

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Кубанский государственный университет»

На правах рукописи



Назырова Екатерина Викторовна

СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКАЯ
ПРОНИЦАЕМОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН

02.00.05 – Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Кононенко Наталья Анатольевна,
доктор химических наук, профессор

Краснодар – 2016

Содержание

Введение	4
1 Модифицирование ионообменных мембран и их транспортные свойства	9
1.1 Модифицирование ионообменных мембран	9
1.1.1 Модифицирование ионообменных мембран неорганическими компонентами	10
1.1.2 Модифицирование ионообменных мембран органическими компонентами	21
1.2 Теоретическое описание транспортно-структурных характеристик ионообменных мембран	25
1.2.1 Математические подходы, описывающие транспорт воды и протона через ионообменные мембраны	29
1.2.2 Моделирование транспортных свойств мембраны с учетом ее структуры	33
1.2.3 Расширенная трехпроводная модель	39
2. Объекты исследования и методики эксперимента	42
2.1 Объекты исследования	42
2.2 Определение физико-химических характеристик	44
2.3 Методы определения удельной электропроводности	45
2.4 Методика определения электроосмотической проницаемости	46
2.5 Методы измерения чисел переноса ионов	49
2.6 Метод контактной эталонной порометрии	51
3 Влияние природы модификатора на селективность перфторированных мембран	56
3.1 Способы оценки селективности мембран	56
3.2 Селективность мембраны Нафион, модифицированной гидратированным оксидом кремния	60
3.3 Селективность и протонная проводимость мембраны МФ-4СК, модифицированной нанотрубками галлуазита	70
3.4 Оценка селективности композитных ионообменных мембран на	78

основе МФ-4СК и полианилина

4. Равновесные и динамические аспекты состояния воды в модифицированных перфторированных мембранах	84
4.1 Эффекты гидратации в мембране Нафион, модифицированной гидратированным оксидом кремния	84
4.2 Влияние природы модификатора на долю воды переносимой при наложении внешнего электрического поля от ее общего содержания в мембране	90
Выводы	96
Список использованной литературы	98
Благодарности	119

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время одной из актуальных проблем является получение новых типов ионообменных материалов для применения в топливных элементах и электромембранных процессах. Эффективным способом расширения функциональных возможностей мембран и придания им специфических свойств является модифицирование добавками различной природы. Поиску способов модифицирования сульфокатионитовых мембран, обеспечивающих повышение их протонной проводимости, селективности и термостойкости, посвящены работы А.Б. Ярославцева, Ю.А. Добровольского, В.И. Заболоцкого и др. Особенность синтеза компонентов органической и неорганической природы в перфторированных сульфокатионитовых мембранах заключается в том, что их структура определяет условия формирования модифицирующих частиц и ограничивает их рост и агрегацию. Важной задачей является изучение влияния модификатора на транспортные и структурные свойства мембран, однако до сих пор не обоснована возможность использования для этого экспериментальных методик и теоретических подходов, которые разработаны и апробированы на немодифицированных мембранах. Усилия исследователей преимущественно сосредоточены на изучении переноса ионов в модифицированных мембранах, в то время как перенос воды менее изучен. Однако селективность и электроосмотическая проницаемость определяют эффективность использования модифицированных мембран в электромембранных процессах разделения и концентрирования растворов. Исследование равновесных и динамических аспектов состояния воды имеет также фундаментальное значение, так как позволяет оценить влияние природы модифицирующих компонентов на механизм переноса не только ионов, но и воды, и установить строение гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой данной работы грантами Российского фонда фундаментальных исследований: грант № 16-08-01117-а «Влияние модифицирующих компонентов в ионообменных мембранах на гидратные структуры ион-дипольных ассоциатов фиксированный ион – противоион» и № 15-08-03285-а «Теоретическое и экспериментальное исследование диффузионной и электроосмотической проницаемости мембран для повышения эффективности электромембранного концентрирования растворов электролитов различной природы».

Цель работы – сравнительное исследование селективных и электроосмотических свойств, а также гидратных характеристик перфторированных сульфокатионитовых мембран, модифицированных органическими и неорганическими добавками.

В задачи работы входило:

1. Изучение физико-химических характеристик перфторированных мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния, галлуазитом и полианилином; получение концентрационных зависимостей чисел переноса противоионов, электроосмотической проницаемости, удельной электропроводности.

