

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2022 г.

Работа выполнена в лаборатории ионики функциональных материалов  
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»

Научный руководитель: **Стенина Ирина Александровна**

д.х.н., профессор РАН

Официальные оппоненты:

**Лукашин Алексей Викторович**

д.х.н., член-корреспондент РАН, профессор  
ФГБОУ ВО «Московский Государственный  
Университет имени М.В. Ломоносова»

**Кононенко Наталья Анатольевна**

д.х.н., профессор,  
ФГБОУ ВО «Кубанский Государственный  
Университет»

Ведущая организация: ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского  
отделения Российской академии наук» (ИХТТ УрО РАН)

Защита диссертации состоится 12 мая 2022 года в 11 часов на заседании  
диссертационного совета 01.4.015.94 на базе ФГБУН «Институт общей и  
неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН» по адресу: 119991, г.  
Москва, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться у учёного секретаря ИОНХ РАН  
(Ленинской проспект, 31) и на сайте ИОНХ РАН <http://www.igic.ras.ru>

Автореферат разослан 11 апреля 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 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, импедансная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, кондуктометрия, 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 выводах.

### **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.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15–химия твёрдого тела (отрасль наук – химические), в пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и

активирования твердофазных реагентов; 6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

Автор выражает благодарность:

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, поставлена её цель, обоснована научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **литературном обзоре** приведены способы классификации мембран, описано строение гомогенных и гетерогенных катионообменных мембран, рассмотрены сходства и отличия в их структуре и свойствах. Проведено сравнение транспортных свойств и ионообменной ёмкости известных промышленных мембран, а также описаны методы их исследования. Особое внимание отведено работам, посвященным методам модификации мембран, основным типам допантов, в частности, проводящих полимеров и неорганических оксидов, и свойствам модифицированных ими мембран. Описаны перспективные области применения композиционных мембранных материалов. В заключительной части главы приведено обоснование выбора объектов исследования, цели и задач работы.



**Экспериментальная часть** содержит описание методов синтеза и исследования материалов, используемых в работе.

Оксидные материалы получали из 0,2М растворов  $ZrOCl_2$ ,  $Ce(NO_3)_3$  или  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  гидролизом водным раствором аммиака. Функционализацию поверхности проводили в случае  $ZrO_2$  обработкой 0,02 или 0,3 М раствором  $H_3PO_4$ , а в случае  $CeO_2$  – 0,2 или 1 М растворами серной или фосфорной кислот.

Перед и после модификацией все мембраны (МФК, RALEX, Nafion и МФ-4СК) кондиционировали по стандартным методикам. Композиционные мембранные материалы, содержащие оксиды циркония или церия, были получены методом *in situ* из следующих прекурсоров: 0,2 М  $ZrOCl_2$ , 0,01 М  $Ce(NO_3)_3$ , 0,3 М  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ , 0,05 М  $Ce(SO_4)_2$  или  $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4$ . Массовая доля аммиака в гидролизующем растворе составляла 8%. Функционализацию поверхности оксидов проводили обработкой соответствующего мембранного материала 0,2 или 1 М растворами  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  (в случае  $CeO_2$ ),  $NaHSO_4$  или  $NaH_2PO_4$  (в случае  $ZrO_2$ ). Полученные композиционные материалы далее по тексту обозначены как Mem-M\_nX (Mem = МФК, МФ-4СК, N (Nafion) или RALEX, M – Zr или Ce, n – концентрация раствора, которым проводили функционализацию оксида, X – S или P в зависимости от модификации сульфо- или фосфорнокислотными группами).

PEDOT в матрице мембраны Nafion-117 (N) получали методом окислительной полимеризации. В первом случае {I} исходную мембрану выдерживали в 0,002 или 0,01 растворе мономера (3,4-этилендиокситиофена) (EDOT) в 0,1 М соляной кислоте, во втором {II} – в растворе окислителя  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Затем мембрану обрабатывали раствором второго реагента ( $(NH_4)_2S_2O_8$  или EDOT соответственно). В обоих случаях использовали 1,25- или 2,5-кратный избыток окислителя. Концентрация мономера, соотношение мономер/окислитель, серия приведены в конце обозначения, например, Nafion/PEDOT(0,002 М, 1/2,5)-{I}.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра «Rigaku D/MAX 2200» (излучение Cu-K $\alpha$ ). Расчет области когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Шеррера. Инструментальное уширение линий определяли на стандартном порошке гексаборида лантана LaB6 (Standard Reference Material® 660a).

