

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.....	8
1.1. Строение ионообменных мембранных материалов.....	8
1.2. Основные параметры мембранных материалов и методы их определения	17
1.3. Области применения мембранных материалов	24
1.4. Методы модификации мембранных материалов.....	27
1.5. Типы допантов	31
1.6. Заключение к литературному обзору.....	38
2. Экспериментальная часть.....	40
2.1 Синтез материалов.....	40
2.2 Методы исследования.....	43
3. Обсуждение результатов.....	50
3.1. Получение функционализированных оксидов и изучение их свойств.....	50
3.1.1. Оксид церия с функционализированной поверхностью	50
3.1.2. Оксид циркония с функционализированной поверхностью	63
3.2. Мембранные материалы	68
3.2.1. Композиционные гомогенные мембранные материалы.....	68
3.2.1.1. Мембранные материалы на основе МФ-4СК и оксида циркония с функционализированной поверхностью.....	68
3.2.1.2. Мембранные материалы на основе Nafion-117 и оксида церия с функционализированной поверхностью.....	74
3.2.1.3. Мембранные материалы на основе Nafion-117 и PEDOT	83
3.2.2. Композиционные гетерогенные мембранные материалы	100
3.2.2.1. Мембранные материалы на основе МФК или RALEX и оксида циркония с функционализированной поверхностью.....	100
3.2.2.2. Мембранные материалы на основе МФК и оксида церия с функционализированной поверхностью.....	113
4. Выводы.....	120
5. Список цитируемой литературы	122

Введение

Актуальность работы. 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. В то же время 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 при использовании метода *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 типа 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 выполнения этой цели 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 мембран. 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, 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 мембран, 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 мембраны 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 мембран 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 сульфь- 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.

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 тезисов 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 140 страницах печатного текста, содержит 21 таблицу и 52 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 168 наименований.

Автор выражает благодарность:

д.х.н. И.А. Стениной за съемку 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. Строение ионообменных 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.

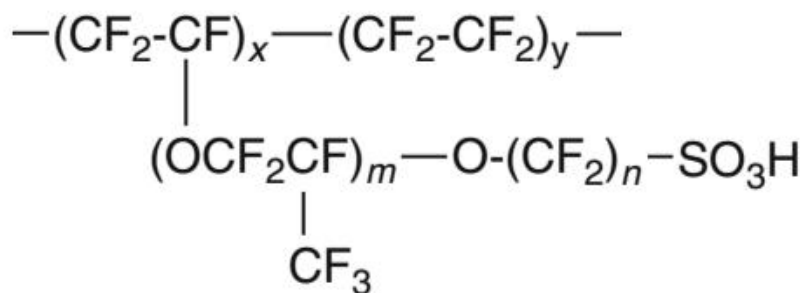


Рисунок 1. Структура полимерной основы перфторированных мембран.

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

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

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

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

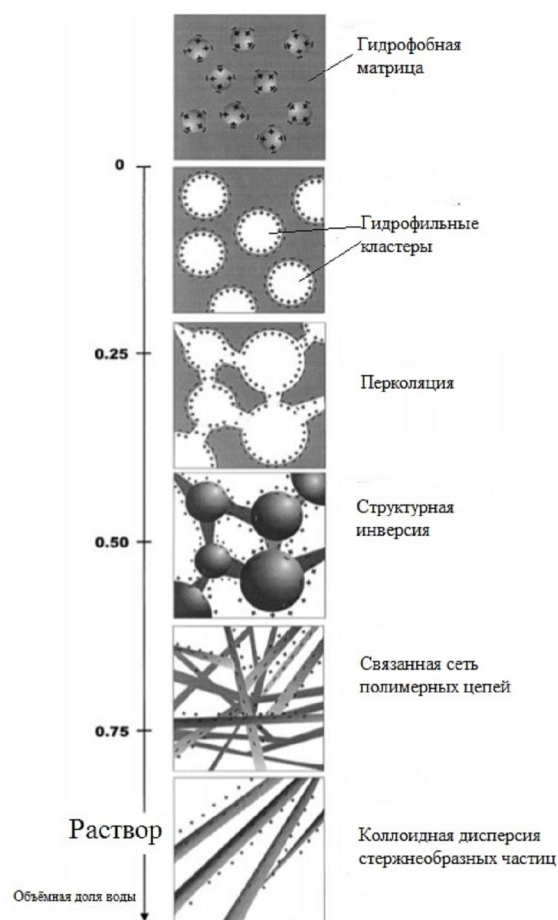


Рисунок 2. Модель перестройки водных кластеров в зависимости от влагосодержания мембраны (от сухого состояния до коллоида в растворе) [8]

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.

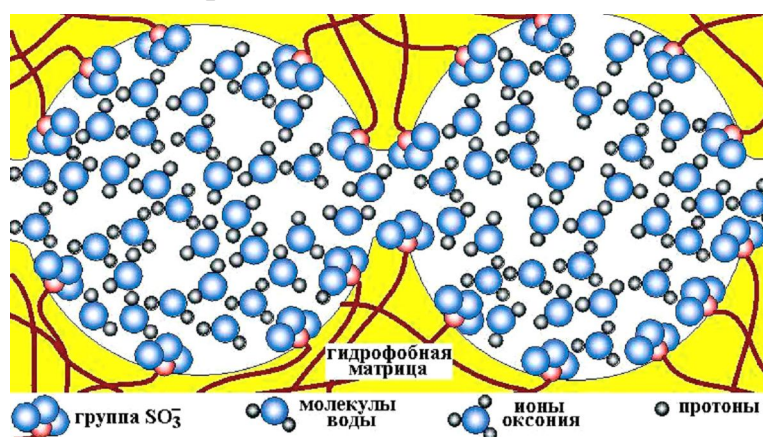


Рисунок 3. Схема пор и каналов сульфокислотных мембран по Гирке

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).

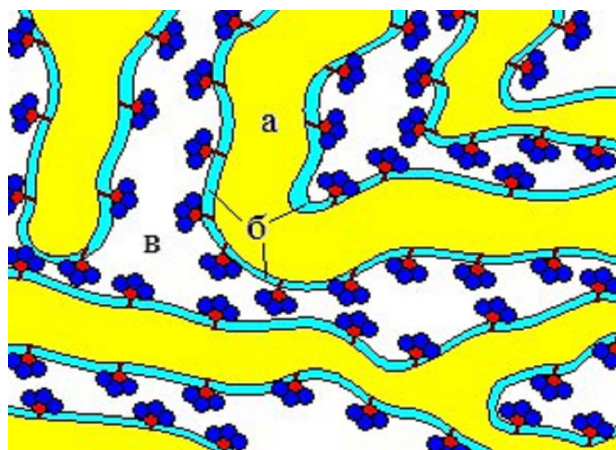


Рисунок 4. Схема пор и каналов сульфокислотных мембран по Озерину: а – матрица мембраны, б – «гелевые» участки, в – транспортные каналы, содержащие ионы и молекулы воды

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).