2. Оценка селективности модифицированных мембран различными способами: по уравнению Скачарда; с использованием электродиффузионных коэффициентов противо- и коионов; на основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели и из данных контактной эталонной порометрии.

3. Оценка распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион в модифицированных мембранах в рамках двухфазной модели описания электроосмотических свойств.

4. Оценка динамических гидратных характеристик модифицированных мембран на основании экспериментально полученных концентрационных

зависимостей электроосмотической проницаемости и влагосодержания модифицированных мембран.

Научная новизна. Впервые выполнена комплексная оценка селективности перфторированных мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния, галлуазитом и полианилином, с использованием экспериментально полученных концентрационных зависимостей удельной электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости, потенциометрических чисел переноса ионов, а также кривой распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор.

Показана возможность расчета истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах на основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели, для нахождения которых необходима только одна концентрационная зависимость удельной электропроводности.

Впервые выполнена оценка распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион в перфторированных мембранах, модифицированных оксидом кремния и установлено влияние модификаторов различной природы на долю воды, переносимой с противоионами под действием внешнего электрического поля, от общего её содержания в мембране.

Практическая значимость. Удовлетворительное совпадение истинных чисел переноса, рассчитанных с помощью электродиффузионных коэффициентов противо- и коионов, по уравнению Скачарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменников, подтверждает применимость любого из этих методов для оценки селективности модифицированных мембран.

Показанная возможность расчета истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах на основании параметров трехпроводной

модели, найденных только из одной концентрационной зависимости удельной электропроводности, существенно упрощает процедуру характеристики модифицированной мембраны и оценку ее селективности.

Обнаруженное более равномерное распределение воды вблизи сульфогруппы и противоиона в мембране Нафион после введения гидратированного оксида кремния может являться причиной сохранения более высокой электропроводности модифицированной мембраны при пониженной влажности.

Оценка равновесных и динамических гидратных характеристик модифицированных мембран позволяет прогнозировать эффективность их применения в электромембранных процессах, в которых существенную роль играет транспорт не только ионов, но и воды.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального определения физико-химических характеристик и концентрационных зависимостей электропроводности, потенциометрических чисел переноса, диффузионной и электроосмотической проницаемости в широком интервале концентраций растворов HCl и NaCl для перфторированных мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния, галлуазитом и полианилином.

2. Результаты расчета истинных чисел переноса противоионов по уравнению Скачарда; с использованием электродиффузионных коэффициентов противо- и коионов; на основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели и независимой оценки селективности модифицированных мембран из данных контактной эталонной порометрии.

3. Влияние модифицирующих добавок органической и неорганической природы на равновесные и динамические гидратные характеристики перфторированных мембран, определенные из концентрационных зависимостей

их влагосодержания, удельной электропроводности и электроосмотической проницаемости.

Личный вклад автора. Автором получены экспериментальные данные по электроосмотической проницаемости, электропроводности, потенциометрическим числам переноса противоионов исходных и модифицированных мембран, обработан массив данных и использованы различные теоретические подходы для оценки селективности, а также равновесных и динамических гидратных характеристик мембран. Осуществлено обобщение литературных данных, написаны в соавторстве статьи, представлены устные и стендовые доклады на российских и международных конференциях. Обсуждение результатов экспериментов и их интерпретация проведены совместно с научным руководителем.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Tuapse, 2013, 2014, Sochi, 2015, 2016); «Membrane and Electromembrane Processes» (Prague, 2014); «10th International Frumkin symposium on electrochemistry» (Moscow, 2015); «International Workshop on the Electrochemistry of Electroactive Materials WEEM 2015» (Germany, 2015); «Conference of The European Colloid and Interface Society» (Italy, 2016), «Мембраны – 2016» (Нижний Новгород, 2016).

Основное содержание диссертационного исследования отражено в 17 печатных работах, в том числе 3 статьях и 14 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка использованных источников. Материал диссертации изложен на 119 страницах машинописного текста, включает 45 рисунка, 11 таблиц, список литературы (161 наименований), акты об использовании результатов.

1 Модифицирование ионообменных мембран и их транспортные свойства

1.1 Модифицирование ионообменных мембран

Основной областью применения перфторированных сульфокатионитовых мембран является получение хлора и щелочи [35, 36, 89]. Однако в последнее время появились работы об использовании этих материалов для концентрирования растворов кислот в процессе электродиализа. Гидратные характеристики и электроосмотическая проницаемость перфторированных мембран оказывают существенное влияние на концентрацию получаемой щелочи или кислоты и, следовательно, на эффективность мембранного электролиза и электродиализного концентрирования.

