

На правах рукописи

Новикова Светлана Александровна

**СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАННЫХ
МАТЕРИАЛОВ С МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ ЧАСТИЦАМИ
(Co, Ni, Cu, Ag)**

02.00.04-физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2010

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

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Алиханян Андрей Сосович

кандидат химических наук
Басов Николай Лукич

Ведущая организация: ГОУ ВПО Кубанский государственный
университет

**Защита диссертации состоится «21» декабря 2010 г. В 11 часов на
заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1,
Москва, Ленинский проспект 31.**

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

Автореферат разослан «19» ноября 2010 г.

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

Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Синтез наноматериалов является одной из ключевых проблем современного материаловедения. Это связано с тем, что наноразмерные материалы обладают рядом уникальных свойств, присущих макрообъектам. Основной проблемой в синтезе наночастиц является предотвращение процессов агрегации получаемых частиц, приводящих к увеличению размера и потере уникальных свойств. Одним из перспективных подходов для решения этой проблемы выступает синтез наночастиц в матрице материала, изолирующего частицы друг от друга и снижающего поверхностное натяжение, являющееся основной движущей силой процессов агрегации. В качестве такого материала можно рассматривать ионообменные мембраны, поскольку они имеют развитую систему пор и каналов, имеющих размеры порядка нескольких нанометров, где и формируются наночастицы, размер которых определяется размерами пор мембраны.

Получение наночастиц металлов, стабилизированных в полимерных матрицах, представляет интерес по нескольким причинам: наночастицы ряда металлов характеризуются высокой каталитической активностью, нетипичными магнитными свойствами, так некоторые металлсодержащие наночастицы проявляют суперпарамагнитные свойства. Матричная изоляция в мембранах позволяет получить эти частицы в стабильном виде.

С другой стороны, мембраны – перспективные и широко используемые материалы: их применяют в процессах очистки и разделения, для конструирования топливных элементов, в электрохимическом синтезе. Получение композиционных мембран с внедренными частицами является важным направлением современных технологий, так как позволяет улучшать транспортные свойства мембран или получать мембранные материалы с новыми свойствами. Например, задача уничтожения бактерий в загрязненных водах или на поверхности

мембранных материалов может быть решена путем введения в их состав наночастиц, поверхность которых обладает бактерицидными свойствами. Получение наночастиц со сложной структурой «ядро в оболочке» позволяет решать целый ряд задач: комбинировать свойства обоих металлов, стабилизировать синтезируемые частицы за счет заключения металла с высокой реакционной способностью в оболочку из инертного металла, экономить дорогостоящие металлы за счет получения наночастиц, поверхностный слой которых определяет основные свойства, а изолированное ядро состоит из более дешевого металла.

Немаловажным аспектом является и тот факт, что введение наночастиц оксидов кремния или циркония в поры перфторированных сульфокислотных ионообменных мембран МФ-4СК или сульфированного полиэфир(эфир)кетона (СПЭЭК), через которые осуществляется ионный перенос, приводит к изменению их транспортных свойств. В ряде случаев при этом достигается повышение их ионной проводимости. В качестве наиболее вероятных причин этого явления рассматривается сорбция на поверхности наночастиц подвижных катионов, приводящая к повышению концентрации дефектов, или увеличение влагосодержания за счет гидрофильной природы допанта. С этой точки зрения представляет интерес выяснение влияния наночастиц металлов с гидрофобной поверхностью на транспортные свойства мембран.

Цель настоящей работы

Целью работы являлось получение композиционных мембранных материалов на основе катионитных мембран СПЭЭК и МФ-4СК с внедренными наночастицами кобальта, никеля, меди и серебра, а также наночастицами переходных металлов со сложной структурой типа «ядро в оболочке», где ядро состоит из никеля, кобальта или меди, а оболочка из серебра, и исследование влияния внедренных частиц на транспортные

свойства мембран. Для выполнения этой цели представлялось необходимым решение следующих задач:

- получить композиционные материалы с внедренными металлическими частицами;
- охарактеризовать размер и характер распределения образующихся в матрицах мембран частиц;
- исследовать транспортные свойства мембран, включая ионную проводимость, диффузионную проницаемость при различном содержании металлов.