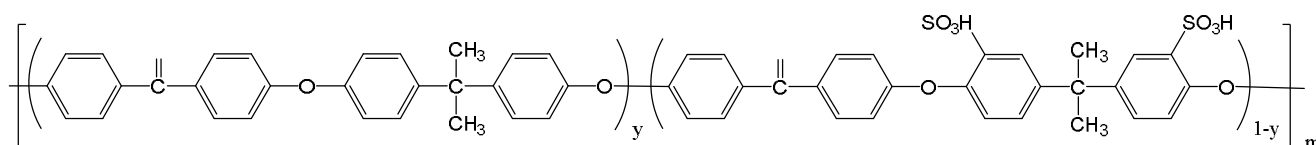


Рисунок 5. Структура мембран на основе SPEEK

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.

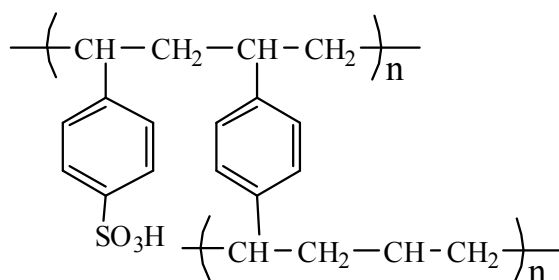


Рисунок 6. Структура полимерной основы мембран МК-40, МК-40Л и RALEX

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 (0,03M HCl)	[8]
Flemion	Япония	гом.	0,9-1,1	<20	0,14-0,19 (0,03M 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 (0,5M 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

ещё не получили своё название, но они относятся к катионообменным материалам типа «мембранная фольга», которые далее по тексту обозначены как МФК (Мембранная Фольга Катионообменная).

Промежуточную позицию между гомогенными и гетерогенными мембранами занимают привитые мембраны. С одной стороны, они состоят из двух различных полимеров: термически и химически стабильного основного полимера (матрицы) и ионообменного полимера. С другой стороны, в ходе получения привитых мембранных материалов (прививочной сополимеризации) ионообменный полимер ковалентно связывается с матрицей, в ходе чего получается однородный материал. Структура привитой мембраны показана на рисунке 7.

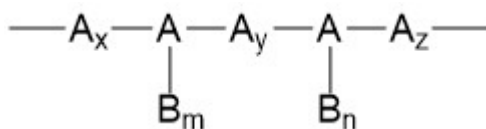


Рисунок 7. Структура привитой мембраны. А – основная полимерная цепь, B_m и B_n – привитые боковые полимерные цепи.

Общая схема получения привитых мембранных материалов сводится к выбору основной полимерной матрицы в виде плёнки необходимой толщины, обладающей химической стабильностью. Далее проводится прививка в неё другого полимера. Прививочная сополимеризация происходит в результате образования активных центров на основной цепи полимера. Активные центры могут быть свободными радикалами или ионными химическими группами, которые инициируют реакцию полимеризации. Прививочная сополимеризация может быть инициирована несколькими способами [26, 27]: обработкой плазмой [28], ультрафиолетовым излучением [29], химическим воздействием [30], ионизирующей радиацией [30, 31]. Прививочная сополимеризация является привлекательным методом изготовления разнообразных полимерных мембранных материалов с использованием различных комбинаций мономер/полимер и широкого спектра методов прививки, направленных на настройку не только структуры и состава полученных материалов, но и их свойств. Это достигается за счет оптимизации параметров реакций инициации, прививки и функционализации привитого полимера.

Привитые мембраны находят применение в качестве альтернативных протонпроводящих [32, 33] и анионпроводящих [34] мембран для топливных элементов и в качестве электролита литий-ионных батарей [35]. Однако большой

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 « \leftarrow » 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:

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

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]:

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

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.

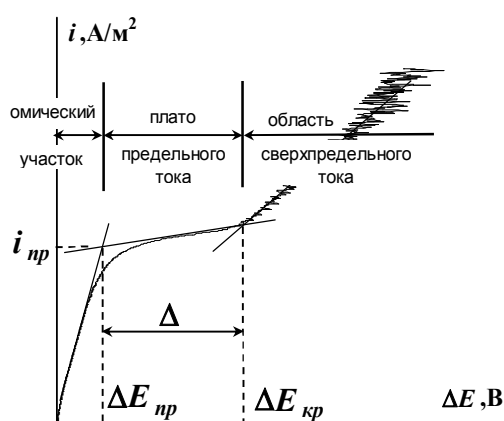


Рисунок 8. Общий вид вольтамперной кривой ионообменной мембраны [43]

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 разницы 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.

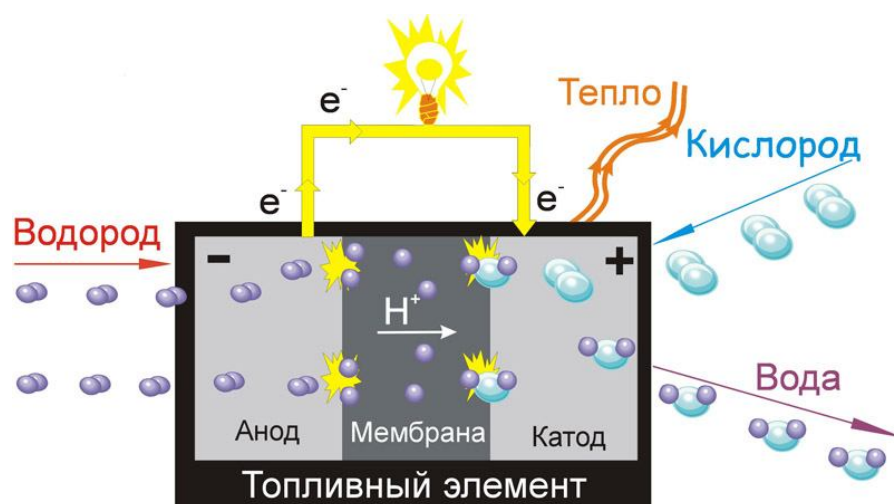


Рисунок 9. Устройство топливного элемента на основе протон обменного мембранного материала

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]. Мирской 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, mA/cm^2	Мах мощности, $\text{Вт}/\text{cm}^2$	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).

