

**ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН**

Сафронова Е.Ю., Новикова С.А., Лысова А.А., Караванова Ю.А., Ярославцев А.Б.

Развитие современной химии в последние годы неразрывно связано с решением целого ряда экологических проблем, наиболее перспективные подходы к которым часто связаны с использованием мембранных технологий [1,2].

Однако свойства большинства из существующих мембран оказываются далеко не оптимальными для применения в новых устройствах. Так, в случае их использования в водородной энергетике зачастую возникают проблемы, связанные с необходимостью увлажнения, контроля температуры, легкостью отравления катализатора даже небольшими примесями угарного газа, неизбежно присутствующего в водороде, который получают путем конверсии угля, углеводородов, спиртов и пр. В качестве одного из наиболее перспективных подходов для решения этих проблем рассматривается получение гибридных мембран, содержащих неорганические и высокомолекулярные компоненты [2,3]. Модификация открывает широкие возможности получения материалов с разнообразными свойствами на основе использования сравнительно небольшого числа серийно выпускаемых мембран. Наиболее перспективными являются работы, связанные с получением объемно модифицированных гибридных материалов типа органика/неорганика, широко используемых в альтернативной энергетике.

В ходе синтеза наночастиц поры мембраны выступают в роли своеобразных нанореакторов [2]. Кроме того, стенки нанопор эффективно изолируют формирующиеся частицы друг от друга и снижают силы поверхностного натяжения, обеспечивая термодинамическую стабильность наночастиц. Среди преимуществ гибридных мембран можно отметить повышенные термостабильность, ионную проводимость и снижение ее зависимости от влажности.

Основной целью данной работы являлось исследование ионной проводимости ряда гибридных мембран, содержащих наночастицы некоторых неорганических соединений (оксиды, металлы и полианилин), и объяснение механизма этого явления.

**Результаты и их обсуждение**

Сопоставление температурных зависимостей протонной проводимости некоторых мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния и циркония, показывает, что проводимость модифицированных мембран превышает проводимость образца сравнения во всем интервале температур. Одновременно наблюдается понижение энергии активации проводимости до 10-12 кДж/моль, в то время как для образца сравнения она составляла  $13.7 \pm 0.6$  кДж/моль. Кроме того, проводимость мембран несколько увеличивается при проведении двух циклов обработки.

Недостатком данного метода модификации является невозможность получения мембран с высокой концентрацией допанта. Для синтеза мембран с содержанием  $\text{SiO}_2$  до 13.5 об.%, они отливались из раствора МФ-4СК, содержащего расчетное количество тетраэтилоксисилана, являющегося прекурсором для дальнейшего получения наночастиц оксида кремния. Размер частиц, получаемых с использованием этого подхода, несколько больше, чем в случае синтеза *in situ*, поскольку несформированная матрица мембраны не может ограничивать рост частиц. Зависимость проводимости от содержания оксида кремния в мембране проходит через максимум при 2.6 об.%  $\text{SiO}_2$  (рис.1). Энергия активации проводимости проходит через минимум также при содержании  $\text{SiO}_2$  2.6 об.%. При этом введение уже 4.4 об.%  $\text{SiO}_2$  приводит к более высоким значениям энергии активации и меньшей проводимости по сравнению с исходной МФ-4СК.