Другой важной областью применения перфторированных сульфокатионитовых мембран являются топливные элементы. Интенсивное развитие в последние десятилетия индустрии топливных элементов обусловило повышенный интерес к исследованию свойств гомогенных протонпроводящих мембран МФ-4СК и Нафион, являющихся основным элементом твердополимерных топливных элементов. Мембрана Нафион (рис. 1) была открыта Walther Grot в середине 60-х годов и запатентована компанией du Pont de Nemours (USA) в 1966 году [38].

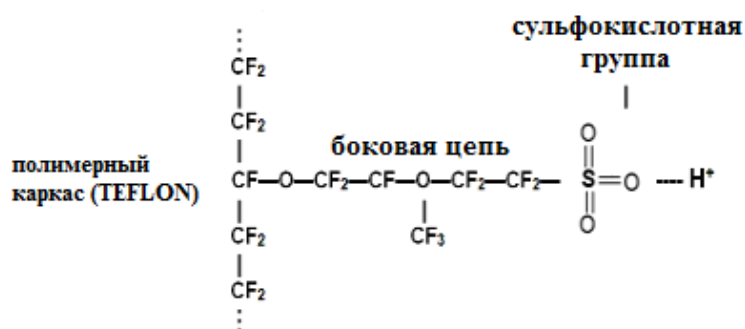


Рисунок 1– Фрагмент структуры гомогенной катионообменной мембраны

Нафион

Синтез мембраны на основе фторполимера был осуществлен по схеме, описанной в 1962 году в патенте [39]. Следует отметить, что применение полимеров (полистирол дивинилбензол) с ионогенными группами в топливных элементах впервые было предложено в 1959 году в патенте Grubb [40].

Для эффективной эксплуатации в качестве полимерного электролита катионообменные мембраны должны удовлетворять следующим требованиям: обладать высокой протонной проводимостью и способностью удерживать воду (в том числе при повышенных температурах и пониженной влажности), химической стойкостью, механической прочностью, стабильностью характеристик в условиях длительной эксплуатации [28]. Основной проблемой, снижающей эффективность топливных элементов, является значительное уменьшение протонной проводимости мембран при их функционировании в условиях высоких температур (выше 100⁰С), связанное с дегидратацией мембран. Вопрос о термической устойчивости важен не только для гомогенных перфторированных мембран, но и для гетерогенных электродиализных мембран [11]. В связи с этим возникает необходимость модифицирования катионообменных мембран [137], направленного на использование более термически устойчивых полимеров или введение в полимерную матрицу влагоудерживающих и протонпроводящих модификаторов.

1.1. 1 Модифицирование ионообменных мембран неорганическими компонентами

Наиболее распространенными неорганическими допантами мембран Нафион и МФ-4СК являются SiO₂, TiO₂, ZrO₂. а также некоторые гетерополикислоты и цеолиты.

В работе [97] были исследованы мембраны Нафион 112, допированные наночастицами оксидов SiO₂, TiO₂, ZrO₂. Было установлено, что наибольшее

содержание воды наблюдается для нанокompозита Нафион/ ZrO_2 (на 45% выше, чем у исходной мембраны) при температуре $120^{\circ}C$. Влагосодержание мембран, модифицированных наночастицами титана и кремния также увеличивается на 15 и 25% соответственно (рис. 2)

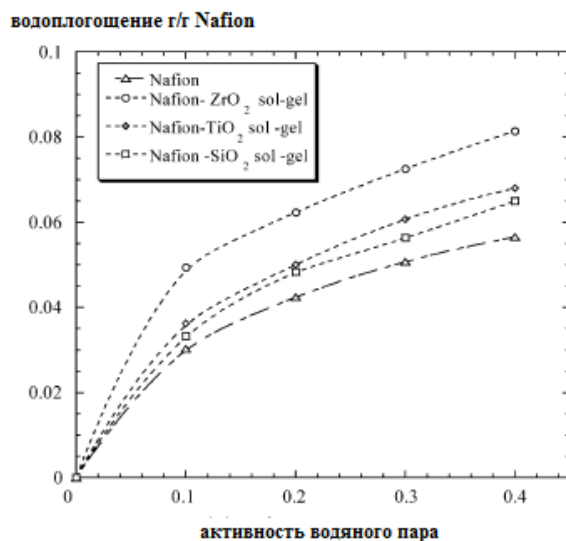


Рисунок 2 – Зависимость влагосодержания различных модифицированных мембран Нафион от активности водяного пара при температуре $120^{\circ}C$ [97]