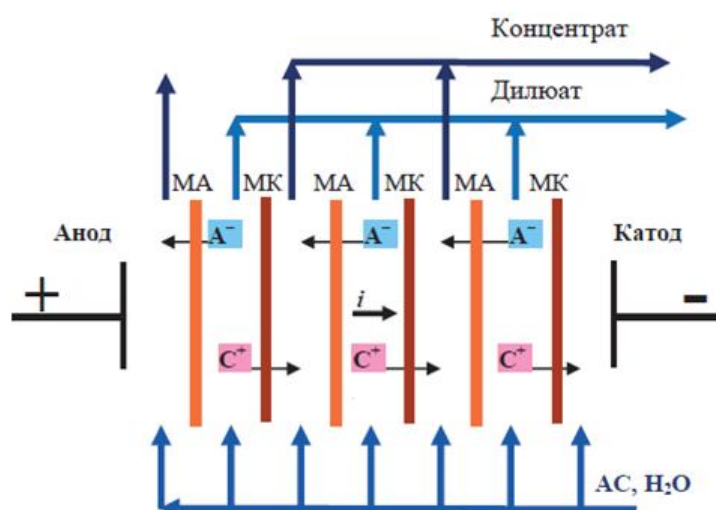


Рисунок 10. Устройство электродиализатора

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).

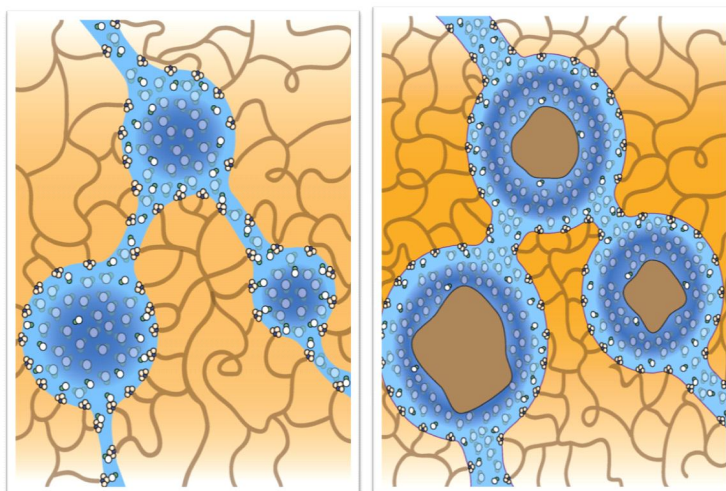


Рисунок 11. Схема структуры пор для исходной и модифицированной допантом мембран.

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].

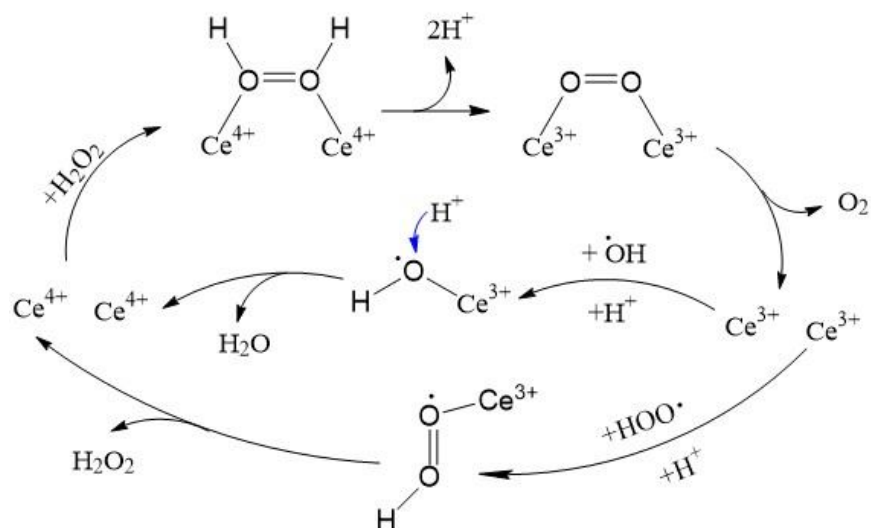


Рисунок 12. Схема обратимой окислительно-восстановительной реакции ионов церия с участием перекисных радикалов [96, 97]

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).

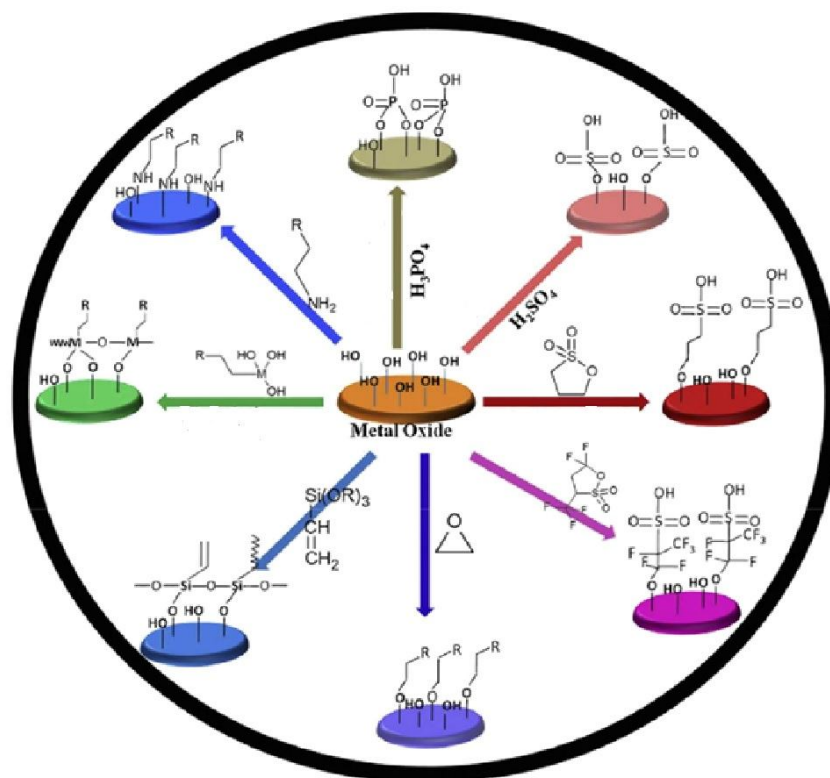


Рисунок 13. Различные способы модификации поверхности неорганических оксидов [62]

