$
МФК(CeIV_0,2P)	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$
МФК(CeIV_1P)	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$
МФК(CeIV_0,2S)	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
МФК(CeIV_1S)	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$

Данные по ионной проводимости полученных материалов в контакте с водой при различных температурах приведены на рисунке 52. Введение оксида церия приводит к снижению проводимости, а дальнейшая обработка серной кислотой — к её повышению. При этом в случае МФК-CeIII обработка фосфорной кислотой незначительно увеличивает проводимость, а в случае МФК-CeIV приводит к её снижению, что, как и уменьшение коэффициентов взаимной диффузии, может быть связано с высоким содержанием допанта в материалах. Кроме того, в случае серии CeIV увеличение проводимости образцов, модифицированных сульфогруппами, выражено в большей степени. Скорее всего, это связано с достаточно высоким влагосодержанием и ИОЕ, превышающей ИОЕ исходной мембраны.

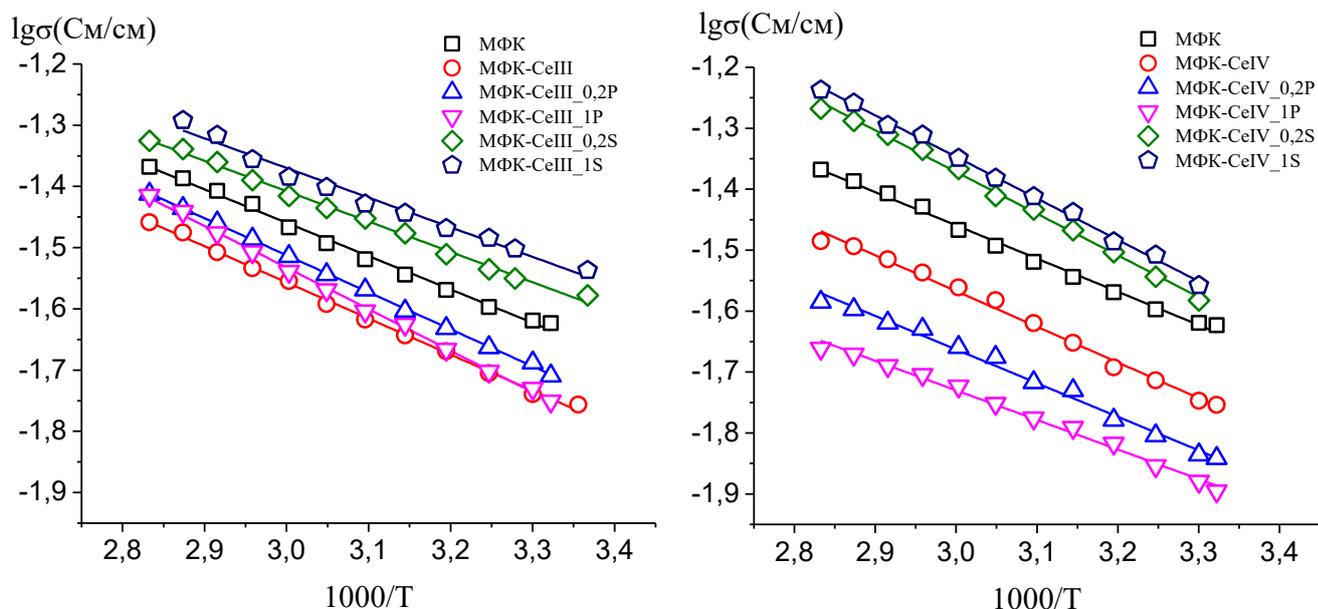


Рисунок 52. Проводимость в контакте с водой полученных материалов на основе МФК и функционализованного оксида церия

Полученные данные свидетельствуют о том, что с помощью повышения кислотности поверхности оксида церия, вводимого в мембрану, можно получить мембранные материалы с повышенной ионной проводимостью, а также повышенной скоростью и избирательностью катионного транспорта.

4. Выводы

1. Получены композиционные мембранные материалы на основе промышленных гетерогенных мембран RALEX, МФК и гомогенных мембран МФ-4СК, Nafion-117 и двух типов допантов: оксидов циркония или церия, в том числе с функционализированной поверхностью, и поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDOT).

2. Получены и охарактеризованы оксиды циркония и церия с модифицированной сульфо- или фосфорнокислотными группами поверхностью. На примере оксида церия показано, что модификация фосфорнокислотными группами позволяет увеличить проводимость полученных оксидных материалов.

3. Модификация функционализированным оксидом циркония как гомогенных, так и гетерогенных мембран приводит к увеличению проводимости и селективности полученных материалов. В случае гомогенных мембран наибольшие значения проводимости и селективности демонстрирует образец МФ-4СК-Zr_1P. Среди материалов на основе гетерогенных мембран максимальной проводимостью характеризуются образцы МФК-Zr_1S и RALEX-Zr_1S. Наибольшей селективностью среди материалов на основе МФК обладает образец МФК-Zr_0,2S. Мембраны RALEX, модифицированные оксидом циркония, показали повышение селективности к ионам кальция на 30%.

4. Введение функционализированного оксида церия в мембрану Nafion-117 приводит к увеличению проводимости при 30% относительной влажности у образцов, полученных из сульфосодержащих прекурсоров, и N-CeIV_1P, а также снижению газопроницаемости на 10-20%. Показана эффективность использования полученных материалов в составе мембранно-электродного блока топливного элемента.