Научная новизна

В настоящей работе обнаружено, что частицы металлов (Co, Ni, Cu, Ag) в ионообменных матрицах характеризуются бимодальным распределением. Впервые изучено влияние внедренных частиц металлов на транспортные свойства ионообменных сульфокатионитных мембран МФ-4СК и СПЭЭК. Впервые в матрицах МФ-4СК и СПЭЭК получены биметаллические частицы состава Cu/Ag, Co/Ag, Ni/Ag.

Практическая значимость

Полученные сведения о способах синтеза моно- и биметаллических частиц могут быть использованы для получения композиционных мембран с улучшенными свойствами, например, бактерицидными свойствами серебра. Разработанные подходы могут применяться для синтеза наночастиц металлов для применения в электрофизических системах и в качестве катализаторов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методы синтеза моно- и биметаллических частиц металлов в матрицах мембран МФ-4СК и СПЭЭК.
2. Результаты исследования размеров и распределения частиц в мембране, влияние внедренных наночастиц на влагосодержание мембран.

3. Данные по ионной проводимости и диффузионной проницаемости композиционных мембран на основе МФ-4СК и СПЭЭК с внедренными частицами металлов.

Личный вклад автора

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

Апробация работы

Результаты исследований представлены на Российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Электромембранные технологии на базе фундаментальных исследований явлений переноса» (Краснодар, 2008), на 9-ом Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2008), IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2008), Международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Краснодар, 2009), 7-ой Всероссийской конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (Индустрия наносистем и материалы)» (Воронеж, 2009), 7-ом семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2010), 10-том Международном совещании “Fundamental problems of solid state ionics”, XIII Международной научно-технической конференции (Иваново, Суздаль, 2010), 9-том Международном симпозиуме «International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport» (Рига, 2010), Международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Краснодар, 2010), 5-той Международной конференции по мембранной науке и технологии ПЕРМЕА 2010 (Братислава, 2010).

Работа проводилась в рамках плана НИР Учреждения российской академии наук «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН» при поддержке программы Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ, 14 докладов на Российских и международных конференциях.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 118 страницах печатного текста, содержит 20 таблиц и 45 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 153 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обосновывается актуальность темы, выбор объектов и цели исследования.

1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены данные по методам синтеза наноматериалов. Детально описаны методы синтеза композиционных материалов «металл-ионообменная матрица», описаны структура и свойства полимерных мембран МФ-4СК и СПЭЭК, отмечены факторы, влияющие на транспортные свойства полимерных мембранных материалов. Приведены основные методы исследования транспортных свойств мембран. Раздел завершается формулировкой выводов из приведенных данных, обоснованием выбора целей и задач исследования.

2. Экспериментальная часть

Во второй главе изложены методики синтеза исследуемых соединений, а также описаны приборы, используемые для проведения физико-химических исследований.

Синтез композитов на основе мембранных материалов МФ-4СК и СПЭЭК заключался в чередовании ионообменного насыщения мембран катионами соответствующего металла с восстановлением для достижения необходимого количества металла.

Анализ микроструктуры образцов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии на установке LEOL JEM- 1011 при ускоряющем напряжении 100 кВ.¹

Элементный анализ проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 1 кВ².

Рентгенофазовый анализ полученных материалов осуществляли с использованием дифрактометра D/MAX-2000 фирмы «Rigaku» (излучение CuK альфа).³

Термогравиметрический анализ образцов проводили с помощью термовесов TG 209 F1 (Netzch, Германия) в интервале температур 20-150°C в платиновых тиглях. Скорость нагрева составляла 5 град./мин., навески 15-30 мг, чувствительность метода 0.0001 мг.⁴

Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AFS) осуществляли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage (“Thermo Jarrell Ash”, США)⁵.

¹ Микроскопические исследования образцов осуществлял д.т.н. Юрков Г.Ю. (ИМЕТ РАН)

² Съёмку микрофотографий осуществлял к.х.н. Иванов В.К. (ИОНХ РАН)

³ Съёмку спектров осуществлял к.х.н. Пинус И.Ю. (ИОНХ РАН)

⁴ Измерения выполняли, к.х.н. Стенина И.А., Лысова А.А., Караванова Ю.А. (ИОНХ РАН)

⁵ Измерения осуществлял к.х.н. Жиллов В.И. (ИОНХ РАН)

Измерения протонной проводимости проводили в контакте с водой в интервале температур 20-100°C. Для этого использовали мосты переменного тока “2В-1” в интервале частот 10 Гц ÷ 6 МГц на симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод. Величину электронной составляющей проводимости определяли путем измерения сопротивления образцов на постоянном токе с использованием того же прибора.