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 набухом – 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, $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_02\text{S}$ (исходный реагент - $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$, обработка 0,2 М NaHSO_4) или $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_1\text{P}$ (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, сульфо- или фосфорнокислотными 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	-

МФК-Zr_0,2S		0,2 M H ₂ SO ₄
МФК-Zr_1S		0,2 M H ₂ SO ₄
МФК-Zr_0,2P		0,2 M NaH ₂ PO ₄
МФК-Zr_1P		1 M NaH ₂ PO ₄
МФ-4СК	-	-
МФ-4СК-Zr	0,2M ZrCl ₄	-
МФ-4СК-Zr_0,2S		0,2 M H ₂ SO ₄
МФ-4СК -Zr_1S		0,2 M H ₂ SO ₄
МФ-4СК -Zr_0,2P		0,2 M NaH ₂ PO ₄
МФ-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	-
МФК	-	-
МФК -CeIII	0,01 M Ce(NO ₃) ₃	-
МФК -CeIII_0,2P		0,2 M H ₃ PO ₄
МФК -CeIII_1P		1 M H ₃ PO ₄
МФК -CeIII_0,2S		0,2 M H ₂ SO ₄
МФК -CeIII_1S		1 M H ₂ SO ₄
МФК -CeIV	0,3 M (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-
МФК -CeIV_0,2P		0,2 M H ₃ PO ₄
МФК -CeIV_1P		1 M H ₃ PO ₄
МФК -CeIV_0,2S		0,2 M H ₂ SO ₄
МФК -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 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ с помощью анализатора Сорбтометр-М (ООО Катакон). Перед измерением образцы дегазировали при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $25\text{-}910\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева 10 град./мин , навески $50\text{-}80\text{ мг}$. Температура окончания пиролиза определялась аппаратурными возможностями прибора. Определение влагосодержания мембранных материалов проводили в платиновых тиглях, масса навески – $20\text{-}30\text{ мг}$, диапазон температур $20\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$:

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

Для определения количества допанта образцы мембранные материалы отжигали на воздухе при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 ($10\text{ Гц}\text{-}2\text{ МГц}$) двухконтактным способом на симметричных ячейках (рисунок 14) с электродами из серебра методом комплексного импеданса в интервале температур $25\text{-}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ с шагом $5\text{-}10\text{ град}$. Проводимость полученных мембранных материалов исследовали с помощью импедансметра Элинс Z1500 PRO в диапазоне частот $10\text{ - }2 \cdot 10^6\text{ Гц}$ 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.

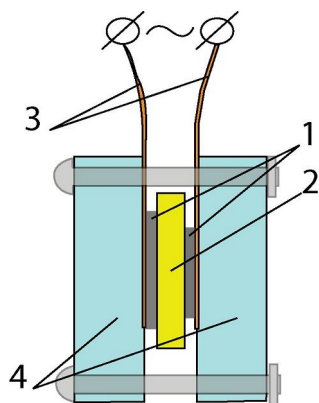


Рисунок 14. Схема ячейки для измерения проводимости мембран. 1 — графитные электроды, 2 — мембрана, 3 — медные электроды, подключённые к прибору, 4 — ячейка из оргстекла.

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.

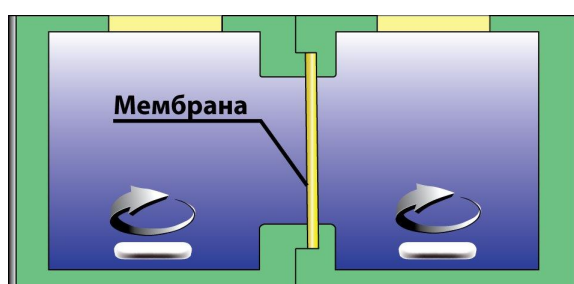


Рисунок 15. Схема ячейки для измерения диффузионной проницаемости

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_{Рт}. 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 Лuggина 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 $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{P}}$ 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-} .

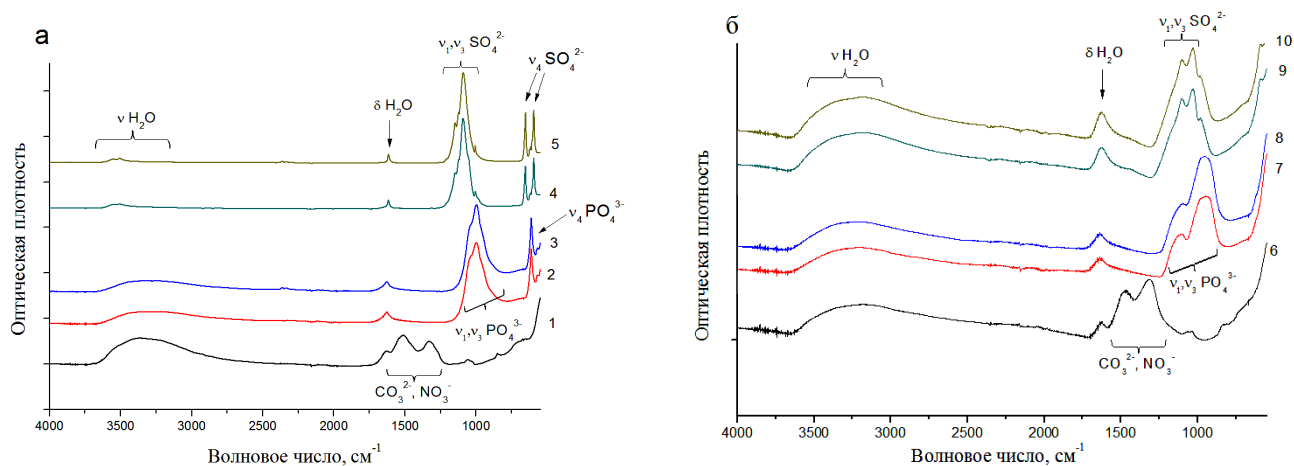


Рисунок 16. ИК-спектры материалов на основе оксидов церия, полученных из нитрата церия (а) и церий-аммоний нитрата (б): $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ (1), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{P}}$ (2), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{P}}$ (3), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{S}}$ (4), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{S}}$ (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)

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 $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{S}}$ 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 $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{\text{02P}}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{\text{1P}}$ соответственно (таблица 7).