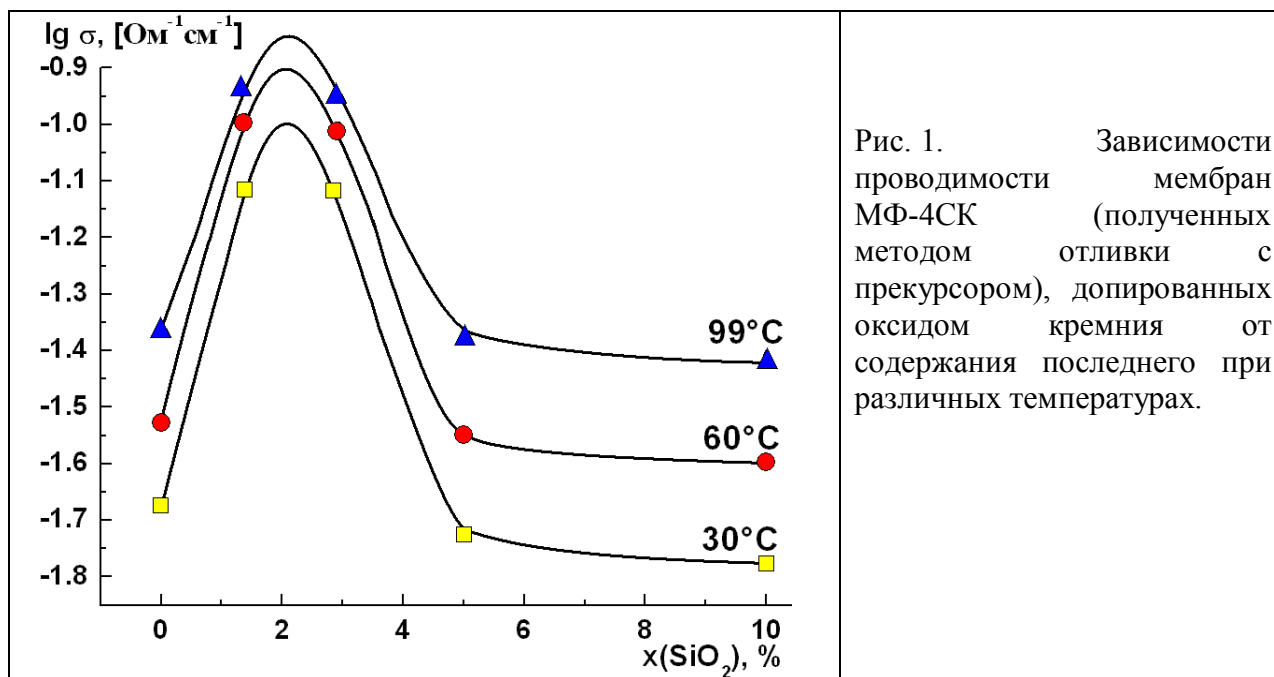


Рис. 1. Зависимости проводимости мембран МФ-4СК (полученных методом отливки с прекурсором), допированных оксидом кремния от содержания последнего при различных температурах.

Возможность роста ионной проводимости при формировании твердых композиционных электролитов, как правило, объясняется увеличением на несколько порядков концентрации дефектов на границе раздела электролита и допанта за счет сорбции части подвижных ионов на последнем. Исходя из этого, важным фактором должно являться сродство поверхности частиц допанта к протонам функциональных сульфогрупп. С этой точки зрения оптимальный результат должен достигаться при введении в мембрану МФ-4СК слабого основания. Примером такового может служить полианилин. При введении в мембрану небольших его количеств ( $\approx 2$  об.%) проводимость мембраны возрастает примерно вдвое. Однако при дальнейшем увеличении его содержания проводимость мембраны быстро снижается за счет вывода протонов из процесса переноса, поскольку их отрыв от атомов азота полианилина сопряжен с высокими затратами энергии.

Этот результат можно рассматривать в качестве подтверждения того, что проводимость МФ-4СК определяется в первую очередь переносом протонов по вакансионному механизму. Однако протонная проводимость систем, содержащих оксид кремния, полученный в различных условиях, отличается. Так, мембраны, содержащие оксид кремния, осажденный в кислой среде, имеют большую проводимость, чем аналогичная мембрана, содержащая оксид кремния, осажденный в щелочной среде, хотя склонность последнего к сорбции протонов очевидно гораздо выше. Следует учесть также, что константа диссоциации групп  $-SO_3H$  в перфторированных мембранах типа МФ-4СК равна  $10^6$ . Поэтому в мембране, содержащей значительные количества молекул воды, они диссоциируют полностью. В соответствии с этим протон в них перемещается по механизму Гротгуса – между молекулами воды. В качестве носителей электричества (дефектов) для такой системы можно рассматривать ионы оксония, концентрация которых соответствует содержанию функциональных групп. Поэтому возможность заметного влияния большинства присадок (оксидов, частиц металлов или полианилина) на увеличение концентрации дефектов в перфторированных мембранах типа Нафийон или МФ-4СК можно исключить.

В качестве возможной причины повышения проводимости в гибридных мембранах можно рассматривать увеличение влагосодержания при введении в них частиц с гидрофильной поверхностью. Действительно в мембранах, модифицированных оксидами кремния или циркония, наблюдается некоторое увеличение влагосодержания. Однако, в случае модификации мембран полианилином или частицами серебра с гидрофобной

поверхностью влагосодержание мембран понижается, а их проводимость также может увеличиваться.