Такое улучшение авторы объяснили гидрофильностью неорганических оксидов, локализованных в порах мембраны Нафион, а также увеличением кислотности и площади поверхности наночастиц. При измерении электропроводности модифицированных образцов мембран было отмечено, что как при температуре $90^{\circ}C$, так и при температуре $120^{\circ}C$, повышение электропроводности наблюдается только в отношении нанокompозита Нафион/ ZrO_2 . Отсутствие прямо пропорциональной зависимости между содержанием воды в мембране и протонной проводимостью авторы объяснили на основе термодинамического модельного подхода, представленного в [67]. По мнению авторов, важную роль в увеличении электропроводности играет не общее влагосодержание, а распределение воды между поверхностью и объемом

мембраны. При этом наибольший вклад в увеличение протонной проводимости вносит наличие воды в объеме мембраны.

При введении в мембрану Нафион 115 фосфата циркония авторы [69] обнаружили, что при температуре 130⁰С наблюдается повышение эффективности топливной ячейки вне зависимости от количества вводимого фосфата циркония. Авторы предположили, что удержанию воды в нанопорах мембраны способствует гидрофильность фосфата циркония, а также капиллярные эффекты, инициированные уменьшением свободного пространства в нанопорах. В то же время увеличение процентного содержания по массе фосфата циркония с 20% до 35% при функционировании при температуре 80⁰С приводит к снижению эффективности, которое авторы связали с более низкой электропроводностью композитной мембраны по сравнению с исходной.

В работе [99] было исследовано несколько образцов гибридных мембран Нафион с введенными в них наночастицами фосфосиликата. Было установлено, что при температуре до 100⁰С протонная проводимость модифицированных мембран ниже, чем исходных. Авторы объяснили подобный эффект ограниченной подвижностью протонов в результате уменьшения свободного объема и нарушения локализации расположения гидрофильных областей в объеме мембраны. При температуре выше 100⁰С в условиях высокой дегидратации гибридные мембраны обладают более высокой термической стабильностью и протонной проводимостью по сравнению с немодифицированными мембранами. По мнению авторов это связано с интенсивной потерей воды при высокой температуре исходной мембраны, в то время как гибридная модифицированная мембрана способна удерживать влагу за счет большого количества связанной с протоном воды. Ключевыми факторами, определяющими подвижность протонов и, как следствие, проводимость мембран являлись структура пор и наличие свободного объема в

мембране (среднее количество воды в порах, протяженность и объединение водородных связей). Было отмечено, что увеличение влагоемкости гибридных мембран прямо пропорционально увеличению коэффициента P/Si, а наиболее перспективными с точки зрения электропроводности и термической стабильности при температурах 100-140⁰С являются модифицированные мембраны с соотношением указанных компонентов 3:7. Позднее подобное увеличение электропроводности модифицированных мембран было подтверждено авторами [109] при исследовании композитных мембран Nafion/Si, дополнительно функционализированных фосфорной кислотой. Было показано, что при температурах 60-90⁰С исходная и модифицированная мембраны имеют близкие значения влагоемкости и электропроводности. Однако при температурах $\geq 100^0\text{C}$ для исходной мембраны наблюдается снижение электропроводности, обусловленное испарением находящейся в порах воды. Проводимость композитной мембраны значительно не снижается, что объясняется влиянием терминальных фосфатных групп, способствующих переносу протона.

В работе [100] были исследованы образцы композитных мембран Нафийон/SiO₂, а также эти мембраны, дополнительно обработанные серной кислотой в течение различных промежутков времени. Было показано, что композитная мембрана Нафийон/SiO₂ имеет наиболее высокую влагоемкость среди всех исследуемых образцов. Это обусловлено высокой гидрофильностью наночастиц SiO₂, поверхностные группы (ОН⁻) которых способны в значительной степени удерживать воду. В то же время мембраны дополнительно сульфированные при низкой влагоемкости (частичное элиминирование поверхностных ОН⁻ групп наночастицами SiO₂) обладают более высокой протонной проводимостью, связанной с образованием химических связей между SO₃⁻ группами и поверхностью наночастиц SiO₂.