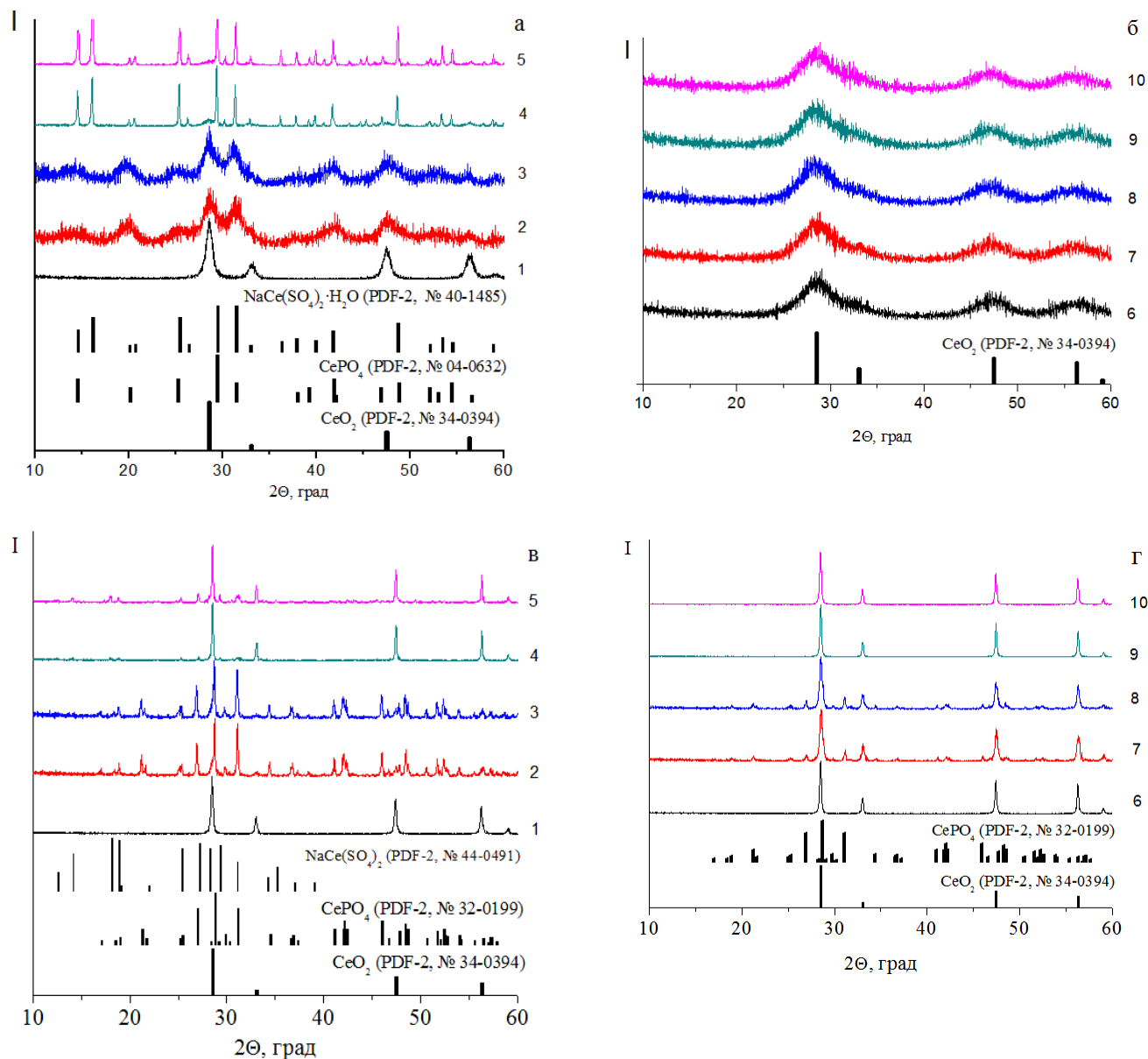


Рисунок 17. Рентгенограммы материалов на основе оксидов церия, полученных из нитрата церия (а, в) и церий-аммоний нитрата (б, г) при комнатной температуре (а,б) и после отжига при 910°C (в, г): $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ (1), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{\text{02P}}$ (2), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{\text{1P}}$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

На рентгенограммах образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{\text{02S}}$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{\text{1S}}$ 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.