Для определения диффузионной проницаемости в сосуды, разделенные мембраной, помещали раствор хлорида натрия (1 моль/л) с одной стороны и деионизованную воду с другой. В ходе эксперимента измеряли изменение удельной электрической проводимости с помощью кондуктометра Эксперт-002 фирмы “Эконикс-эксперт”. На основании данных по электропроводности определяли концентрацию диффундирующего электролита.

3. Обсуждение результатов

3.1. Анализ состава и характера распределения металлосодержащих частиц в композиционных материалах

В разделе охарактеризован состав композиционных материалов, описаны размер образующихся частиц и характер распределения. Данные электронной микроскопии свидетельствуют о том, что допирование мембран приводит к образованию в матрице изолированных частиц, характеризующихся бимодальным распределением. Частицы размером 20-60 нм (рис. 1 а) предположительно формируются на поверхности мембраны, где нет пространственных ограничений на их размер. В то же время основную массу восстановленного металла составляют частицы размером 2-5 нм (рис. 1 б), которые образуются в порах мембран, ограничивающих их размер. Для того, чтобы доказать предположение о том, что более крупные частицы локализуются на поверхности и их число по сравнению с общим числом частиц незначительно, были проведены дополнительные исследования. Поверхность мембраны, допированной серебром, обрабатывалась механически (путем снятия поверхностного

слоя мелкой шкуркой) или химически (погружение в концентрированную HNO_3 на несколько секунд) для удаления серебра с поверхности мембраны. По данным электронной микроскопии после механической обработки число крупных частиц уменьшается в несколько раз. После химической обработки поверхности (рис. 1 б) в мембране остаются только частицы размером 2-5 нм, локализованные в объеме (поскольку за это время кислота до них продиффундировать не успевает). Полученные данные свидетельствуют о том, что более крупные частицы локализованы на поверхности мембраны. Аналогичная картина наблюдается и в случае мембраны СПЭЭК.

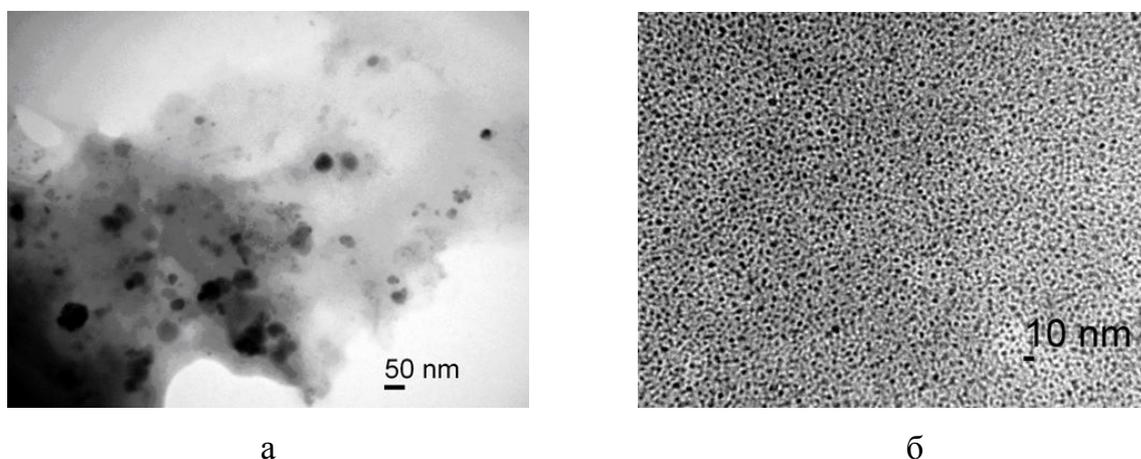


Рис. 1. Микрофотографии мембран: (а) МФ-4СК/ Ag; (б) МФ-4СК/Ag после химической обработки поверхности.

По данным рентгенофазового анализа в мембранах происходит формирование частиц кристаллического серебра. Средний размер частиц, рассчитанный по уширению линий рентгенограмм, составляет 20 нм. Образующиеся медь, кобальт и никель являются рентгеноаморфными.