Кондуктометрические измерения проводили в диапазоне частот  $10\text{-}2\cdot 10^6$  Гц в интервале температур 25-85°C с помощью импедансметра Элинс Z1500 PRO. Величину ионной проводимости при каждой температуре находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Измерения проводили в деионизованной воде или при заданной величине относительной влажности. Изучение взаимной диффузии (D) и диффузионной проницаемости (P) проводили в двухкамерной ячейке, разделённой исследуемым образцом, для следующих систем растворов NaCl/HCl (D), NaCl/H<sub>2</sub>O (P) или HCl/H<sub>2</sub>O (P). Измерение величины pH или концентрации соли проводили с помощью pH-милливольтметра Эконикс-Эксперт-001 и кондуктометра Эконикс-Эксперт-002 соответственно. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на термовесах Netzsch TG 209. Спектры в УФ и видимой областях были записаны в кварцевых кюветах на спектрофотометре CARY 100. Определение ионообменной ёмкости образцов проводили методом обратного титрования. Анализ микроструктуры проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного рентгеноспектральным детектором Oxford X-Max. ИК-спектры регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения с помощью ИК-спектрометра Nicolet iS5 с приставкой Specac Quest. Газопроницаемость полученных мембран изучали методом газовой хроматографии по методике, приведенной в [1]. Ячейка для оценки откликов системы ПД-сенсоров и методика эксперимента описаны в [2]. Вольтамперные характеристики (ВАХ) и эффективные числа переноса мембранных материалов с помощью потенциостата-гальваностата Elins P30J. Формирование МЭБ ТЭ и испытание материала проводили в соответствии с методикой, описанной в [3].

**Обсуждение результатов** состоит из нескольких разделов.

***Получение функционализированных оксидов циркония и церия и изучение их свойств***

По данным ИК-спектроскопии функционализация поверхности сульфидо- и фосфорнокислотными группами всех оксидов прошла успешно. Согласно РФА, на начальных стадиях термолиза (до 500°C) оксида циркония происходит формирование метастабильной тетрагональной модификации ZrO<sub>2</sub>, которая при дальнейшем нагревании (650-850° C) частично переходит в

моноклинную. При этом модификация фосфорной кислотой позволяет значительно уменьшить размер частиц оксида и приводит к стабилизации его тетрагональной модификации вплоть до 850°C. Рентгенограмма оксида церия, полученного из  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , соответствует диоксиду церия (PDF-2 №34-0394). При его обработке раствором  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  происходит уменьшение размера частиц  $\text{CeO}_2$ , в то время как обработка раствором  $\text{NaHSO}_4$  приводит к образованию крупных частиц  $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . Рефлексы на рентгенограммах всех образцов, полученных из  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , относятся к диоксиду церия, причём обработка оксидов растворами кислых солей практически не влияет на вид рентгенограмм.

Согласно данным ТГА, в интервале температур 25-280°C все полученные образцы оксида церия теряют воду, причём влагосодержание образцов, полученных из  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  оказалось выше. Потеря сульфогрупп начинается при 640°C и для полученных из  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  образцов протекает полностью до температуры 910°C, в то время как для полученных из  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  оксидных материалов в исследуемом диапазоне температур (25-910° С) не заканчивается. Потери фосфорнокислотных групп в диапазоне 25-910°C не происходит.

Поскольку допант может вносить существенный вклад в проводимость гибридных мембранных материалов, на примере оксида церия было проведено исследование проводимости полученных образцов. Показано, что введение сульфокислотных групп приводит к падению проводимости. Образцы оксида церия, полученные из  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  и модифицированные фосфорнокислотными группами, напротив, характеризуются большей проводимостью по сравнению с исходным  $\text{CeO}_2$  (при 65°C  $3,5 \cdot 10^{-4}$  и  $3,9 \cdot 10^{-5}$  См/см соответственно).

### ***Мембранные материалы на основе МФ-4СК и оксида циркония с функционализированной поверхностью***

Модификация оксидом циркония приводит к снижению ионообменной ёмкости композиционных материалов (табл. 1) за счёт образования солевых мостиков между функциональными группами материала и поверхностью оксида циркония. Кроме того, несколько снижается влагосодержание из-за вытеснения внутрипоровой воды допантом. При функционализации поверхности оксида солевые мостики разрушаются за счёт увеличения

кислотности поверхности. Содержание допанта при обработке фосфорной кислотой несколько увеличивается, и снижается при обработке серной кислотой за счёт частичного растворения оксида циркония.

Частичное связывание функциональных групп мембранного материала в случае МФ-4СК-Zr подтверждается более низкими значениями его проводимости по сравнению с исходной МФ-4СК (рис. 1). При этом модификация оксида кислотными группами позволяет добиться возвращения проводимости к исходным значениям и даже их превысить за счёт введения дополнительных носителей электричества. Наибольшими значениями проводимости обладают материалы МФ-4СК-Zr\_1P и МФ-4СК-Zr\_1S.

Введение оксида циркония в МФ-4СК приводит к снижению диффузионной проницаемости, характеризующей скорость нежелательного для катионообменного материала анионного транспорта, в кислой среде с  $5,2 \cdot 10^{-7}$  до  $2,9 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. При этом коэффициенты взаимной диффузии  $H^+/Na^+$  увеличиваются с  $1,2 \cdot 10^{-6}$  до  $5,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. Модификация оксида циркония сульфо- или фосфорнокислотными группами приводит к ещё более выраженному изменению диффузионных параметров. Так, диффузионная проницаемость и коэффициент взаимной диффузии МФ-4СК-Zr\_1P соответственно составляют  $1,9 \cdot 10^{-7}$  и  $8,0 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. Таким образом, после модификации числа переноса анионов уменьшаются с 0,30 до 0,02, что позволяет говорить об увеличении селективности полученных образцов более чем на порядок.