В работе [105] показано, что введение наночастиц оксида церия приводит к увеличению селективного транспорта катионов через гибридную мембрану МФ-4СК/CeO₂. Кроме того, отмечено, что при низкой влажности (32%) наибольшую протонную проводимость имеет гибридная мембрана, модифицированная наночастицами оксида церия с содержанием 5,5% по массе (рис.3).

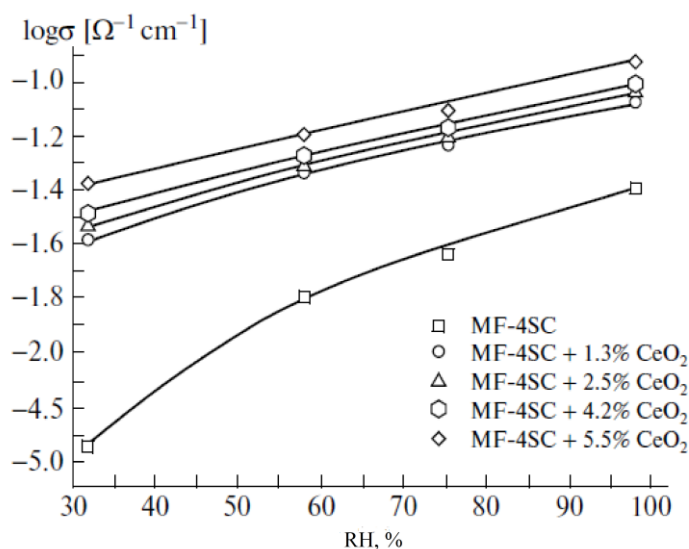


Рисунок 3 – Зависимость протонной проводимости от относительной влажности для мембран МФ-4СК, содержащих различное количество наночастиц оксида церия [105]

Авторы [132] исследовали влагоемкость и протонную проводимость мембран МФ-4СК, модифицированных чистым оксидом кремния и оксидом кремния с гидрофобным компонентом на поверхности. Было показано, что мембрана, модифицированная оксидом кремния с гидрофобной поверхностью, имеет более низкую влагоемкость по сравнению с исходной немодифицированной мембраной и мембраной, модифицированной чистым оксидом кремния, в то время как ее проводимость выше. Явление увеличения ионной проводимости мембраны, модифицированной оксидом кремния с гидрофобным компонентом, авторы объяснили на основе модели

полуэластичных пор и каналов. Согласно этому подходу возможны два варианта локализации наночастиц кремния с модифицированной поверхностью в матрице мембран. В первом случае кремний с гидрофобными фрагментами преимущественно располагается в порах мембран и в инертной матрице. Гидрофильная часть частицы располагается в гидрофильной области - внутри поры мембраны, в то время как гидрофобная часть вводится в матрицу в процессе получения мембраны. В этом случае увеличение проводимости является маловероятным по причине ограниченно свободного пространства. Второй вариант предусматривает расположение в порах мембран наночастиц кремния и гидрофобных компонентов. Гидрофобные фторуглеродные группы выталкивают сульфогруппы и тем самым дополнительно увеличивают мембранные поры. Таким образом, увеличивается проводимость мембраны, модифицированной оксидом кремния с гидрофобным компонентом.

Позднее этими же авторами [83, 135] были теоретически и экспериментально исследованы физико-химические параметры гибридной мембраны МФ-4СК/SiO₂, а именно коэффициенты диффузии ионов в системе раствор электролита/мембрана/вода. Теоретический расчет параметров гибридной мембраны, основанный на подходе Нернста-Планка, проводился с учетом экспериментальных данных по коэффициентам диффузионной проницаемости в растворах бинарных электролитов NaCl и HCl. При этом варьировалась концентрация вводимого гидратированного оксида кремния в диапазоне от 1,5% до 10%. Были учтены различия в коэффициентах диффузионной проницаемости анионов и катионов, что позволило оценить влияние модифицирования и концентрации допантов на способность гибридной мембраны сорбировать те или иные ионы. При этом теоретически рассчитанные данные имели хорошее согласие с предложенной ранее авторами модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны.