Интенсивность линий рентгенограмм падает примерно на порядок после обработки поверхности образца шкуркой. После обработки азотной кислотой эти рефлексы исчезают и дифрактограмма представлена лишь очень слабыми и широкими линиями, характерными для рентгеноаморфных образцов. В то же время по данным просвечивающей электронной микроскопии мелкие частицы серебра с размером 2-5 нм все еще сохраняются в образце. Обобщая полученные данные, можно прийти к

заклучению о том, что расхождение данных о размерах частиц, полученных с помощью электронной микроскопии и по уширению пиков рентгенограмм, вполне закономерно. Действительно, атомы металла наружных слоев перераспределяют систему химических связей для компенсации недостаточной связанности (эффекты релаксации). За счет этого происходит изменение длин связей и расстояний между слоями. Кроме того, для мелкодисперсных частиц в силу ряда причин (меньшая связанность атомов или ионов на поверхности, их повышенная подвижность, минимизация сил поверхностного натяжения) может меняться структурный тип. Все это приводит к понижению упорядоченности и дополнительному уширению пиков рентгенограмм. Именно поэтому мелкодисперсные частицы размером в несколько нанометров не дают дифракционной картины вообще, либо дают лишь слабые, уширенные и смещенные линии. Поэтому при одновременном наличии в образце частиц разных (но нанометровых) размеров, наибольшую интенсивность на дифракционной картине будут давать частицы с наибольшим размером кристаллов (области комбинационного рассеяния). А интенсивность широких рефлексов от частиц с размером в несколько нанометров может быть пренебрежимо малой. С этой точки зрения данные РФА должны давать завышенные размеры частиц.

С другой стороны, в некоторых случаях на электронных микрофотографиях сложно различить отдельные частицы и их сrostки, что гораздо проще сделать с помощью РФА. Именно поэтому в нашем случае рентгенофазовый анализ позволяет зафиксировать лишь частицы с размером порядка 20 нм, в то время как более крупные из частиц, локализованные на поверхности мембран, обнаруженные нами с помощью электронной микроскопии, наиболее вероятно, представляют собой сrostки.

В случае биметаллических частиц показано, что в результате последовательного формирования в матрице мембраны различных

металлов удалось получить частицы со структурой «ядро в оболочке». При этом по отсутствию растворения активных металлов, формирующих ядро, в кислотах доказано, что ядро из более активного металла покрывается оболочкой из серебра полностью.

3.2. Транспортные свойства композиционных мембран МФ-4СК

В этом разделе приведены данные по ионной проводимости и диффузионной проницаемости композиционных материалов, полученных на основе мембран МФ-4СК. Некоторые из полученных данных представлены на рис. 2 и 3.

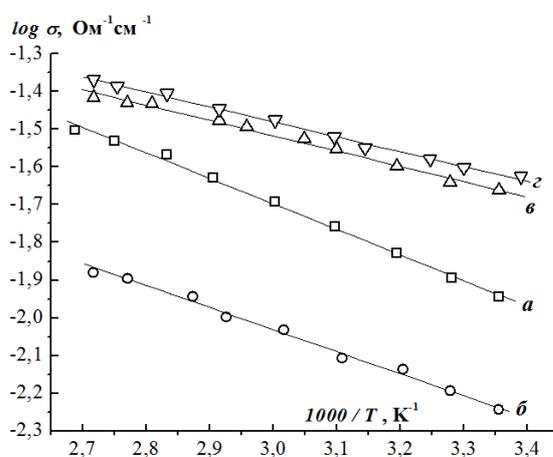


Рис. 2. Температурные зависимости протонной проводимости мембран МФ-4СК, модифицированных серебром: а) 0% Ag; б) 1,4 об. % Ag; в) 2,4 об.% Ag; г) 3,1 об.% Ag.

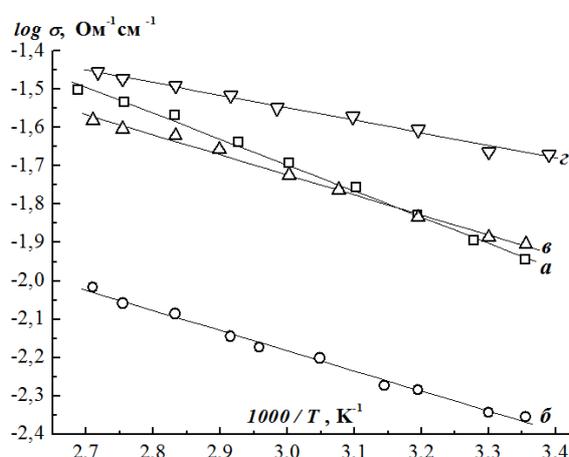


Рис. 3. Температурные зависимости протонной проводимости мембран МФ-4СК, модифицированных медью: а) 0% Cu; б) 0,7 об.% Cu; в) 1,4 об.% Cu; г) 2,1 об.% Cu.