Таблица 1. Содержание допанта ( $\omega_{\text{доп}}$ ,  $\pm 0,2\%$ ), ионообменная ёмкость (ИОЕ,  $\pm 0,02$  мэкв/г) и влагосодержание ( $\omega_{H_2O}$ ,  $\pm 1\%$ ) композиционных мембранных материалов на основе МФ-4СК

Мембранный материал	$\omega_{\text{доп}}$	ИОЕ	$\omega_{H_2O}$
МФ-4СК	-	0,59	17
МФ-4СК-Zr	5,1	0,53	16
МФ-4СК-Zr 0,2P	7,0	0,78	17
МФ-4СК-Zr 1P	7,9	0,81	19
МФ-4СК-Zr 0,2S	1,7	0,64	16
МФ-4СК-Zr 1S	0,5	0,71	18

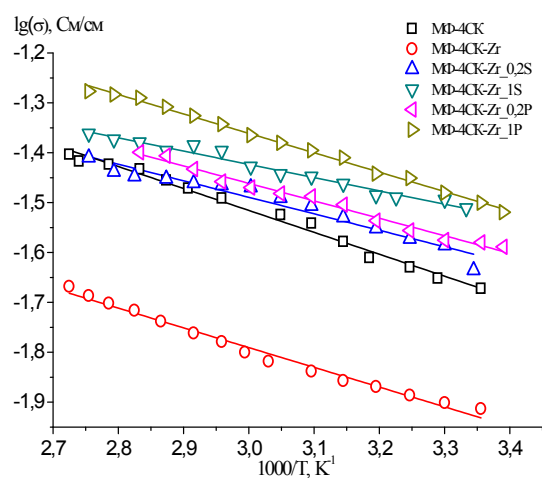


Рис. 1. Проводимость материалов на основе МФ-4СК и поверхностно модифицированного оксида циркония в контакте с водой

## *Мембранные материалы на основе Nafion-117 и оксида церия с функционализированной поверхностью*

В гибридных мембранных материалах, полученных из прекурсора, содержащего церий в катионной форме (CeIII:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  или CeIV:  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ), концентрация допанта оказалось несколько выше (до 2,2 масс. %), чем для образцов, полученных из прекурсора, содержащего его в анионной форме (CeIV:  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  или  $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ ) (до 1,0 масс.%). При этом для всех образцов, полученных из прекурсоров, содержащих CeIV, распределение оксида церия по толщине мембраны равномерное, в то время как в образцах, полученных из нитрата церия, допант сконцентрирован в приповерхностной области мембранного материала (рис. 2). По всей видимости, в случае использования в качестве прекурсора нитрата церия катионы  $\text{Ce}^{3+}$ , замещая протоны, образуют прочные связи с сульфогруппами мембраны Nafion-117, что препятствует их дальнейшему продвижению вглубь пленки.

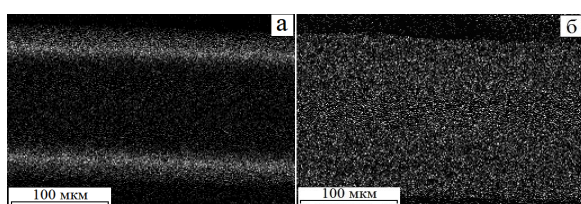


Рис. 2. Распределение церия по толщине мембранных материалов N-CeIII (а) и N-CeIV (б) согласно данным PCMA

из сульфосодержащих прекурсоров, и N-CeIV\_1P оказывается выше таковой исходной мембраны (рис. 3). Скорее всего, это связано с лучшим удержанием

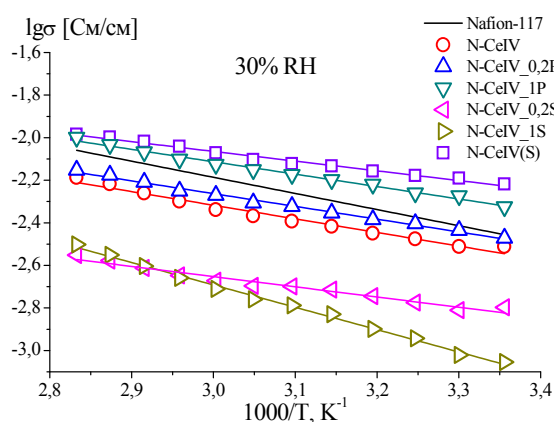


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости мембран на основе Nafion-117 и оксида церия при 30% относительной влажности

для МЭБов с Nafion-117 и модифицированной мембраной составили 233 и

В контакте с водой все полученные образцы обладают меньшей проводимостью по сравнению с исходной мембраной Nafion-117. Однако при 30%-ной влажности проводимость образцов, полученных из сульфосодержащих прекурсоров, и N-CeIV\_1P оказывается выше таковой исходной мембраны (рис. 3). Скорее всего, это связано с лучшим удержанием воды при пониженной влажности данными образцами и вкладом поверхности оксида церия в транспорт протона по мембранному материалу.

Для испытаний полученных мембранных материалов в ТЭ были приготовлены МЭБ с мембранами Nafion-117 и модифицированной мембраной N-CeIV(S), оксид церия в которой получен из  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . Максимальные значения мощности ТЭ

276 мВт/см<sup>2</sup> и 287 и 433 мВт/см<sup>2</sup> при 25 и 60°С соответственно. Наблюдается также и увеличение плотности тока при напряжении 0,4 В. Для МЭБов на основе Nafion-117 и модифицированного образца ее значения составили 582 и 689 мА/см<sup>2</sup> и 714 и 1080 мА/см<sup>2</sup> при 25 и 60°С соответственно.