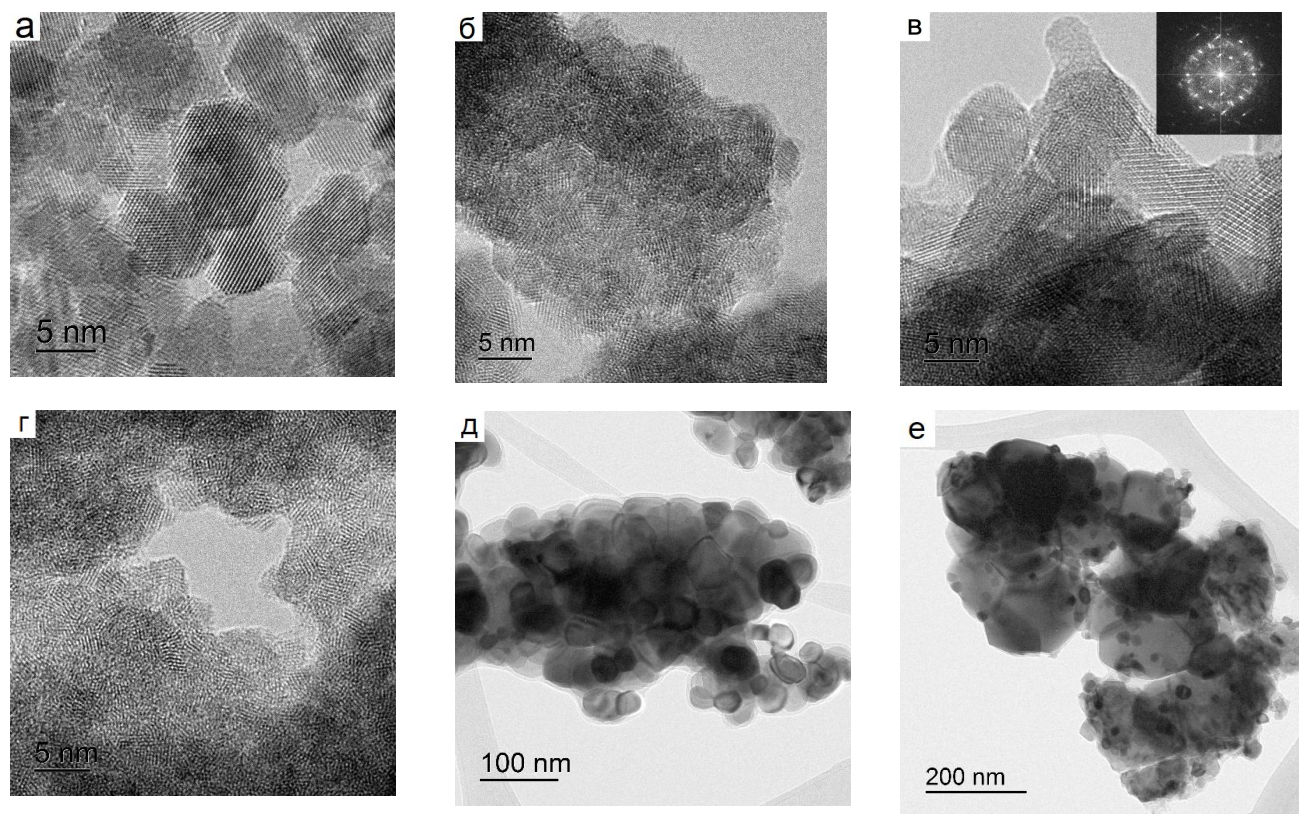


Рисунок 18. ПЭМ изображения образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ (а), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ (б), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{0.2}\text{P}$ (в), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{0.2}\text{P}$ (г), полученных при комнатной температуре, и $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ (д), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{0.2}\text{P}$ (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 $510\text{ }^\circ\text{C}$ (для материалов на основе $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$) и $380\text{ }^\circ\text{C}$ (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 $910\text{ }^\circ\text{C}$, 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 $910\text{ }^\circ\text{C}$, 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 M 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 $650\text{-}900^\circ\text{C}$, по данным масс-спектрометрии наблюдаются ярко выраженные максимумы на кривых ионных токов с $M/z = 64, 48$ и 32 , соответствующие образованию молекулярных ионов $\text{SO}_2^+, \text{SO}^+$ 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 $910\text{ }^\circ\text{C}$,

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).

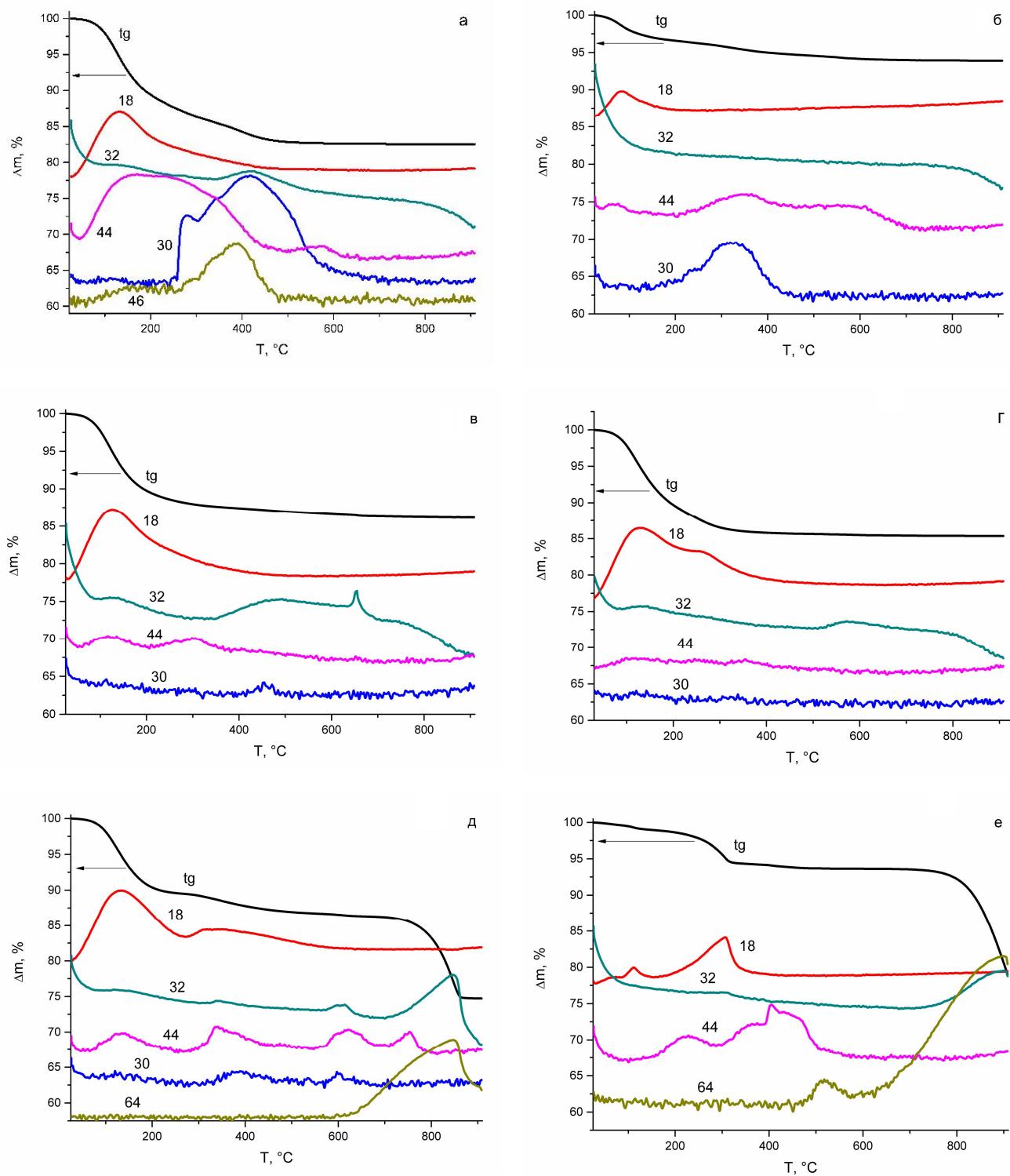


Рисунок 19. Кривые потери веса и зависимости ионного тока с $M/z = 64, 44, 32, 30$ и 18 от температуры для образцов $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ (а), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ (б), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1P}$ (в), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1P}$ (г), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1S}$ (д), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1S}$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