При внедрении небольшого количества допанта (1,4 об. % Ag и 0,7 об.% Cu) наблюдается уменьшение значения протонной проводимости (рис. 2 и 3), что в первую очередь связано с частичным замещением протонов на катион металла, так как мембрана МФ-4СК является сильной кислотой ($pK_a = -6$). Уменьшение концентрации протонов приводит к уменьшению количества высокоподвижных носителей заряда и, следовательно, уменьшению проводимости. Это предположение

подтверждается данными об уменьшении сорбционной обменной емкости мембран после внедрения допанта.

В то же время рост концентрации допанта за счет увеличения числа циклов обработки приводит к увеличению проводимости. Возможной причиной этого может являться то, что перенос заряда в таких системах частично осуществляется через металлические частицы. В то же время вклад электронной проводимости оставался незначительным и составлял 0.1-0.2% для мембран, допированных серебром, и 0.08-0.15% для мембран, допированных медью. Следует отметить, что электронная проводимость исходной мембраны МФ-4СК была немногим меньше и составляла 0.05% от общей проводимости. Это свидетельствует о том, что концентрация внедренных частиц недостаточна для формирования прямых электрических контактов между частицами металлов.

Согласно модели Гирке за счет процессов самоорганизации в гидрофобной матрице мембраны типа Нафион, к которому относится мембрана МФ-4СК, происходит формирование нанопор (2-5 нм), заполненных гидрофильными $-SO_3H$ -группами и молекулами воды. Перенос ионов между ними обеспечивается за счет соединяющих их каналов. Таким образом, из-за гидрофильной природы реагентов, можно ожидать формирования наночастиц именно в этих порах в результате модификации. Принимая во внимание полуэластичность стенок, мы предположили, что поры и каналы расширяются при внедрении в них наночастиц. Известно, что ионная проводимость мембран лимитируется именно ионным переносом в нанопорах. Поэтому рост ионной проводимости мембран, модифицированных гидрофобными наночастицами, может быть объяснен главным образом влиянием допанта на структуру пор и каналов.

Термический анализ подтверждает данное предположение. Как видно из табл. 1, при низкой концентрации металла в мембранах их влагосодержание существенно ниже по сравнению с немодифицированной

мембраной. Это может быть связано с несколькими факторами. Во-первых, поверхность металла является гидрофобной, что препятствует сорбции воды, во-вторых, часть протонов с высокой степенью гидратации замещается на катионы металлов; в-третьих, внедренная частица исключает некоторый объем в поре мембраны. В то же время рост концентрации металла и, соответственно, размера наночастиц приводит к увеличению влагосодержания, которое, безусловно, приводит и к росту размера пор. В случае полуэластичности стенок пор мембраны за дальнейшим увеличением объема наночастиц (>3-4 об.%) следует уменьшение влагосодержания. Действительно, влагосодержание для мембран, содержащих 4,0 и более об.% Ag, вновь понижается. Кроме того, крупные частицы металла при этом перекрывают значительную часть пространства поры, что может привести к созданию дополнительных препятствий для перемещения катионов.

Таблица 1.

Влагосодержание исходной и композиционных мембран МФ-4СК.

	МФ-4СК	МФ-4СК/ 1,4 об. % Ag	МФ-4СК/ 2,4 об. % Ag	МФ-4СК/ 3,1 об. % Ag
W, мас.%	19,6	10,9	15,8	16,9
	МФ-4СК	МФ-4СК/ 0,7 об.% Cu	МФ-4СК/ 1,4 об. % Cu	МФ-4СК/ 2,1 об. % Cu
W, мас.%	19,6	7,2	14,9	15,7

В согласии с этим объяснением находятся и данные об энергии активации переноса для исходной и композиционной мембран (табл. 2). Модификация мембраны металлом приводит к снижению энергии активации проводимости, которая определяется переносом протонов в узких каналах мембран, где подвижность протона минимальна. Минимальное значение энергии активации приходится на 3,1 об.% Ag и 2,1 об.% Cu. При дальнейшем увеличении количества внедренного допанта

энергия активации начинает увеличиваться. Таким образом, можно заключить, что увеличение протонной проводимости может объясняться увеличением размера каналов.