### **Мембранные материалы на основе Nafion-117 и PEDOT**

При обработке мембраны Nafion-117, предварительно выдержанной в растворе EDOT, раствором персульфата аммония в электронном спектре поглощения наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 427 нм, соответствующей олигомерной форме PEDOT, и рост полос при 505, 587 и 710 нм, последние две из которых соответствуют нейтральной форме PEDOT (рис. 4а). На электронных спектрах, полученных в ходе синтеза PEDOT в Nafion-117, предварительно выдержанной в растворе окислителя, заметно наличие индукционного периода (около 40 мин) (рис. 4б). Видимо, сначала происходит формирование отдельных окисленных молекул 3,4-этилендиокситиофена. После чего начинает возрастать интенсивность полос, соответствующих олигомерам PEDOT, и появляется полоса, характерная для его нейтральной формы, интенсивность которой в дальнейшем увеличивается незначительно. Это свидетельствует о том, что доминирующим процессом является вхождение в мембрану дополнительных количеств мономера. Только в ходе кондиционирования композиционного мембранного материала происходит доокисление кислородом воздуха сорбированных молекул 3,4-этилендиокситиофена. Подобный процесс может приводить к большему содержанию окисленных высокопроводящих форм PEDOT и, следовательно, более высоким значениям проводимости полученных материалов.

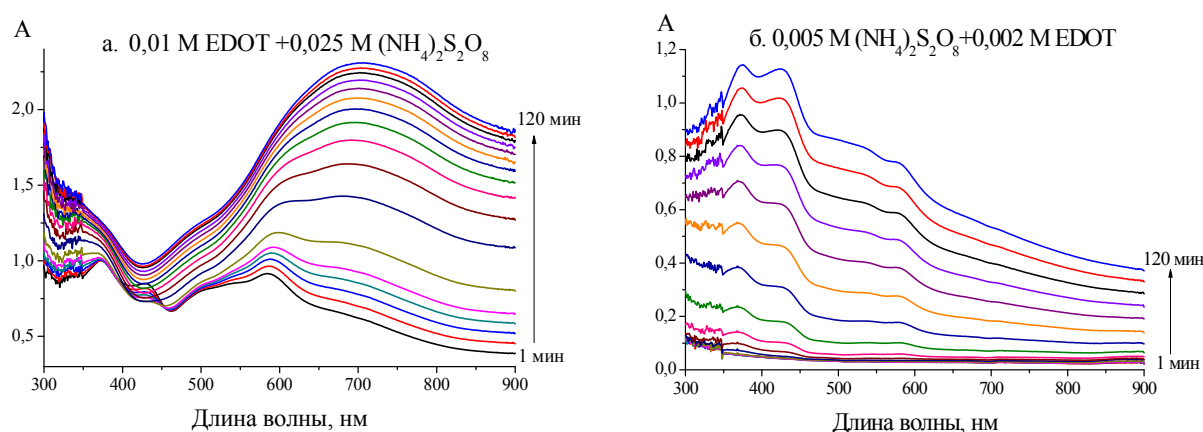


Рис. 4. Электронные спектры поглощения при полимеризации EDOT в Nafion-117, предварительно выдержанной в растворе EDOT (а) и в растворе окислителя (б)

По данным ИК-спектроскопии, в мембранных материалах на основе Nafion-117 и PEDOT, присутствуют полосы колебаний, относящиеся как к иониту, так и к PEDOT, что подтверждает успешное введение последнего в матрицу Nafion-117.

Все полученные мембранные материалы обладают повышенной по сравнению с исходной пленкой проводимостью, которая тем выше, чем больше содержание PEDOT в материале. Проводимость материалов серии {II} несколько выше таковой материалов серии {I} (рис. 5). Исключение составляет лишь образец 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 [4].