5. Введение функционализированного оксида церия в матрицу гетерогенных мембран МФК приводит к увеличению селективности полученных материалов и, в случае обработки серной кислотой, к увеличению проводимости.

6. Изучены процессы полимеризации EDOT в матрице мембраны Nafion-117. Показано, что на степень окисления PEDOT в первую очередь влияет последовательность обработки мембраны растворами мономера и окислителя. Полученные материалы обладают повышенной проводимостью и пониженной газопроницаемостью по сравнению с исходной мембраной. Благодаря этому

удалось добиться существенных улучшений характеристик мембранно-электродного блока ТЭ. ПД-сенсоры на основе полученных материалов обладают высокой чувствительностью к местным анестетикам и сульфацетамиду, высоким временем жизни, низкой погрешностью (до 11%) и для своей работы не требуют корректировки рН и специальной подготовки проб к анализу (в отличие от известных потенциометрических и вольтамперометрических сенсоров).

5. Список цитируемой литературы

1. Gittleman C. S., Coms F. D., Lai Y.-H. Membrane durability: physical and chemical degradation. In Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation. Eds.: Matthew, M., Emin Caglan, K., Veziroglu, T. N.. Academic Press: Boston. 2012
2. Connolly D.J., Gresham W.F. Pat. 3282875 USA. 1966
3. Vo D.C.T., Nguyen M.D.T., Kim D. Dual sulfonated poly(arylene ether ketone) membrane grafted with 15-crown-5-ether for enhanced proton conductivity and anti-oxidation stability // Mol. Syst. Des. Eng. 2019. Vol. 4, P. 901–911
4. Danilczuk M., Schlick S., Coms F. Degradation mechanism of perfluorinated membranes. In The Chemistry of Membranes Used in Fuel Cells: Degradation and Stabilization. Ed.: S. Schlick. 2018. P. 19–53.
5. Shi W., Baker L.A. Imaging heterogeneity and transport of degraded Nafion membranes // J. RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 99284–99290
6. Zaton M., Roziere J., Jones D. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review // Sustain Energy Fuels. 2017. Vol. 1. P. 409–438
7. Zhao Y.-Y., Yamaguchi M., Tsuchida E., Choe Y.-K., Ikeshoji T. DFT studies of perfluorosulfonic acid ionomer degradation in fuel cells // J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces. 2018. Vol. 122. P. 20135–20143
8. Kusoglu A., Weber A. Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. Chemical Reviews. 2017. Vol. 117, №3. P. 987-1104
9. Лихоманов В.С., Примаченко О.Н., Иванчев С.С. Термодинамические свойства воды в перфторированных мембранах типа Nafion и Aquivion, полученных методом эмульсионной полимеризации // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, № 9. С. 1323-1328
10. Malek A., Sadeghi E., Jankovic J., Eikerling M., Malek K. Aquivion Ionomer in Mixed Alcohol–Water Solution: Insights from Multiscale Molecular Modeling // J. Phys. Chem. C. 2020. Vol. 124. P. 3429–3438

-
11. Zhang N., Liu Z., Ruan X., Yan X., Song Y., Shen Z., Wu X., He G. Molecular dynamics study of confined structure and diffusion of hydrated proton in Hyfion perfluorosulfonic acid membranes // *Chem. Eng. Sci.* 2017. Vol. 158. P. 234–244
12. Qian P., Wang H., Jiang Y., Zhou Y., Shi H. High-performance composite membrane based on synergistic main-chain/side-chain proton conduction channels for the vanadium redox flow battery // *J. Mater. Chem. A.* 2021. Vol. 9. P. 4240-4252
13. Li T., Shen J., Chen G., Guo S., Xie G. Performance Comparison of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Nafion and Aquivion Perfluorosulfonic Acids with Different Equivalent Weights as the Electrode Binders // *ACS Omega.* 2020. Vol. 5, № 28. P. 17628–17636
14. Ярославцев А.Б. , Никоненко В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение// *Российские нанотехнологии.* 2009. Т. 4, №3. С. 44
15. Maier M., Smith K., Dodwell J., Hinds G., Shearing P. R., Brett D. J. L. Mass transport in PEM water electrolyzers: A review // *International Journal of Hydrogen Energy.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.013>
16. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes// *Journal Membrane Science.* 1983. Vol. 13. P. 307
17. Bisht S., Balaguru S., Ramachandran S. K., Gangasalam A., Kweon J. Proton exchange composite membranes comprising SiO₂, sulfonated SiO₂, and metal–organic frameworks loaded in SPEEK polymer for fuel cell applications // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. P. e50530.
18. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2017. V. 246. P. 196-216
19. Юрова П.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Влияние на транспортные свойства катионообменных мембран МК-40 модификации

перфторсульфополимером и оксидом церия // Электрохимия. 2020. Т. 56, № 6. С. 568-573.