Таблица 2.

Энергия активации проводимости для исходной и композиционных мембран МФ-4СК, кДж/моль.

	МФ-4СК	МФ-4СК/ 1,4 об.%Ag	МФ-4СК/ 2,4 об.%Ag	МФ-4СК/ 3,1 об.%Ag	МФ-4СК/ 4,0 об. % Ag
Ea	16,8±0,3	12,4±0,7	7,8±0,5	7,4±0,2	11,2±0,5
	МФ-4СК	МФ-4СК/ 0,7 об.% Cu	МФ-4СК/ 1,4 об. % Cu	МФ-4СК/ 2,1 об. % Cu	МФ-4СК/ 2,8 об. % Cu
Ea	16,8±0,3	11,5±0,3	10,0±0,3	6,0±0,4	8,1±0,3

Получены данные по диффузионной проницаемости композиционных мембран МФ-4СК с внедренными металлическими частицами (табл. 3).

Таблица 3.

Значения диффузионной проницаемости для исходной и композиционных мембран МФ-4СК в растворе 1М NaCl, см²/с.

МФ-4СК	МФ-4СК/ 1,4 об. % Ag	МФ-4СК/ 2,4 об. % Ag	МФ-4СК/ 3,1 об. % Ag
$(3,19±0,02) \cdot 10^{-7}$	$(2,75±0,02) \cdot 10^{-7}$	$(2,04±0,03) \cdot 10^{-7}$	$(1,83±0,05) \cdot 10^{-7}$
МФ-4СК	МФ-4СК/ 0,7 об.% Cu	МФ-4СК/ 1,4 об. % Cu	МФ-4СК/ 2,1 об. % Cu
$(3,19±0,02) \cdot 10^{-7}$	$(2,38±0,03) \cdot 10^{-7}$	$(2,21±0,03) \cdot 10^{-7}$	$(1,13±0,02) \cdot 10^{-7}$

Поскольку транспорт частиц одного заряда в мембранах невозможен, диффузионная проницаемость катионообменных мембран лимитируется переносом анионов, характеризующихся более низкой подвижностью,

которая осуществляется лишь за счет их переноса по внутривещному раствору. Показано, что в результате модификации происходит уменьшение диффузионной проницаемости за счет блокирования пор и каналов мембраны внедренными частицами и процессов частичного замещения протонов на катион металла. Это свидетельствует о понижении коэффициентов диффузии анионов в мембранах. В соответствии с данными импедансной спектроскопии в случае мембраны МФ-4СК скорость переноса катиона при модификации увеличивается. Совокупность этих данных свидетельствует о том, что мембрана МФ-4СК после модификации становится более селективной по отношению к катионам.

3.3. Транспортные свойства композиционных мембран СПЭЭК

Данный раздел посвящен изучению ионной проводимости и диффузионной проницаемости композиционных материалов, полученных на основе мембраны из сульфированного полиэфир(эфир)кетона СПЭЭК. Проводимость мембран СПЭЭК существенно зависит от степени сульфирования. При высоких степенях сульфирования проводимость СПЭЭК превышает проводимость МФ-4СК, но при этом мембраны СПЭЭК сильно набухают и даже плавятся в гидратной воде при повышенной температуре.

На рис. 4 представлены температурные зависимости проводимости СПЭЭК с разной степенью сульфирования (степень сульфирования указана в скобках в %) и композиционных мембран СПЭЭК, модифицированных серебром. Внедрение серебра уменьшает значение проводимости мембраны СПЭЭК. Количество носителей заряда при этом уменьшается в меньшей степени по сравнению с МФ-4СК, так как в случае мембраны СПЭЭК сульфогруппы менее кислотные ($pK_a \approx -1$). Главной причиной уменьшения проводимости является блокирование пор и каналов мембраны внедренными частицами, что подтверждается данными по влагосодержанию мембран, которое при внедрении металла

уменьшается. Значения влагосодержания исходных и композиционных мембран СПЭЭК представлены в табл. 4.