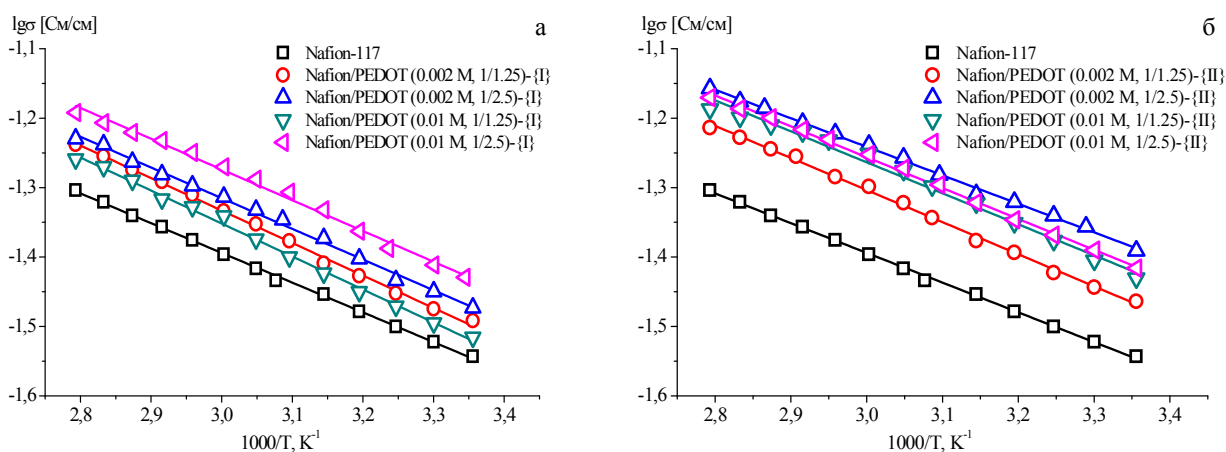


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости для композиционных мембран серии {I} (а) и {II} (б) в водородной форме при 95% влажности

Полученные материалы характеризуются пониженной газопроницаемостью по водороду. Так, при 30°C и 30% относительной влажности газопроницаемость Nafion/PEDOT(0,002 M, 1/2,5)-{II} в 1,6 раз меньше, чем у исходной пленки ( $9,16 \cdot 10^{-8}$  и  $1,47 \cdot 10^{-7}$   $\text{см}^2/\text{с}$  соответственно), что обусловлено вытеснением из центра пор части воды, в которой преимущественно растворяются нейтральные молекулы газов.

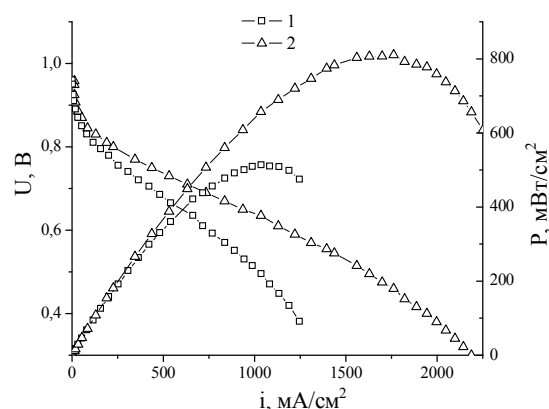


Рис. 6. Поляризационные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока МЭБ ТЭ с мембраной Nafion 117 (1) и Nafion/PEDOT(0,002 M, 1/2,5)-{II} (2)

Из-за повышенной проводимости и уменьшенной газопроницаемости использование полученных материалов в составе МЭБ ТЭ привело к существенному повышению рабочих характеристик (рис. 6). Так, максимальные значения плотности мощности ТЭ для образцов МЭБ с Nafion-117 и Nafion-117, модифицированной PEDOT, составили 510 и 810 мВт, соответственно. При этом величины плотности тока при напряжении 0,4 В для этих МЭБ составляют 1248 и 2246 мА, соответственно.

Установлено, что для мембран на основе Nafion-117 и PEDOT, при получении которых использовались малые концентрации EDOT, и которые обладают более высокой скоростью переноса противоионов, чем исходный образец, наблюдается наилучшее соотношение чувствительности ПД-сенсоров к объемным катионам местных анестетиков и мешающим ионам гидроксония в диапазоне концентраций  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  М при рН 2,05-5,75. Так, в растворе прокаина чувствительность ПД-сенсоров к ионам прокаина и гидроксония составила соответственно  $50,6 \pm 1,6$  и  $9,7 \pm 0,7$  мВ/рс, а в растворе лидокаина чувствительность к ионам лидокаина и  $\text{H}_3\text{O}^+$  равна  $40,6 \pm 1,1$  и  $12,9 \pm 0,5$  мВ/рс соответственно. Также при малой концентрации прекурсора достигается соизмеримая чувствительность ПД-сенсоров к анионам сульфетамида и катионам  $\text{Na}^+$ . Это обусловлено тем, что PEDOT вследствие наличия протоноакцепторных групп и фрагментов с  $\pi$ - $\pi$ -сопряжением является дополнительными сорбционными центрами для органических ионов с ароматическими циклами (местные анестетики, сульфетамид), в том числе имеющих протонодонорные группы (сульфетамид). 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%. В отличие от известных потенциометрических и вольтамперометрических сенсоров для определения местных анестетиков и сульфетамида предложенный способ не требует коррекции рН и специальной подготовки проб препарата и сенсоров к анализу.



## **Мембранные материалы на основе МФК или RALEX и оксида циркония с функционализированной поверхностью**

Содержание допанта в материалах на основе МФК достигает 24% (табл. 2), что существенно больше, чем в образцах на основе гомогенных мембран МФ-4СК (табл. 1). Это связано с различием в строении исходных мембран (у гетерогенных мембран кроме микропор также присутствуют макропоры, возникающие между фазами ионообменного полимера и полиэтилена, используемого для увеличения механической прочности материала). Тенденции по изменению количества допанта, ионообменной ёмкости и влагосодержания аналогичны таковым для гомогенных материалов ввиду связывания функциональных групп мембраны оксидом и дальнейшего их освобождения при обработке оксида кислотами.