Обобщенные результаты исследования проводящих и селективных свойств гибридной мембраны на основе МФ-4СК и наночастиц кремния с фрагментами различной природы (гидрофильные, гидрофобные) были представлены в работе [134]. Для этого была получена серия образцов гибридных мембран МФ-4СК/SiO₂, где поверхность 3% наночастиц оксида кремния наделялась гидрофобными (перфтордодецил) и гидрофильными (протон-акцепторные фрагменты, содержащие аминокруппы) свойствами. Авторами было показано, что введение в мембрану модификаторов как с гидрофильной (протон отдающий), так и с гидрофобной (протон принимающий) поверхностью приводит к увеличению ионной проводимости и селективности по сравнению с исходной мембраной. Введение в мембрану протон-акцепторных аминокрупп напротив приводит к ухудшению свойств гибридной мембраны, которое обусловлено способностью основных аминокрупп формировать сильные водородные связи с протонами сульфокислотных групп мембраны. Как следствие это приводит к снижению концентрации переносчиков тока и влагоемкости.

Изучение транспортных свойств мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния выполнено в работах [16, 44]. В [16] установлено увеличение ионной проводимости и диффузионной проницаемости мембран при наименьшем размере частиц гидратированного оксида кремния. Предложено для предотвращения агрегации частиц модификатора и улучшения транспортных процессов проводить синтез наночастиц оксида кремния непосредственно в матрице мембраны. В [44] было обнаружено, что для увеличения влагосодержания и ионной проводимости, в том числе и при пониженной влажности, оптимальным является содержание оксида кремния 3% по массе.

Авторы [131, 136] при введении в мембрану МФ-4СК гидратированных наночастиц циркония с их градиентным распределением по толщине мембраны

наблюдали увеличение влагоемкости и ионной проводимости при низком содержании оксида циркония по сравнению с исходной немодифицированной мембраной. В отношении диффузионной проницаемости гибридной мембраны в растворах NaCl и HCl наблюдалась асимметрия свойств. Диффузионная проницаемость выше при ориентации мембраны немодифицированной стороной к раствору электролита (рис. 4).

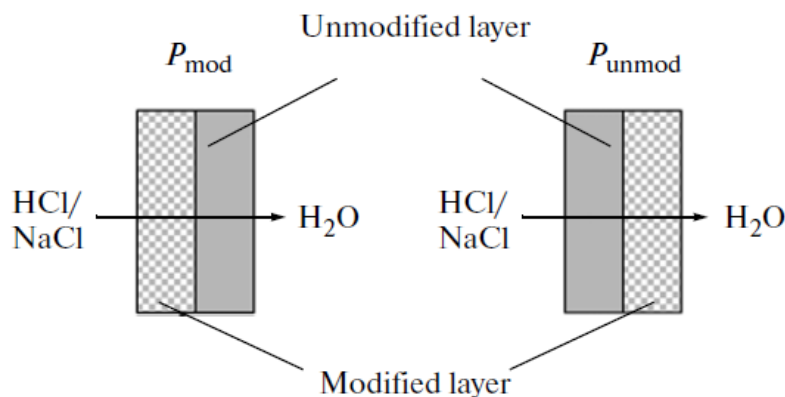


Рисунок 4 – Схема для измерения диффузионной проницаемости гибридной мембраны с градиентным распределением допанта в зависимости от ее ориентации [136]

Авторы определили, что максимальный коэффициент асимметрии наблюдается при диффузии 0,1 М раствора HCl с 10% ZrO₂. В качестве объяснения авторы предположили, что введение наночастиц оксида циркония приводит к накоплению свободного объема пор и частичному блокированию проводящих каналов мембраны, что эквивалентно формированию асимметричной структуры пор. Асимметрия пор приводит к различным условиям сорбции ионов функциональными группами мембраны и гидратированным оксидом циркония. В отличие от мембраны поверхность оксида циркония сорбирует как катионы, так и анионы. Эта особенность обуславливает возникновение градиента концентрации анионов в мембране,

транспорт которых лимитирует скорость диффузии соли в катионообменных мембранах.

Повысить протонную проводимость мембран позволяют гетерополикислоты [53, 141, 146, 155], обладающие высокой собственной проводимостью, а также их композиции с наночастицами оксидов [65, 113, 123, 127, 133, 145]. В работе [133] показано увеличение протонной проводимости гибридной мембраны на основе Нафион, модифицированной кислотой цезиевой солью фосфорновольфрамовой кислоты (Нафион + $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$), а также увеличение селективности мембраны по отношению к катионам. В работе [53] были проанализированы характеристики композитных мембран с модификаторами на основе оксидов кремния и фосфорновольфрамовой кислоты. Было обнаружено, что наилучшими свойствами обладает мембрана Нафион + SiO_2 + $H_3PW_{12}O_{40}$, что, по мнению авторов, связано с кислотностью системы и большой водоудерживающей способностью фосфорновольфрамовой кислоты. Позднее аналогичные результаты были установлены в работе [127], в которой авторы исследовали при различной относительной влажности образцы композитных мембран на основе Нафион и оксида кремния с добавками фосфорновольфрамowych солей щелочных металлов. Максимальное значение протонной проводимости с учетом сопоставимой влагоемкости наблюдалось для мембраны Нафион + SiO_2 + $H_3PW_{12}O_{40}$ и составляло $9,45 \times 10^{-3}$ См/см при достаточно низкой влажности 32% (рис. 5).