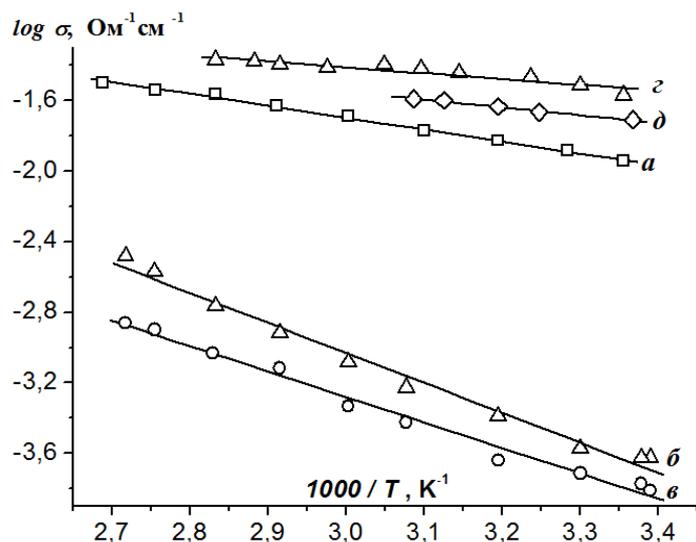


Рис. 4. Температурные зависимости протонной проводимости мембран: а) МФ-4СК; б) СПЭЭК (35%); в) СПЭЭК (35%)/Ag; г) СПЭЭК (51%); д) СПЭЭК (51%/ Ag).

Таблица 4.

Влагосодержание исходных и композиционных мембран СПЭЭК с различной степенью сульфирования.

	СПЭЭК(35%)	СПЭЭК(35%)/Ag	СПЭЭК(51%)	СПЭЭК(51%)/Ag
W, мас.%	40,1	24,3	50,3	35,5

При увеличении числа циклов обработки мембраны СПЭЭК количество внедренного металла возрастает значительно меньше по сравнению с МФ-4СК. Так, после первой загрузки металла количество внедренного в СПЭЭК серебра составляет 2,3 об. %, а после второй - 2,5 об.%. Проводимость после второй загрузки металла также уменьшается. Это свидетельствует о том, что стенки пор мембран СПЭЭК менее эластичные по сравнению с МФ-4СК, и существенного уширения пор и каналов при внедрении наночастиц не происходит. Энергия активации проводимости при этом увеличивается или остается практически без изменения (табл. 5). Это согласуется с литературными данными о менее развитой системе пор в этом полимере.

Таблица 5.

Энергия активации проводимости для исходных и композиционных мембран СПЭЭК с различной степенью сульфирования, кДж/моль.

	СПЭЭК(51%)	СПЭЭК(51%)/Ag	СПЭЭК (35%)	СПЭЭК(35%)/Ag
Ea	6,4±0,8	8,5±0,5	32,5±1,2	30,5±2,7

Диффузионная проницаемость мембраны СПЭЭК (табл. 6) также существенно зависит от степени сульфирования. Так, для полимера со степенью сульфирования 35% диффузионная проницаемость на порядок меньше по сравнению с МФ-4СК, а при степени сульфирования 51% на порядок больше по сравнению с МФ-4СК. Аналогично результатам, полученным для МФ-4СК, при внедрении металла наблюдается уменьшение диффузионной проницаемости мембраны СПЭЭК за счет блокирования пор и каналов мембраны внедренными частицами металла.

Таблица 6.

Значения диффузионной проницаемости для исходных и композиционных мембран СПЭЭК с различной степенью сульфирования в растворе 1М NaCl, см²/с.

СПЭЭК(51%)	СПЭЭК(51%)/Ag	СПЭЭК (35%)	СПЭЭК(35%)/Ag
(2,0±0,1)*10 ⁻⁶	(9,0±0,3)*10 ⁻⁷	(4,4±0,3)*10 ⁻⁸	(3,8±0,2)*10 ⁻⁸

4. Выводы

1. Получены композиционные мембраны с наночастицами металлов (Co, Ni, Cu, Ag) и с биметаллическими частицами состава Cu/Ag, Co/Ag, Ni/Ag со структурой «ядро в оболочке» на основе ионообменных мембран МФ-4СК и СПЭЭК.
2. Методом просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показано, что формирующиеся частицы

характеризуются бимодальным распределением, более крупные из которых (20-50 нм) локализованы на поверхности, а мелкие (3-5 нм) – в порах мембраны.