20. Saito M., Arimira N., Hayamizy K., Okada T. Mechanisms of Ion and Water Transport in Perfluorosulfonated Ionomer Membranes for Fuel Cells// J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, №41. P. 16064-16070

21. Prykhodko Y., Fatyeyeva K., Hespel L., Marais S. Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application // Chemical Engineering Journal . 2021. Vol. 409. P. 127329

22. Юрова П.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Мембр. и мембр. техн. 2018. Т. 8, № 6. С. 423–433

23. Thangarasu S., Oh T. H., Progress in poly(phenylene oxide) based cation exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries applications // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46, № 77. P. 38381-38415

24. www.mega.cz

25. Vasil'eva V.I., Pismenskaya N.D., Akberova E.M., Nebavskaya K. A. Effect of thermochemical treatment on the surface morphology and hydrophobicity of heterogeneous ion-exchange membranes // Rus. J. Phys. Chem. A. 2014. Vol. 88. P. 1293–1299

26. Nasef M.M., Gürsel S.A., Karabelli D., Güven O. Radiation-grafted materials for energy conversion and energy storage applications // Prog. Polym. Sci. 2016. Vol. 63. P. 1–41

27. Nasef M.M., Güven O. Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions // Prog. Polym. Sci. 2012. Vol. 37. P. 1597–1656.

28. Cao D., Cao Z., Wang G., Dong X., Dong Y., Ye Y., Hu S. Plasma induced graft co-polymerized electrospun polyethylene terephthalate membranes for removal of Cu²⁺ from aqueous solution // Chemical Physics. 2020. V. 536. P. 110832

-
29. Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. New approach to the preparation of grafted ion exchange membranes based on UV-oxidized polymer films and sulfonated polystyrene // *Mendelev Comm.* 2017. Vol. 27. P. 572–573
30. Pinem J.A., Wardani A.K., Aryanti P.T.P., Khoiruddin K., Wenten I.G. Hydrophilic Modification of Polymeric Membrane using Graft Polymerization Method: A Mini Review // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 547. P. 012054
31. El-Arnaouty M.B., Abdel Ghaffar A.M., Eid M., Aboufotouh M. E., Taher N. H., Soliman E.-S. Nano-modification of polyamide thin film composite reverse osmosis membranes by radiation grafting // *Journal of Radiation Research and Applied Sciences.* 2018. Vol. 11. P. 204-216
32. Ponomarev A. N., Abdrashitov E. F., Kritskaya D. A., Bokun V. C., Sanginov E. A., Dobrovolskii Y. A. Synthesis of polymer nanocomposite ion-exchange membranes from sulfonated polystyrene and study of their properties. // *Russ. J. Electrochem.* 2017. Vol. 53. P. 589-607.
33. Han J., Lee H., Kim Ju., Kim S., Kim H., Kim E., Sung Y.-E., Kim K., Lee J.-C. Sulfonated poly(arylene ether sulfone) composite membrane having sulfonated polytriazole grafted graphene oxide for high-performance proton exchange membrane fuel cells // *Journal of Membrane Science.* 2020. V. 612. P. 118428
34. Mohamed A., Mahmoud A., Yoshimura K., Maekaw Y. Alkaline fuel cells consisting of imidazolium-based graft-type anion exchange membranes: Optimization of fuel cell conditions to achieve high performance and durability // *Journal of Membrane Science.* 2021. Vol. 620. P. 118844
35. Tian Z., Kim D. Solid electrolyte membranes prepared from poly(arylene ether sulfone)-g-poly(ethylene glycol) with various functional end groups for lithium-ion battery // *Journal of Membrane Science.* 2021. Vol. 621. P. 119023
36. Волков В.И., Волков Е.В., Тимофеев С.В., Сангинов Е.А., Павлов А.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Диффузионная подвижность катионов щелочных металлов в перфторированных сульфокатионных и

карбоксильных мембранах по данным ЯМР на ядрах ^1H , ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs // Журнал Неорганической химии. 2010. Т. 55. С. 358-363

37. Заболоцкий В.И., Никоненко И.И. // Перенос ионов в мембранах, изд-во Наука. Москва. 1996. С.20

38. Safronova E., Parshina A., Kolganova T., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. Potentiometric sensors arrays based on perfluorinated membranes and silica nanoparticles with surface modified by proton-acceptor groups, for the determination of aspartic and glutamic amino acids anions and potassium cations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. Vol. 816. P. 21–29.

39. Nikonenko V., Nebavsky A., Mareev S., Kovalenko A., Urtenov M., Pourcelly G. Modelling of ion transport in electromembrane systems: Impacts of membrane bulk and surface heterogeneity // *Appl. Sci*. 2019. Vol. 9. P. 25

40. Sarapulova V. V., Titorova V. D., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D. Transport Characteristics of Homogeneous and Heterogeneous Ion-Exchange Membranes in Sodium Chloride, Calcium Chloride, and Sodium Sulfate Solutions // *Membranes and Membrane Technologies*. 2019. Vol. 1. № 3. P. 168–182.