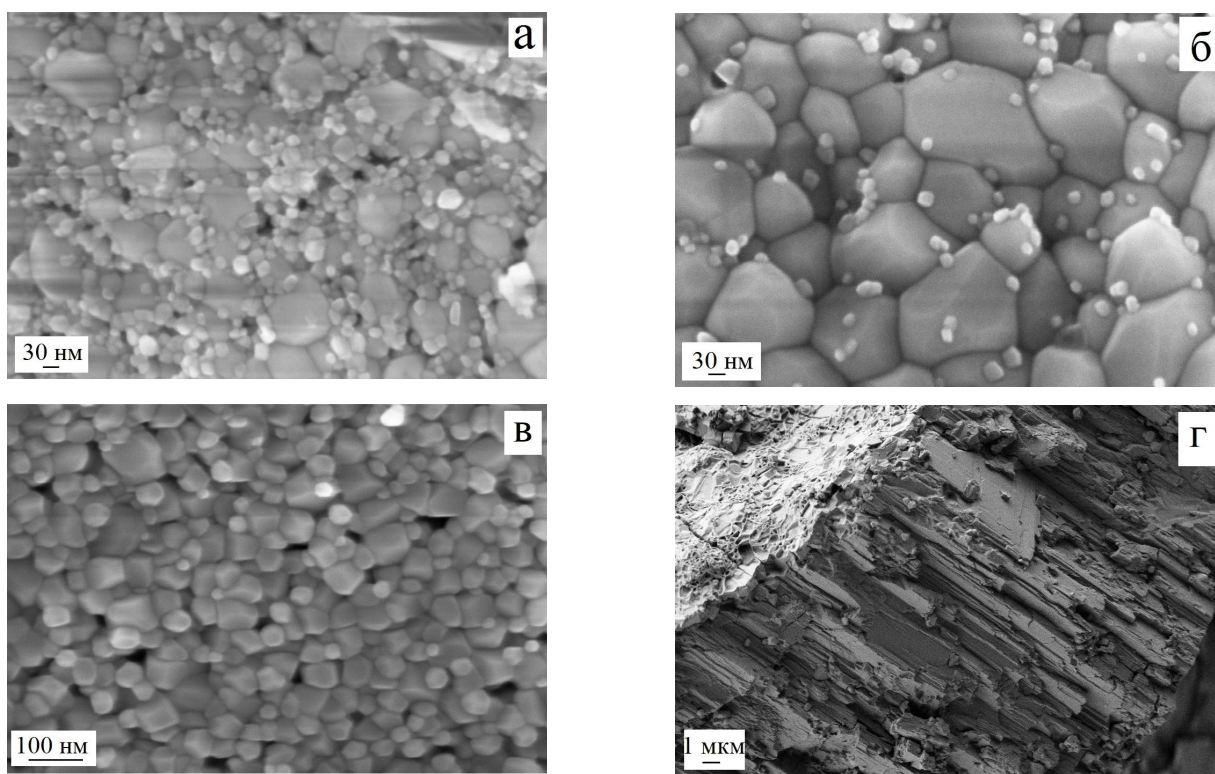


Рисунок 20. СЭМ-микрофотографии образцов после отжига при 910 °С: $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{02\text{P}}$ (а), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{P}}$ (б), $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{02\text{S}}$ (в), $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{S}}$ (г).

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.

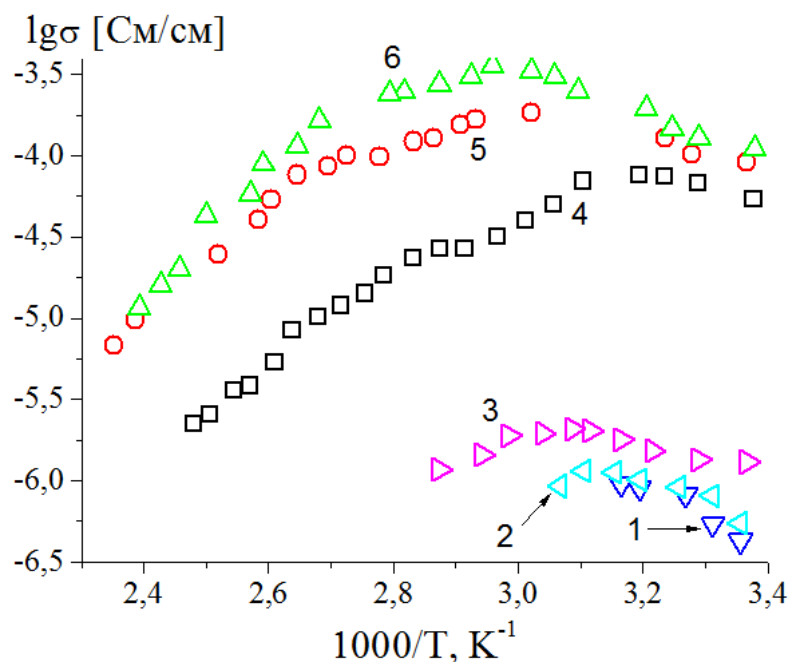


Рисунок 21. Зависимости протонной проводимости от температуры для образцов оксида церия. 1 – $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$, 2 – $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{02\text{P}}$, 3 – $\text{CeO}_2(\text{CeIII})_{1\text{P}}$, 4 – $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$, 5 – $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{02\text{P}}$, 6 – $\text{CeO}_2(\text{CeIV})_{1\text{P}}$

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.