Таблица 2. Содержание допанта ( $\omega_{\text{доп}}$ ,  $\pm 0,2\%$ ), ионообменная ёмкость (ИОЕ,  $\pm 0,02$  мэкв/г) влагосодержание ( $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\pm 2\%$ ) и проводимость при  $30^\circ\text{C}$  ( $\sigma$  ( $30^\circ\text{C}$ ),  $\pm 0,05 \cdot 10^{-3}$  См/см) в контакте с водой мембранных материалов на основе МФК и RALEX

Образец	$\omega_{\text{доп}}$	ИОЕ	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$	$\sigma$ ( $30^\circ\text{C}$ )
МФК/RALEX	-/-	1,30/1,32	46/36	$8,1 \cdot 10^{-3}/3,0 \cdot 10^{-2}$
МФК-Zr/RALEX-Zr	15,2/9,7	0,82/1,02	28/28	$0,9 \cdot 10^{-3}/1,6 \cdot 10^{-2}$
МФК-Zr_0,2P	24,0	0,98	33	$8,6 \cdot 10^{-3}$
МФК-Zr_1P	24,2	1,03	37	$9,7 \cdot 10^{-3}$
МФК-Zr_0,2S/ RALEX -Zr_0,2S	14,0/6,2	0,89/1,06	30/29	$3,8 \cdot 10^{-3}/2,3 \cdot 10^{-2}$
МФК-Zr_1S/ RALEX -Zr_1S	1,1/1,4	1,19/1,28	43/33	$3,2 \cdot 10^{-2}/3,7 \cdot 10^{-2}$

На СЭМ-изображениях мембранных материалов на основе МФК и оксида циркония заметны крупные включения (рис. 7), формирование которых происходит в макропорах мембраны, которые вносят малый вклад в ионный транспорт.

Проводимость образца МФК, содержащего оксид циркония, ниже, чем у исходной мембраны (табл. 2). При модификации оксида проводимость повышается,

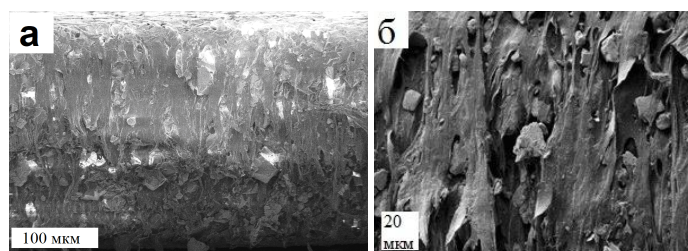


Рис. 7. СЭМ-изображения среза образцов МФК-Zr (а) и МФК-Zr\_0,2S (б)

возвращаясь к исходным значениям, а для образца МФК-Zr\_1S в 4 раза превосходит их. Вероятно, это связано с небольшим содержанием допанта в мембранном материале и высоким влагосодержанием.

При введении оксида циркония в МФК диффузионная проницаемость 0,1М раствора хлорида натрия снижается с  $5,0 \cdot 10^{-7}$  до  $1,8 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. При этом

происходит увеличение коэффициента взаимной диффузии  $H^+/Na^+$  с  $2,5 \cdot 10^{-6}$  до  $4,8 \cdot 10^{-6}$   $cm^2/c$ . Модификация поверхности оксида так же, как и в случае гомогенных материалов, приводит к увеличению селективности и снижению чисел переноса анионов ( $t$ ). Наименьшим числом переноса ( $t = 0,01$ ) характеризуется материал МФК-Zr<sub>0,2</sub>S, в то время как для МФК  $t$  составляет 0,17. Подобные тенденции наблюдаются и для материалов на основе мембраны RALEX. Для последних на основании исследования вольтамперных характеристик были определены коэффициенты избирательной селективности (рис. 8). При малых плотностях тока (до 0,5 от величины предельного тока) селективность к ионам кальция всех исследуемых материалов, модифицированных оксидом циркония, возрастает приблизительно на 30%. С увеличением плотности тока селективность всех мембранных материалов снижается. Этот эффект может быть связан с усилением диссоциации воды и значительным уменьшением переноса ионов натрия и кальция.

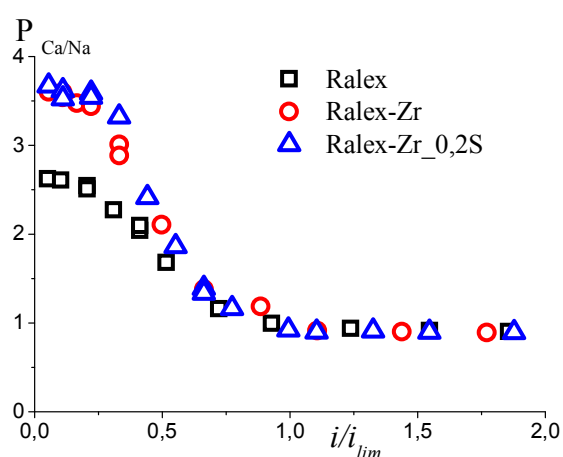


Рис. 8. Зависимость коэффициента избирательной селективности от безразмерной плотности тока в смешанном растворе хлорида натрия и хлорида кальция с общей концентрацией 0,03 моль-экв/л. Скорость вращения мембранного диска = 100 об./мин

В ходе ресурсных испытаний (в течение 52 ч при плотности тока равной половине предельного тока ( $6 \text{ mA/cm}^2$ )) отклонение селективной проницаемости от исходного значения не превышало 5%, что свидетельствует о стабильности полученных материалов. Полученные композиционные мембраны могут быть эффективны при электродиализном опреснении, например, для умягчения воды при малых плотностях тока.