41. Crow D. R. // *Principles and Applications of Electrochemistry*, chapter 5: Interfacial phenomena: double layers. 4th edition. Routledge. London. 2017

42. Belashova E.D., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Sistat P., Pourcelly G. Current-voltage characteristic of anion-exchange membrane in monosodium phosphate solution. Modelling and experiment // *J. Membr. Sci*. 2017. Vol. 542. P. 177-185

43. Лоза Н.В., Березина Н.П., Кононенко Н.А., Шкирская С.А. Эффекты изменения параметров поляризационных характеристик мембран МФ-4СК, модифицированных полианилином // *Известия вузов. Северо-кавказский регион*, 2006. № 2. С. 51-58

44. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. *Электрохимический импеданс*. М.: Наука. 1991. С. 336

-
45. Емельянова Ю. В., Морозова М. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С. // Импедансная спектроскопия: теория и применение, учебное пособие. Екатеринбург. Изд-во Уральского ун-та, 2017
46. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т1. Санкт-Петербург. Изд-во: С.-Петерб. ун-та. 2000. С. 616
47. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. // Физика полимеров. Ленинград «Химия». Ленинградское отделение. 1990. С. 237
48. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Перспективы Практического Использования Гибридных Мембран // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6, № 1. С. 3-16
49. Fan L., Tu Z., Chan S. H. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review // Energy Reports. 2021. Vol. 7. P. 8421-8446
50. Шаюров Ю.И. Внедрение современных технологий на ТЭС. 2021. Москва, Вологда: Инфо-инженерия. ISBN 978-5-9729-0717-5
51. Wehkamp N., Breitwieser M., Büchler A., Klingele M., Zengerle R., Thiele S. Directly deposited Nafion/TiO₂ composite membranes for high power medium temperature fuel cells // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 24261-24266
52. Sigwadi R., Mokrani T., Dhlamini M.S., Nonjola P. Nafion®/sulfated zirconia oxide-nanocomposite membrane: the effects of ammonia sulfate on fuel permeability // J. Polym. Res. 2019. Vol. 26. P. 108
53. Zhang B., Cao Y., Jiang S., Li Z., He G., Wu H. Enhanced proton conductivity of Nafion nanohybrid membrane incorporated with phosphonic acid functionalized graphene oxide at elevated temperature and low humidity // J. Membr. Sci. 2016. Vol. 518. P. 243-253
54. Chi W.S., Jeon Y., Park S.J., Kim J.H., Shul Y. Fabrication of surface-patterned membranes by means of a ZnO nanorod templating method for polymer electrolyte membrane fuel-cell applications // Chem. Plus Chem. 2014. Vol. 79, №8. P. 1109–15

-
55. Lin H.-L., Yu T.L., Han F.-H. A method for improving ionic conductivity of Nafion membranes and its application to PEMFC // *J. Polym. Res.* 2006. Vol. 13. P. 379-385
56. Yu T.L., Lin H.-L., Shen K.-S., Huang L.-N., Chang Y.-C., Jung G.-B., *et al.* Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications // *J. Polym. Res.* 2004. Vol. 11. P. 217-224
57. Song M.-K., Kim Y.-T., Fenton J.M., Kunz H.R., Rhee H.-W.. Chemically-modified Nafion®/poly (vinylidene fluoride) blend ionomers for proton exchange membrane fuel cells // *J. Power Sources.* 2003. Vol. 117. P. 14-21
58. Dutta K., Das S., Kundu P.P. Partially sulfonated polyaniline induced high ion-exchange capacity and selectivity of Nafion membrane for application in direct methanol fuel cells // *J. Membr. Sci.* 2015. Vol. 473. P. 94-101
59. Kumar G.G., Kim A., Nahm K.S., Elizabeth R. Nafion membranes modified with silica sulfuric acid for the elevated temperature and lower humidity operation of PEMFC // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. Vol. 34. P. 9788-9794
60. Yang C., Srinivasan S., Bocarsly A., Tulyani S., Benziger J. A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes // *J. Membr. Sci.* 2004. Vol. 237. P. 145-161
61. Pattle R. E. Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile // *Nature.* 1954. V. 174. P. 660
62. Bakangura E. , Wu L., Ge L., Yang Z., Xu T. Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives// *Progress in Polymer Science.* 2016. Vol. 57. P. 103-152
63. Gurreri L., Filingeri A., Ciofalo M., Cipollina A., Tedesco M., Tamburini A., Micale G. Electrodialysis with asymmetrically profiled membranes: Influence of profiles geometry on desalination performance and limiting current phenomena // *Desalination* 2021. V. 506. P. 115001
64. Заболотский В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. Способ профилирования ионообменных мембран. // Патент РФ №2284851 от 10.10.2006

65. Fazullin D.D. The Modification Of Thin-Film Polymeric Membranes By Microwave Radiation In A Range Of Decimeter Waves // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2019. V. 14, № 22. P. 3889-3896

66. Shi T., Shao M., Zhang H., Yang Q., Shen X. Surface modification of porous poly(tetrafluoroethylene) film via cold plasma treatment // Applied Surface Science. 2011. V. 258, № 4. P. 1474-1479

67. Fedotova A. V., Dryakhlov V. O., Shaikhiev I. G., Nizameev I. R., Garaeva G. F. Effect of Radiofrequency Plasma Treatment on the Characteristics of Polysulfonamide Membranes and the Intensity of Separation of Oil-in-Water Emulsions // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2018. Vol. 54, № 2. P. 174–179

68. Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И. Применение композитных сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, для электродиализного концентрирования солевых растворов // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 1209

69. Zabolotsky V.I., Achoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S. Permselectivity of bilayered ion-exchange membranes in ternary electrolyte // Journal of Membrane Science. 2020. V. 608. P. 118152

70. Golubenko D.V., Karavanova Yu.A., Melnikov S.S., Achoh A.R., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. An approach to increase the permselectivity and mono-valent ion selectivity of cation-exchange membranes by introduction of amorphous zirconium phosphate nanoparticles // Journal of Membrane Science 2018. V. 563. P. 777-784

71. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства материалов на основе мембраны МФ-4СК и оксида кремния, полученных методом полива // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55, № 10. С. 1587

72. Ленинджер А., Основы биохимии. 1985. Издательство «Мир», Т. 1, С. 45

73. Ленинджер А., Основы биохимии. 1985. Издательство «Мир», Т. 1, глава

-
74. Abdu S., Martí-Calatayud M.-C., Wong J. E., García-Gabaldoñ M., Wessling M. ACS Layer-by-Layer Modification of Cation Exchange Membranes Controls Ion Selectivity and Water Splitting // *Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 1843–1854
75. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Кононенко Н.А. Асимметрия диффузионной проницаемости ионообменных мембран, электрохимически модифицированных органическими ионами // *Электрохимия*. 1987. Т. 23. С. 142.
76. Loza N. V., Falina I. V., Kononenko N. A., Kudashova D. S. Some aspects of polyaniline template synthesis within and on the surface of perfluorinated cation exchange membrane // *Synthetic Metals*. 2020. Vol. 261. P. 116292
77. 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
78. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Синтез композиционных мембран МФ-4СК с анизотропным распределением оксида циркония и асимметрия ионного транспорта в них // *Мембр. и Мембр. Тех.* 2011. Т.1, №1. С. 76-80
79. Simonov A.S., Kondratenko M.S., Elmanovich I.V., Sizov V.E., Kharitonova E.P., Abramchuk S. S., Nikolaev A.Y., Fedosov D.A., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. Modification of Nafion with silica nanoparticles in supercritical carbon dioxide for electrochemical applications // *J. Membr. Sci.* 2018. Vol. 564. P. 106–114
80. Aziz M.A., Shanmugam S. Zirconium oxide nanotube-Nafion composite as high performance membrane for all vanadium redox flow battery // *J. Power Sources*. 2017. Vol. 337. P. 36–44
81. Teng X.G., Zhao Y.T., Xi J.Y., Wu Z.H., Qiu X.P., Chen L.Q. Nafion/organic silica modified TiO₂ composite membrane for vanadium redox flow battery via in situ sol-gel reactions // *J. Membr. Sci.* 2009. Vol. 341. P. 149–154
82. Velayutham P., Sahu A. K., Parthasarathy S.. A Nafion-Ceria Composite Membrane Electrolyte for Reduced Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells // *Energies*. 2017. Vol. 10, №2. P. 259

-
83. Hara S., Sakamoto H., Miyayama M., Kudo T. Proton-conducting properties of hydrated tin dioxide as an electrolyte for fuel cells at intermediate temperature. // *Solid state ionics*. 2002. Vol. 154. P. 679-685
84. Wang C., Chalkova E., Lute C. D., Fedkin M. V., Komarneni S., Chung T. C. M., Lvov S. N. Proton Conductive Inorganic Materials for Temperatures Up to 120 ° C and Relative Humidity Down to 5%. // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157. P. B1634-B1642
85. Casciola M., Marmottini F., Peraio A. ac conductivity of α -layered zirconium phosphate in the presence of water vapour at 100–200°C. // *Solid State Ionics*. 1993. Vol. 61. P. 125-129
86. Mikhailenko S., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. Solid electrolyte properties of sulfonic acid functionalized mesostructured porous silica.// *Microporous Mesoporous Mater.* 2002. Vol. 52. P. 29-37
87. Vichi F. M., Tejedor-Tejedor M.I., Anderson M.A. Effect of pore-wall chemistry on proton conductivity in mesoporous titanium dioxide. // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12. P. 1762-1770
88. Thorne A., Kruth A., Tunstall D., Irvine J.T.S., Zhou W. Formation, structure, and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity. // *J. Phys. Chem. B* 2005. Vol. 109, №12. P. 5439-5444.
89. Иванов В.К., Полежаева О.С. Синтез ультратонких нанопластин диоксида церия // *Журн. неорган. химии*. 2009. Т. 54, №10. С. 1602
90. Rui Z., Liu J. Understanding of free radical scavengers used in highly durable proton exchange membranes *Progress in Natural Science: Materials International* 2020. Vol. 30, № 6. P. 732-742
91. Tinh V. D.C., Kim D. Enhancement of oxidative stability of PEM fuel cell by introduction of HO• radical scavenger in Nafion ionomer // *J. Memb. Sci.* 2020. Vol. 613. P. 118517