Таким образом, модификация мембраны МФ-4СК неорганическими компонентами позволяет добиться увеличения ее ионной проводимости при низкой влажности на 2,5 порядка по сравнению с исходной мембраной и сделать материал менее влагозависимым. Это обусловлено изменением структуры мембраны на наноуровне (уширению каналов и увеличению пор) и образованием дополнительной сетки водородных связей с участием допирующего агента и сульфогрупп мембраны. Сопоставление данных ЯМР и

импедансной спектроскопии свидетельствует о том, что в исследуемых образцах молекулы воды участвуют в ионном транспорте. Однако до сих пор в литературе не представлены данные о переносе воды в электрическом поле в таких модифицированных мембранах и их селективности.

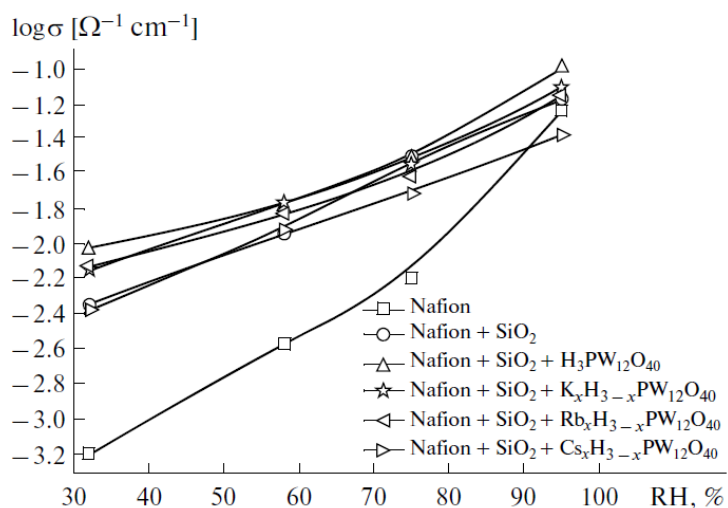


Рисунок 5 – Зависимость протонной проводимости различных композитных мембран от влажности [127]

Перспективными компонентами для улучшения проводящих свойств катионообменных мембран являются природные цеолиты – гидратированные алюмосиликаты щелочных металлов, обладающие селективными, водопоглощающими и ионообменными свойствами [58, 73, 96, 110, 126, 152]. Так, в работе [58] при модифицировании мембраны Нафион сепиолитом было продемонстрировано увеличение ее влагоемкости и механической стабильности при низкой влажности. Однако сопутствующим эффектом являлось снижение ионообменной емкости. Для нивелирования этого явления и увеличения протонной проводимости сепиолит подвергали дополнительному сульфированию. Благодаря модифицированию мембраны Нафион оксидом кремния и бентонитом авторам [152] удалось в значительной степени снизить перенос метанола через мембрану при сохранении достаточной проводимости,

что подтвердило эффективность использования подобной композитной мембраны для метанольных топливных элементов. Для решения проблемы переноса этанола в топливном элементе было предложено использовать композитную мембрану на основе Нафион и морденита, при этом цеолит был модифицирован различными силикат содержащими компонентами. Наилучшую протонную проводимость при низком переносе этанола продемонстрировала композитная мембрана, содержащая морденит, который был дополнительно модифицирован 3-меркаптопропилтриэтоксисиланом [126].