3. Методом импедансной спектроскопии изучена ионная проводимость полученных композиционных материалов. Установлено, что внедрение частиц металла существенным образом влияет на транспортные свойства мембран. В случае МФ-4СК, их проводимость, убывая на первых этапах допирования, возрастает при увеличении количества внедренного металла, а энергия активации проводимости при этом понижается.
4. Сделано предположение о том, что повышение ионной проводимости мембран в первую очередь обусловлено изменением размера их пор и каналов в результате модификации.
5. Показано, что диффузионная проницаемость модифицированных мембран понижается, что приводит к росту селективности протекающих в них транспортных процессов.

Основные результаты были опубликованы в следующих изданиях:

1. Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с металлсодержащими частицами меди и серебра // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.6. С. 887-892.
2. Novikova S.A., Yurkov G.Yu., Yaroslavtsev A.B. Synthesis and transport properties of membrane materials with metal nanoparticles incorporated // Mendeleev Communications. 2010. 20. №2. P. 89–91.

3. Новикова С.А., Юрков Г.Ю., Ярославцев А.Б. Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с металлсодержащими частицами меди и серебра на основе перфторированной мембраны МФ-4СК и сульфированного полиэфирэфиркетона // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 885-891.
4. Novikova S.A., Safronova E.Yu., Lysova A.A., Yaroslavtsev A.B. Influence of incorporated nanoparticles on MF-4SC membrane ion conductivity // Mendeleev communications. 2010. 20. №3. P. 156-157.
5. Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с наночастицами металла// Материалы российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Электромембранные технологии на базе фундаментальных исследований явлений переноса». Краснодар. 2008. С. 186.
6. Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Композиционные материалы на основе мембран МФ-4СК с внедренными наночастицами металлов // Труды 9-ого Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черноголовка. 2008. С. 108.
7. Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Композиционные мембраны с внедренными наночастицами металлов на основе мембран МФ-4СК и сульфированного полиэфиркетона // IV Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». Материалы конференции. Т. I. Воронеж. 2008. С. 821-822.
8. Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. Composite materials based on membrane MF-4SC and sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) with metal

nanoparticles incorporated // Book of abstracts of International Conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”. Krasnodar. 2009. P. 141-142.

9. Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с внедренными наночастицами металлов на основе мембран МФ-4СК и сульфированного полиэфирэфиркетона// Материалы 7-ой Всероссийской конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (Индустрия наносистем и материалы)», Воронеж, 2009. С. 262-263.

10. Ярославцев А.Б., Сафронова Е.Ю., Новикова С.А. Гибридные мембранные материалы, содержащие наночастицы неорганических веществ // 7-ой семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск. 2010. С. 19.

11. Лысова А.А., Новикова С.А., Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Механизм ускорения ионного переноса в гибридных мембранах // 10th international meeting “Fundamental problems of solid state ionics”. С. 41.

12. Сафронова Е.Ю., Лысова А.А., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Механизм ионного переноса в гибридных мембранах // XIII Международная научно-техническая конференция. Иваново. Суздаль. 2010. С. 20.

13. Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. Preparation and characterization of transport properties of membranes with bimetallic core-shell nanoparticles incorporated // 9-th ISSFIT International Symposium Systems with Fast Ionic Transport. Riga. 2010. P. 126.

14. Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. Intermatrix synthesis of membrane stabilized by mono and bimetallic (core in shell) nanoparticles // International conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”. Krasnodar. 2010. P. 130.

15. Novikova S., Safronova E., Lysova A., Yaroslavtsev A. On the mechanism of proton conductivity increase in hybrid membranes // International conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”. Krasnodar. 2010. P. 128-129.
16. Лысова А.А., Новикова С.А., Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Механизм ускорения ионного переноса в гибридных мембранах // 10-th international meeting “Fundamental problems of solid state ionics”. Chernogolovka. 2010. P. 44.
17. Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. Synthesis and transport properties of membrane materials with metal nanoparticles incorporated // 5-th Membrane Science and Technology Conference of the Visegrad Countries with Wider International Participation PERMEA 2010. Tatransk´e Matliare. Slovakia. September 4-8. 2010. P. 165.
18. Yaroslavtsev A.B., Safronova E.Yu., Lysova A.A., Novikova S.A., Stenina I.A., Volkov V.I. Ion conductivity of hybrid ion exchange membranes incorporating nanoparticles // 5-th Membrane Science and Technology Conference of the Visegrad Countries with Wider International Participation PERMEA 2010, Tatransk´e Matliare. Slovakia. September 4-8. 2010. P. 105.