-
92. Kumar A., Hong J., Yun Y., Bhardwaja A., Song S.-J. The role of surface lattice defects of CeO₂- δ nanoparticles as a scavenging redox catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cells // *J. Mater. Chem. A*. 2020. Vol. 8. P. 26023-26034
93. Zaton M., Roziere J., Jones D.J. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review // *Sustain. Energy Fuels*. 2017. Vol. 1. P. 409–438 .
94. *The Chemistry of Membranes Used in Fuel Cells: Degradation and Stabilization*. Ed.: S. Schlick. John Wiley & Sons, Inc. 2017
95. Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. Hydrogen energy: development prospects and materials // *Russ. Chem. Rev.* 2021. Vol 90, № 6. P. 627 – 643
96. Eriksson P., Tal A.A., Skallberg A., Brommesson C., Hu Z., Boyd R.D., Olovsson W., Fairley N., Abrikosov I.A., Zhang X. Cerium oxide nanoparticles with antioxidant capabilities and gadolinium integration for MRI contrast enhancement // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. P. 6999
97. Tinh V. D. C., Kim D. Enhancement of oxidative stability of PEM fuel cell by introduction of HO· radical scavenger in Nafion ionomer // *Journal of Membrane Science*. 2020. Vol. 613. P. 118517
98. Prabhakaran V., Ramani V. Structurally-Tuned Nitrogen-Doped Cerium Oxide Exhibits Exceptional Regenerative Free Radical Scavenging Activity in Polymer Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161. P. F1-F9
99. Rui Z., Liu J. Understanding of free radical scavengers used in highly durable proton exchange membranes // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2020. Vol. 30, № 6. P. 732-742
100. Velayutham P., Sahu A.K., Parthasarathy S. A Nafion-ceria composite membrane electrolyte for reduced methanol crossover in direct methanol fuel cells // *Energies*. 2017. Vol. 10. P. 25
101. Akrouit A., Delrue A., Zaton M., Duquet F., Spanu F., Taillades-Jacquin M., Cavaliere S., Jones D., Rozière J. Immobilisation and Release of Radical Scavengers on

Nanoclays for Chemical Reinforcement of Proton Exchange Membranes // Membranes 2020. Vol. 10. P. 208

102. Donnadio A., D'Amato R., Marmottini F., Panzetta G., Pica M., Battocchio C., Capitani D., Ziarelli F., Casciola M. On the evolution of proton conductivity of Aquivion membranes loaded with CeO₂ based nanofillers: Effect of temperature and relative humidity, J. Membr. Sci. 2019. Vol. 574, P. 17 – 23

103. Parnian M.J., Rowshanzamir S., Prasad A.K., Advani S.G. Effect of ceria loading on performance and durability of sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cell applications. // J. Membr. Sci. 2018. Vol. 565. P. 342–357

104. Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран // Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 1094

105. Golubenko D. V., Shaydullin R. R., Yaroslavtsev A. B. Improving the conductivity and permselectivity of ion-exchange membranes by introduction of inorganic oxide nanoparticles: impact of acid-base properties // Progress in Colloid and Polymer Science. 2019. Vol. 297. P. 741–748

106. Tominaga Y., Hong I.-C., Asai S., Sumita M. Proton conduction in Nafion composite membranes filled with mesoporous silica // J.Power Sources. 2007. V. 171. P. 530

107. Tang H., Wan Z., Pan M., Jiang S.P. Self-assembled Nafion–silica nanoparticles for elevated-high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells // Electrochem.Comm. 2007. V. 9. P. 2003

108. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в мембранах МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом циркония // Журн. неорг. хим. 2008. Т. 53, №11. С. 1797

109. Li L., Drillet J.-F., Dittmeyer R., Juttner K. Formation and characterization of PEDOT-modified Nafion 117 membranes // J Solid State Electrochem. 2006. Vol. 10. P. 708

110. Xu G., Wei Z., Li S., Li J., Yang Z. , Grigoriev S. A. In-situ sulfonation of targeted silica-filled Nafion for high-temperature PEM fuel cell application // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol44, № 56. P. 29711-29716

111. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. С. 1637

112. Кузнецова Е. В., Сафронова Е. Ю., Иванов В. К., Юрков Г. Ю., Ярославцев А. Б. Синтез и исследование транспортных свойств гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК, модифицированных оксидом церия // Мембр. и мембр. Тех.. 2011. Т. 1, №4, С. 276

113. Singh B., Singh M. Interplay between structure and mechanical relaxations based on PFSA proton conducting membranes // Journal of Membrane Science. 2019. V. 573. P. 280-287

114. Huang H., Xu S., Zhang L., Fan J., Li H., Wang H. A self-humidifying proton exchange membrane embedded with phosphonic acid-functionalized mesoporous silica nanoparticles that has excellent dispersion and water retention // Sustainable Energy Fuels. 2021. Vol. 5. P. 230-245

115. Паршина А.В., Денисова Т.С., Сафронова Е.Ю., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Влияние протоноакцепторной способности допантов на характеристики ПД-сенсоров на основе гибридных перфторированных мембран в смешанных водных растворах лидокаина и новокаина // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10, №9-10. С. 66

116. Giffin G. A., Piga M., Lavina S., Navarra M. A., D'Epifanio A., Scrosati B., Noto V. D. Characterization of sulfated-zirconia/Nafion® composite membranes for proton exchange membrane fuel cells // Journal of Power Sources. 2012. Vol. 198. P. 66–75

117. Михеев А. Г., Сафронова Е. Ю., Ярославцев А. Б. Ионный транспорт в гибридных мембранах на основе МФ-4СК и оксида кремния с поверхностью,

модифицированной протоноакцепторными группами // Мембр. и мембр. Тех.. 2013. Т. 3, № 2. С. 93-99

118. Oh K., Kwon O., Son B., Lee D. H., Shanmugam S. Nafion-sulfonated silica composite membrane for proton exchange membrane fuel cells under operating low humidity condition // Journal of Membrane Science. 2019. Vol. 583. P. 103-109

119. Ying Y.P., Kamarudin S.K., Masdar M.S. Silica-related membranes in fuel cell applications: An overview // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43, № 33. P. 16068-16084

120. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. Nafion-type membranes doped with silica nanoparticles with modified surface // Solid State Ionics. 2012. V. 221. P. 6

121. Domhoff A., Martin T. B., Silva M. S., Saberi M., Creager S., Davis E. M. Enhanced Proton Selectivity in Ionomer Nanocomposites Containing Hydrophobically Functionalized Silica Nanoparticles // Macromolecules. 2021. Vol. 54, № 1. P. 440–449

122. Sun X., Simonsen S. C., Norby T., Chatzitakis A. Composite Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells and Electrolysers: A Critical Review // Membranes. 2019. Vol. 9, № 7. P. 83

123. Diaz A.F., Rubinson J.F., Mark H.B. Electrochemistry and electrode applications of electroactive/conductive polymers // Adv. Polym. Sci.. 1988. V. 84. P. 113

124. Березина Н.П., Шкирская С.А., Колечко М.В., Попова О.В., Сенчихин И.Н., Ролдугин В.И. Барьерные эффекты слоя полианилина в поверхностно-модифицированных мембранах МФ-4СК/полианилин // Электрохимия. 2011. Т.47, №9. С. 1066

125. Gao F., Mu J., Bi Z., Wang S., Li Z. Recent advances of polyaniline composites in anticorrosive coatings: A review // Progress in Organic Coatings. 2021. V. 151. P. 106071

126. Jangid N. K., Jadoun S., Kaur N. A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline // European Polymer Journal. 2020. V. 125. P. 109485

-
127. Шкирская С. А., Сенчихин И. Н., Кононенко Н. А., Ролдугин В. И. Влияние полианилина на стабильность электротранспортных характеристики термохимические свойства сульфокатионитовых мембран с разной природой полимерной матрицы // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 1. С. 89–96
128. Фалина И.В., Попова Д.С., Кононенко Н.А. Морфология и транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированных мембран, полианилина и платины // Электрохимия. 2018. Т. 54, №11. С. 936-943.
129. Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N. Permselectivity of Cation Exchange Membranes Modified by Polyaniline // Membranes. 2021. V. 11. P. 227
130. de Leeuw D.M., Kraakman P.A., Bongaerts P.F.G., Mutsaers C.M.J., Klaassen D.B.M. Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators // Synth. Met. 1994. Vol. 66. P. 263
131. Shkirskaya S., Kolechko M., Kononenko N. Sensor properties of materials based on fluoride polymer F-4SF films modified by polyaniline // Current Applied Physics. 2015. Vol. 15, № 12. P. 1587-1592
132. Vreeland R. F., Atcherley C. W., Russell W. S., Xie J. Y., Lu D., Laude N. D., Porreca F., Heien M. L. Biocompatible PEDOT: Nafion composite electrode coatings for selective detection of neurotransmitters in vivo // Anal. Chem. 2015. Vol. 87. P. 2600
133. Стенина И.А., Воропаева Е.Ю., Вересов А.Г., Капустин Г.И., Ярославцев А.Б. Влияние величины рН осаждения и термообработки на свойства гидратированного оксида циркония. // Ж. неорганической химии. 2008. Т.53, №3. С. 397-403.
134. Воропаева Е.Ю., Сангинов Е.А., Волков В.И., Павлов А.А., Шалимов А.С., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный транспорт в композиционных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53, № 10. С. 1643.

-
135. Avakov V. B., Aliev A. D., Bogdanovskaya V. A., Ivanitskii B. A., Kazanskii L. P., Kapustin A. V., Korchagin O. V., Landgraf I. K., Tarasevich M. R., Chalykh A. E. Variations in the Structure and Electrochemical Characteristics of Membrane Electrode Assemblies during the Endurance Testing of Hydrogen–Air Fuel Cells // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 89. P. 887
136. Tarasevich M.R., Korchagin O.V. Rapid diagnostics of characteristics and stability of fuel cells with proton-conducting electrolyte // *Russ. J. Electrochem.* 2014. V. 50. P. 737.
137. Korchagin O. V., Zagudaeva N. M., Radina M. V., Bogdanovskaya V. A., Tarasevich M. R. Electrooxidation of Hydrogen at Pt/Carbon Nanotube Catalysts for Hydrogen–Air Fuel Cell // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. P. 615
138. Zheng Y., Li K., Wang H., Wang Y., Tian D., Wei Y., Zhu X., Zeng Ch., Luo Y. Structure dependence and reaction mechanism of CO oxidation: A model study on macroporous CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ catalysts // *J. Catal.* 2016. Vol. 344. P. 365–377
139. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва. Мир. 1991. С. 505
140. Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria // *Cryst. Eng. Comm.* 2010. Vol. 12. P. 3531
141. Tsunekawa S., Ito S., Kawazoe Y. Surface structures of cerium oxide nanocrystalline particles from the size dependence of the lattice parameters // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85. P. 3845
142. Perrichon V., Laachir A., Bergeret G., Fréty R., Tournayan L., Touret O. Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1994. Vol. 90. P. 773-781.
143. Стенина И.А., Ильин А.Б., Кирик С.Д., Жилиева Н.А., Юрков Г.Ю., Ярославцев А.Б. Каталитические свойства композиционных материалов на основе мезопористого оксида кремния и кислого фосфата циркония.// *Неорган. матер.* 2014. Т. 50, №6. С. 635–640.