## *Мембранные материалы на основе МФК и оксида церия с функционализированной поверхностью*

Рефлексы на рентгенограммах остатков мембранных материалов после отжига при  $800^{\circ}\text{C}$  соответствуют таковым оксида церия (PDF-2 №34-0394). При этом на рентгенограммах образцов МФК-CeIV\_1S, МФК-CeIV\_1P также присутствуют пики сульфата натрия и фосфата церия соответственно. С помощью ИК-спектроскопии было подтверждено наличие фосфорно- и сульфокислотных групп в полученных мембранных материалах.

Согласно данным СЭМ, в макропорах мембранных материалов содержатся крупные частицы (5-30 мкм) допанта. На примере образцов МФК-CeIII\_1HP (рис. 9 в, г), МФК-CeIV\_1HP (рис. 9 д, е) показано, что допирование оксидом церия происходит по всему объему мембранного материала.

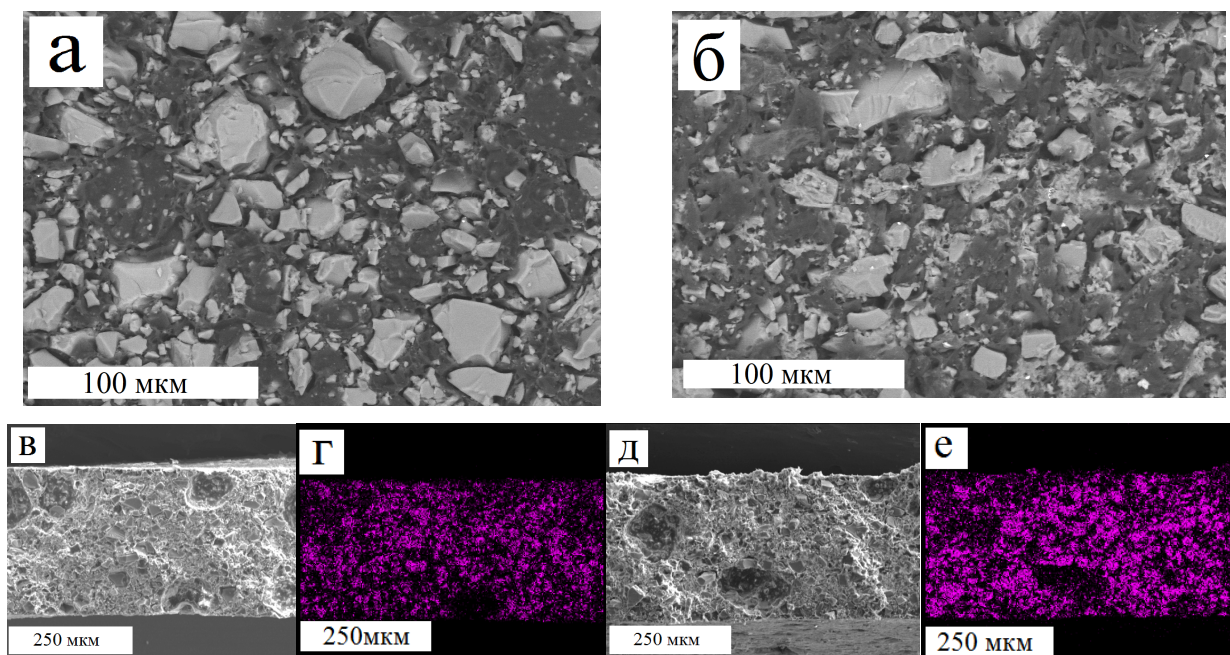


Рис. 9. СЭМ-изображения поперечных сечений (а-в, д) и распределение церия по толщине (г, е) полученных композиционных мембран МФК-CeIII (а), МФК-CeIII\_1HS (б), МФК-CeIII\_1HP (в, г), МФК-CeIV\_1HP (д, е)

Содержание допанта в композиционных материалах на основе МФК выше (достигает 14,5%), чем у их аналогов на основе гомогенной мембраны Nafion-117, аналогично мембранным материалам, содержащим оксид циркония. Обработка кислотами позволяет увеличить ионообменную ёмкость мембранных материалов, за исключением материалов на основе МФК-CeIV, при обработке которых фосфорной кислотой увеличивается содержание допанта и снижается ионообменная ёмкость.

Для всех полученных материалов наблюдается тенденция снижения катионного и анионного транспорта при введении в мембранную фольгу оксида церия. При обработке мембран серной кислотой несколько повышаются коэффициенты взаимной диффузии (с  $1,17 \cdot 10^{-5}$  до  $1,80 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с) и снижается диффузионная проницаемость (с  $1,83 \cdot 10^{-7}$  до  $1,31 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с).

Введение оксида церия приводит к снижению проводимости (рис. 10), а дальнейшая обработка мембранного материала 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 этих материалах (до 14,5%). Кроме того, в случае серии CeIV увеличение проводимости материалов, модифицированных сульфогруппами, выражено в большей степени. Скорее всего, это связано с достаточно высоким влагосодержанием и ИОЕ (1,77 мэкв/г), превышающей таковую исходной мембраны (1,30 мэкв/г).