Существующие на настоящий день модели не могут объяснить причин увеличения проводимости гибридных мембран. Для объяснения этого явления рассмотрим строение ионообменных мембран. Сегментальная подвижность полимерных цепей приводит к протеканию в них процессов самоорганизации. Гидрофобные перфторированные цепочки образуют основу матрицы мембраны, а гидрофильные функциональные группировки объединяются в небольшие кластеры, размер которых составляет 4-5 нанометров. Согласно модели строения перфторированных сульфокислотных мембран, предложенной Гирке, по периферии такого кластера расположены функциональные сульфогруппы, а внутренний объем заполнен молекулами воды, имеющими высокое сродство к группам  $-SO_3H$ . Формирующиеся таким образом поры соединяются друг с другом более узкими каналами размером 1-2 нм (рис. 2 а). При увеличении или понижении относительной влажности поры мембран расширяются или сжимаются за счет изменения влагосодержания.

Понять причину повышения проводимости мембран, содержащих различные присадки, помогает сопоставление данных ЯМР и проводимости гибридных мембран. Коэффициенты диффузии протонов, полученные из данных ЯМР  $^1H$  релаксации, определяются в основном миграцией протонов и молекул воды в широких порах, внутри которых находится большинство протонов и молекул воды. Их величины оказываются существенно выше, чем аналогичные величины коэффициентов диффузии протонов, рассчитанные из данных проводимости, которые лимитируются миграцией протона через узкие каналы. При этом скорость ЯМР  $^1H$  релаксации в композиционных мембранах может быть выше или ниже по сравнению с исходной системой, в то время как проводимость в композитах выше. На основании этого можно заключить, что увеличение ионной проводимости гибридных мембран происходит в первую очередь за счет влияния допанта на ионный перенос в каналах.

Формирование наночастиц допанта происходит в порах мембран, в которые проникает и прекурсор и взаимодействующий с ним реагент. Занимая определенный объем пор, наночастицы должны вытеснять из них воду. С другой стороны, влагосодержание определяется связыванием воды протонами функциональных групп, число которых после модификации остается тем же. Поэтому количество молекул воды, входящих в матрицу мембраны должно сохраняться или даже несколько увеличиваться за счет дополнительной сорбции на поверхности гидрофильных частиц. Действительно, результаты расчетов, проведенных на основании данных термогравиметрии показывают, что после введения 2.6 об.%  $SiO_2$ , суммарный объем пор увеличивается почти в 1.5 раза – от 22.5 до 33%. В случае введения гидрофобных частиц влагосодержание мембран несколько понижается, однако и в этом случае происходит увеличение объема нанопор.

Увеличение размера пор закономерно приводит и к росту размера соединяющих их каналов (рис. 2 а, б). Это, в свою очередь, приводит к ускорению переноса протонов через узкие каналы, который лимитирует проводимость мембраны в целом. Очевидно, что при этом должна понижаться и энергия активации проводимости, постепенно приближаясь к энергии активации переноса в объемных порах. В идеальном случае эта величина может приближаться к энергии активации проводимости водных растворов кислот, которая составляет около 5 кДж/моль. Исходя из данной модели, можно заключить, что понижение проводимости при высокой концентрации наночастиц обусловлено уменьшением подвижности раствора, находящегося между стенкой мембраны и частицами допанта (рис 3 в), поскольку допант заполняет часть объема пор внутри мембраны и перекрывает каналы проводимости. Это равносильно образованию новых узких «каналов», лимитирующих проводимость.