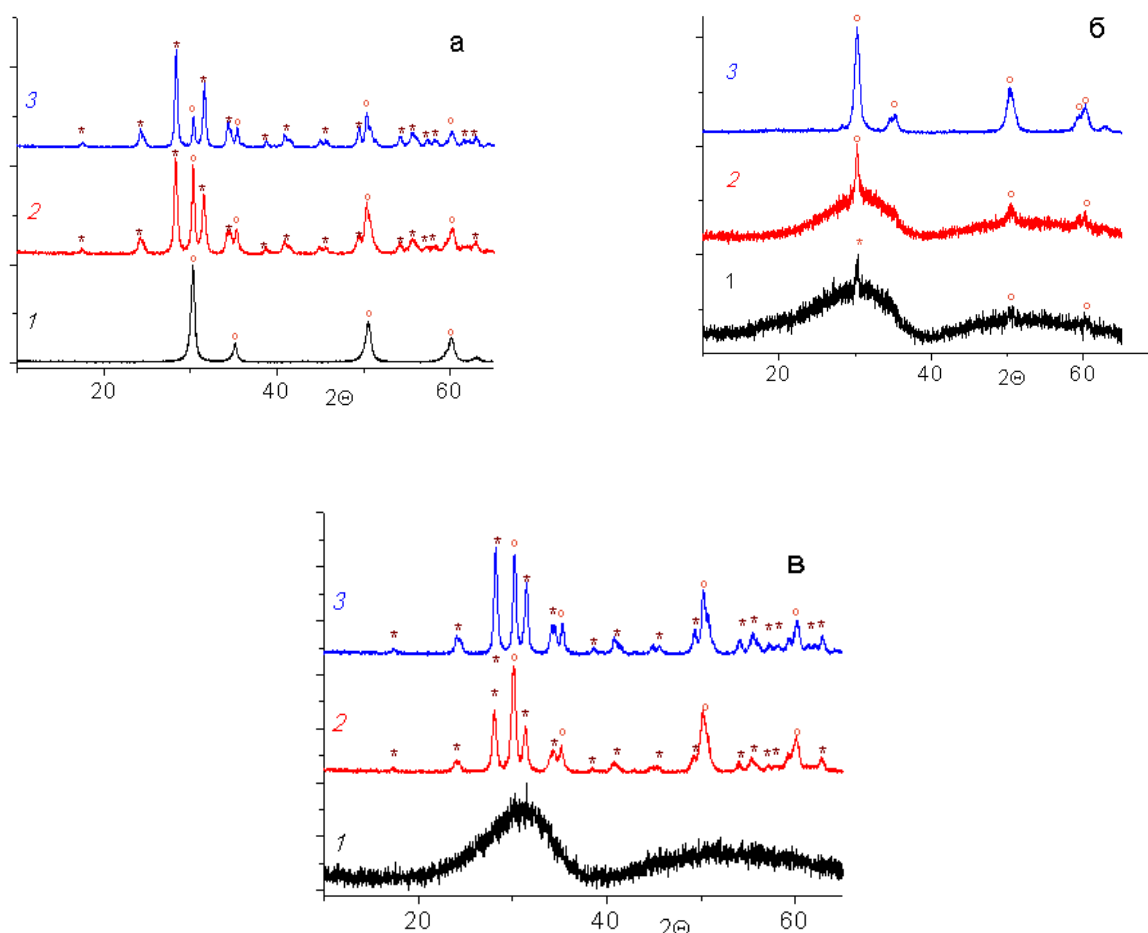


Рисунок 22. Рентгенограммы оксида циркония (а), оксида циркония, обработанного фосфорной (б) и серной (в) кислотами, после прокаливании при температурах 500 (1), 650 (2) и 850°C (3), ○ – линии тетрагональной модификации, * – линии моноклинной модификации

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.

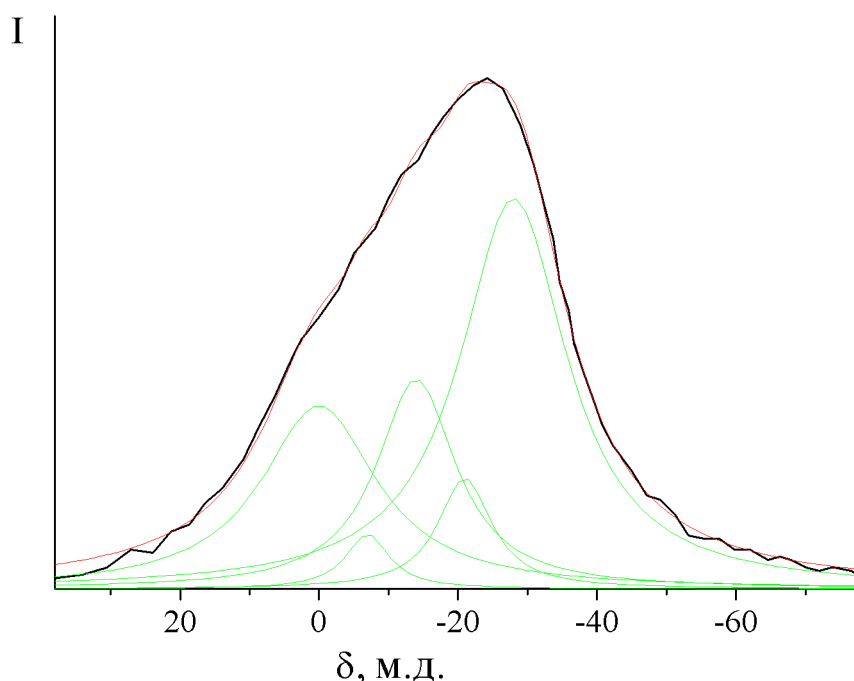


Рисунок 23. ^{31}P ЯМР-спектр оксида циркония, обработанного серной кислотой, и его разложение на компоненты

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).

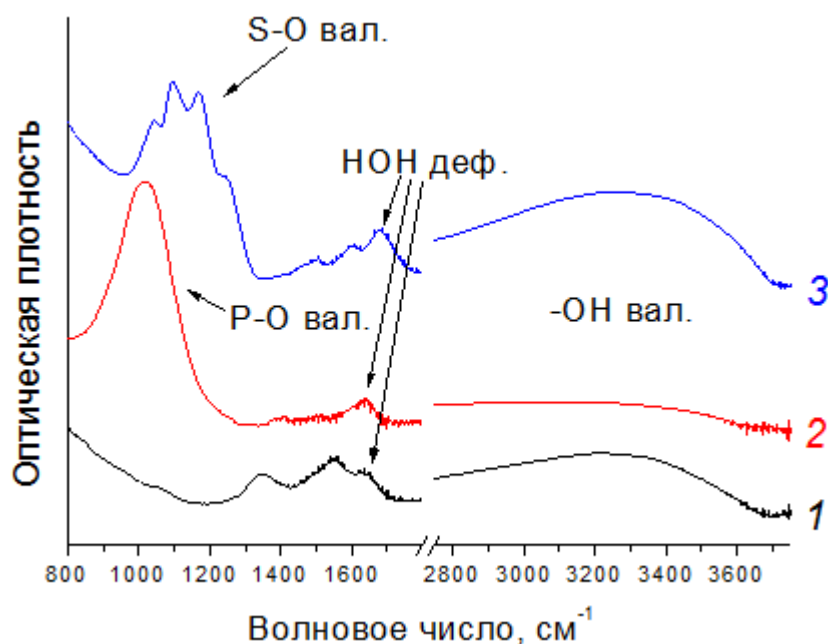


Рисунок 24. ИК-спектры образцов оксида циркония: немодифицированного (1) и поверхностно-модифицированных фосфорнокислотными (2) и сернокислотными группами (3).

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.