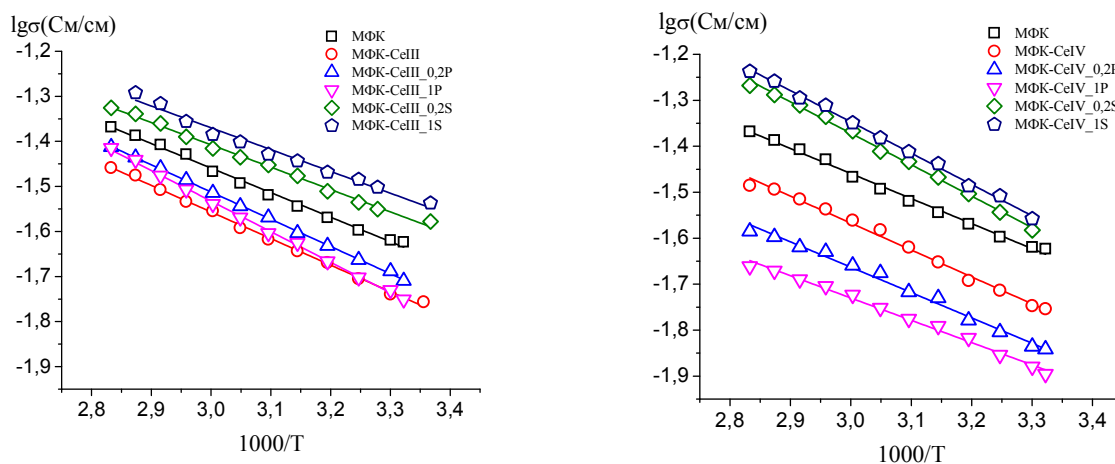


Рис. 10. Проводимость в контакте с водой полученных материалов на основе МФК и функционализированного оксида церия

## 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 pH и специальной подготовки

проб к анализу (в отличие от известных потенциометрических и вольтамперометрических сенсоров).

### **Цитируемая литература**

- [1] Юрова П.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // М. и м. т., 2018, Т. 8, с.423
- [2] Титова Т.С., Юрова П.А., Колганова Т.С., Стенина И.А., Паршина А.В., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. // Журн. Аналит. Х., 2020, Т. 75, №8, с. 750
- [3] 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. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. P. 887
- [4] 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. En. 2019. Vol. 44. P. 6116

### **Список публикации по теме диссертационной работы**

- 1) Голубенко Д.В., **Юрова П.А.**, Караванова Ю.А., Стенина И.А. Поверхностная модификация оксида циркония кислотными группами // Неорганические материалы 2017. Т. 53, № 10. С. 1076–1080
- 2) **Юрова П.А.**, Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Сравнительное изучение транспортных свойств катионообменных гомогенных и гетерогенных мембран при допировании оксидом циркония, модифицированным фосфорнокислотными группами // Мембраны и мембранные технологии 2018. Т. 8, № 6. С. 423–433
- 3) **Юрова П.А.**, Аладышева У.С., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, допированных сульфированным оксидом циркония // Электрохимия 2019. Т. 55, № 12. С. 1569–1576
- 4) **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
- 5) **Yurova P. A.**, Tabachkova N. Yu., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Properties of ceria nanoparticles with surface modified by acidic groups // Journal of Nanoparticle Research 2020. V. 22. Article number: 318
- 6) Титова Т. С., **Юрова П. А.**, Колганова Т. С., Стенина И. А., Паршина А. В., Бобрешова О. В., Ярославцев А. Б. Потенциометрические сенсоры на основе мембран Nafion, модифицированных PEDOT, для определения

прокаина, лидокаина и бупивакаина в водных растворах и фармацевтических препаратах // Журнал аналитической химии 2020. Т. 75, №8. С. 750-759

7) Титова Т.С., **Юрова П.А.**, Евдокимова Д.Д., Колганова Т.С., Паршина А.В., Стенина И.А., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Мультисенсорные системы на основе мембран Nafion, модифицированных PEDOT, для определения сульфетамида в водных растворах и фармацевтических препаратах // Мембраны и мембранные технологии 2020. Е. 10, № 6. С. 447-456

8) Stenina I. A., **Yurova P. A.**, Novak L., Achoh A. R., Zabolotsky V. I., Yaroslavtsev A. B. Improvement of ion conductivity and selectivity of heterogeneous membranes by sulfated zirconia modification // Colloid and Polymer Science, 2021, V. 299, p. 719–728

9) Stenina I. A., **Yurova P. A.**, Titova T. S., Polovkova M. A., Korchagin O. V., Bogdanovskaya V. A., Yaroslavtsev A. B. The influence of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modification on the transport properties and fuel cell performance of Nafion-117 membrane // Journal of Applied Polymer Science 2021. V. 138, № 27. P. 50644

10) **Yurova P. A.**, Malakhova V.R., Gerasimova E. V., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Nafion/Surface Modified Ceria Hybrid Membranes for Fuel Cell Application // Polymers. 2021. Vol. 13, №15. P. 2513