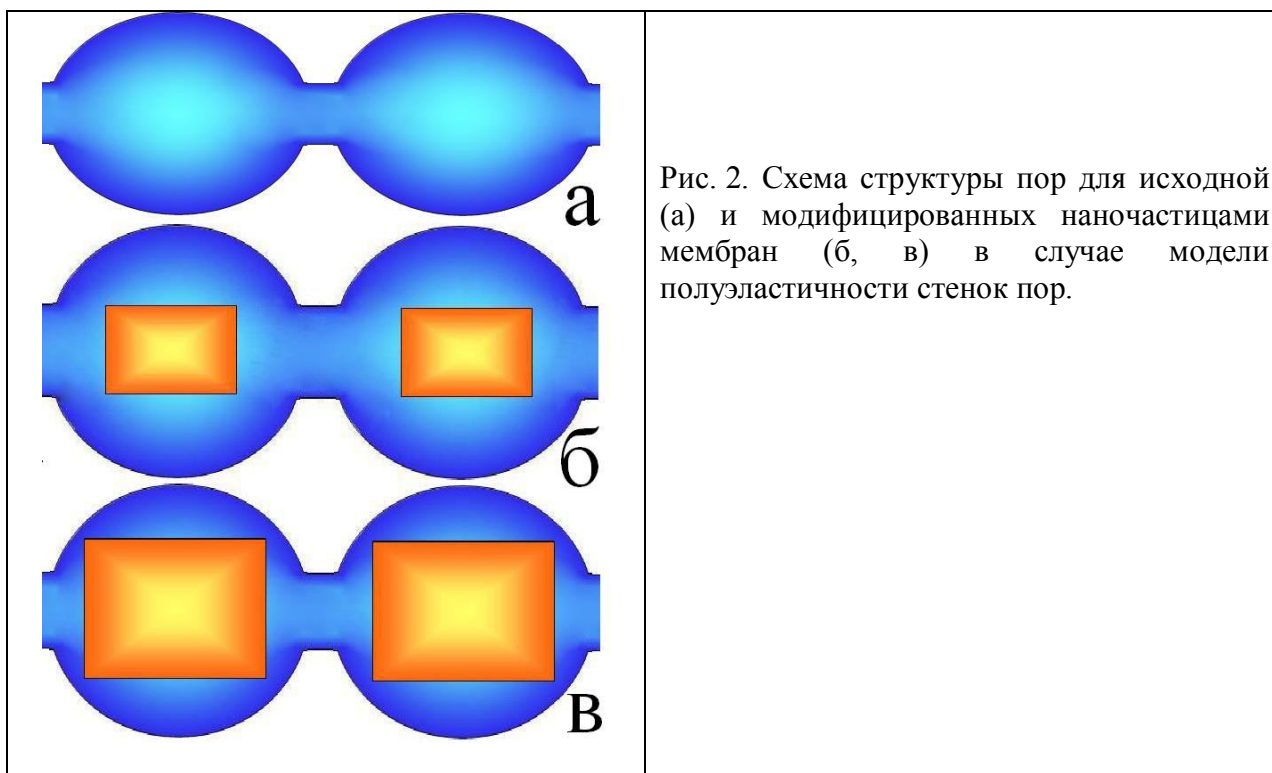


Рис. 2. Схема структуры пор для исходной (а) и модифицированных наночастицами мембран (б, в) в случае модели полуэластичности стенок пор.

В качестве одного из главных преимуществ гибридных мембран рассматривается возможность работы топливных элементов на их основе при пониженной влажности окружающей среды, при которой проводимость обычных мембран снижается на несколько порядков. Понижение влажности приводит к постепенной дегидратации мембран и резкому снижению объема пор и каналов, следствием чего является падение проводимости. В гибридных мембранах часть объема пор занята частицами допанта, что предотвращает их резкое сужение. Как следствие, большим оказывается и размер каналов, соединяющих поры. Не менее важную роль играет разнесенность этих функциональных групп в пространстве. В порах гибридных мембран содержится значительное число дополнительных кислородсодержащих группировок, которые также способны участвовать в процессе переноса протона. Это приводит к существенному понижению длины прыжка, необходимого для его переноса. Этот фактор, наиболее вероятно, вносит основной вклад в увеличение проводимости гибридных мембран при низкой влажности. Именно поэтому их проводимость при низкой влажности оказывается существенно выше по сравнению с недопированными.

Следует заметить, что природа поверхности допирующего агента при этом еще более существенно влияет на величину проводимости. Так, совместное допирование мембраны  $\text{SiO}_2$  и гетерополикислотой более чем на порядок увеличивает проводимость при 10% влажности по сравнению с мембраной допированной только  $\text{SiO}_2$ . Это связано с введением дополнительного числа кислых протонов – носителей тока, и понижением протонакцепторной способности частиц допанта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков В.В., Мchedlishvili Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. №11-12. С. 67.
2. Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 1094.
3. Jones D.J., Roziere J. // Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. Ed. by Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. V.3: Fuel Cell Technology and Applications, John Wiley & Sons, Ltd. 2003. 447 p.