-
144. Ярославцев А.Б. Протонная проводимость неорганических гидратов.// Успехи химии. 1994. Т. 63, №5. С. 449-455.
145. Ярославцев А.Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7, № 9-10. С. 8.
146. Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B. Prospects of membrane science developments // Membranes and Membr. Technologies. 2019. Vol. 1, № 2. P. 45-63
147. Tran-Van F., Garreau S., Louarn G., Froyer G., Chevrot C. Fully undoped and soluble oligo(3,4-ethylenedioxythiophene)s: Spectroscopic study and electrochemical characterization. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 1378–1382
148. Suominen M., Damlin P., Kvarnstrom C. Electrolyte effects on formation and properties of PEDOT-graphene oxide composites // Electrochim. Acta. 2019. Vol. 307. P. 214-223.
149. Domagala W., Pilawa B., Lapkowski M. Quantitative in-situ EPR spectroelectrochemical studies of doping processes in poly (3, 4-alkylenedioxythiophene)s: Part 1: PEDOT // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. P. 4580-4590
150. Dietrich M., Heinze J., Heywang G., Jonas F. Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1994. Vol. 369. P. 87–92.
151. Alpatova N. M., Rotenberg Z. A., Ovsyannikova E. V., Topolev V. V, Grosheva M. Yu., Kirchmeyer S., Jonas F. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Heterogeneity: A Differential Cyclic Voltabsorptometry Study // Russian Journal of Electrochemistry. 2004. Vol. 40, № 9. P. 917–923
152. Yamato H., Kai K., Ohwa M., Wernet W., Matsumura M. Mechanical, electrochemical and optical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/sulfated poly(β -hydroxyethers) composite films //Electrochim. Acta. 1997. Vol. 42. P. 2517-2523.

-
153. Gribkova O.L., Iakobson, O.D., Nekrasov A.A., Cabanova V.A., Tverskoy V.A., Tameev A.R., Vannikov A.V. Ultraviolet-Visible-Near Infrared and Raman spectroelectrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) complexes with sulfonated polyelectrolytes. The role of inter- and intra-molecular interactions in polyelectrolyte // *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 222. P. 409-420
154. Yagmur I., Ak M., Bayrakceken A. Fabricating multicolored electrochromic devices using conducting copolymers // *Smart Mater. Struct.* 2013. Vol. 22. P. 115022
155. Ouyang J. et al. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment // *Polymer*. 2004. Vol. 45. P. 8443
156. Kvarnström C., Neugebauer H., Blomquist S., Ahonen H. J., Kankare J., Ivaska A. In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Electrochimica Acta*. 1999. Vol. 44, № 161. P. 2739-2750
157. Singh R.K., Kunimatsu K., Miyatake K., Tsuneda T. Experimental and theoretical Infrared spectroscopic study of hydrated Nafion membranes // *Macromolecules*. 2016. Vol. 49. P. 6621-6629.
158. Elschner. A., Kirchmeyer S., Lövenich W., Merker U., Reuter K. PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer // CRC Press Taylor & Francis Group Boca Raton. 2010. P. 58.
159. Yaroslavtsev A.B., Karavanova Yu.A., Safronova E.Yu. Ionic Conductivity of Hybrid Membranes // *Petroleum Chemistry*. 2011. Vol. 51, № 7. C. 473-479
160. Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B. Prospects of membrane science developments.// *Membr. Membr. Technol.* 2019. V. 1, № 2. P. 45-63
161. Wong C. Y., Wong W. Y., Ramya K., Khalid M., Kadhum A. A. H. Additives in proton exchange membranes for low- and high-temperature fuel cell applications: A review// *Int. J. Hydr. Energy*. 2019. Vol. 44. P. 6116-6135

162. Du X., Yu J., Yi B., Han M., Bi K. Performances of proton exchange membrane fuel cells with alternate membranes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 3. P. 3175.

163. Francia C., Ijeri V. S., Specchia S., Spinelli P. Estimation of hydrogen crossover through Nafion® membranes in PEMFCs // *Journal of Power Sources.* 2011. Vol. 196. P. 1833

164. Gasteiger H.A., Panels J.E., Yan S.G.. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading // *J. Power Source.* 2004. Vol. 127. P. 162

165. Parshina A., Kolganova T., Safronova E., Osipov A., Lapshina E., Yelnikova A., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. Perfluorosulfonic Acid Membranes Thermally Treated and Modified by Dopants with Proton-Acceptor Properties for Asparaginate and Potassium Ions Determination in Pharmaceuticals // *Membranes.* 2019. Vol. 9, № 11. P. 142

166. Rabiej S., Wlochowicz. A. SAXS and WAXS investigations of the crystallinity in polymers // *Angew. Makromolek. Chem.* 1990. V. 175, № 2920. P. 81.

167. Sharafan M., Zabolotsky V. Study of electric mass transfer peculiarities in electromembrane systems by the rotating membrane disk method // *Desalination.* 2014. Vol. 343. P. 194-197

168. Golubenko D.V., Karavanova Yu. A., Melnikov S. S., Achoh A. R., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. B. An approach to increase the permselectivity and mono-valent ion selectivity of cation-exchange membranes by introduction of amorphous zirconium phosphate nanoparticles // *J. Membr. Sci.* 2018. Vol. 563. P. 777-784