В последнее время появились работы по использованию в качестве модификатора нанотрубок галлуазита. Преимущество этих материалов заключается в возможности их использования в качестве контейнеров, в которые можно загружать различные вещества, например, наночастицы металлов, обладающих каталитическими свойствами [10, 111, 112]. Подобный прием используется при получении мезоструктурированных рН-чувствительных SiO_2 -наноконтейнеров [24]. Установлено, что при добавлении галлуазита в растворы полимеров формируются композиты, обладающие повышенной термической и механической стабильностью [84]. Исследование транспортных свойств композитов на основе галлуазита находится на начальном этапе. Известны работы [50, 82], в которых были изучены проводящие и диффузионные характеристики мембран МФ-4СК, модифицированных нанотрубками галлуазита. Предложенный авторами теоретический подход позволил адекватно описать экспериментальные данные по электропроводности и диффузионной проницаемости. При этом было отмечено, что в случае содержания галлуазита не более 5% по массе происходит повышение обменной емкости и снижение диффузионной проницаемости по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК.

Модифицировать неорганическими веществами можно не только перфорированные мембраны типа Нафион, но и мембраны с полимерной

матрицей другой природы. Так, в работе [128] исследовано влияния количества и размера частиц цеолита на протонную проводимость и влагоемкость композитной мембраны из сульфированного полиэфирэфиркетона с силикатом. Показано, что при размере частиц 198–310 нм наблюдается наиболее значительное увеличение влагоемкости и проводимости по сравнению с частицами большего размера. Это обусловлено увеличением площади жесткой поверхности и объема микропор, что обеспечивает задержку воды в композитной мембране. В некоторых работах показано увеличение влагоемкости протонпроводящих мембран, полученных на основе гидрофильных полимеров с разветвленной структурой [94, 95, 161].

1.1.2 Модифицирование ионообменных мембран органическими компонентами

Наряду с неорганическими допантами для модифицирования ионообменных мембран могут быть использованы органические компоненты, такие как линейные электропроводящие полимеры и сверхразветвленные полимеры. Перспективность применения электропроводящих полимеров, впервые полученных в 1974 году Х. Сиракавой [142] (проводящие полиацетиленовые пленки), заключается в их высокой удельной проводимости по отношению к электронам.

Композиты на основе катионообменных мембран, модифицированных электропроводящими полимерами, имеют смешанную ионно-электронную проводимость, что может быть применено как в топливных элементах, так и в электромембранных процессах разделения. Это дает определенные преимущества при использовании этих материалов в качестве сенсоров или сеператоров с сохранением высокой электропроводности при эксплуатации в

электродиализаторах и упрощением техники нанесения катализаторов в топливных элементах.

В работе [5] Н.П. Березина и соавторы при исследовании электротранспортных свойств композитных мембран МФ-4СК/ПАн в растворах серной кислоты обнаружили, что ее селективность выше, чем в растворах хлорида натрия. В работах этих же авторов [8, 9, 61] установлено существенное влияние условий и времени синтеза композитных мембран на их электрохимические и транспортные характеристики. Так в работе [8] было выявлено четырехкратное снижение электропроводности мембраны в протонной форме при увеличении времени синтеза композита МФ-4СК/ПАн от 5 до 30 часов. Особое внимание было уделено закономерностям электроосмотического переноса воды. Было установлено, что вода переносится с протоном по миграционному механизму в составе гидрониевых структур и его вклад в общий перенос протона составляет 30%. В работе [9] композиты (поверхностно модифицированные) были получены в результате химического синтеза полианилина методом последовательной диффузии рабочих растворов в воду. В результате были получены композиты на основе перфторированной мембраны с градиентным распределением полианилина по толщине мембраны. Обнаружены анизотропные свойства композитов и экстремальный характер зависимостей диффузионных, электропроводящих и электроосмотических свойств от времени синтеза полианилина.

В работе [48] авторы определили оптимальные условия синтеза композитов МФ-4СК/ПАн (форма эмеральдина), позволяющие на 40% снизить значение интегрального коэффициента диффузионной проницаемости при одновременном увеличении электропроводности композитных мембран на 30% по сравнению с исходными мембранами. На основании многофакторной характеристики композитных мембран Нафион/ПАн авторы [9, 61] установили, что транспорт протонов зависит от количества полианилина, введенного в

мембрану. Снижение электропроводности композитных мембран МФ-4СК/Пан было обнаружено авторами [61]. В то же время допирование мембраны МФ-4СК сравнительно небольшим количеством полианилина (менее 3% по массе) приводит к увеличению проводимости. Авторы [159] объяснили это наличием двух конкурирующих факторов при введении протон-акцепторных азотсодержащих компонентов. С одной стороны, атомы азота формируют водородные связи с сульфогруппами мембраны, что приводит к снижению проводимости. С другой стороны, наличие некоторого количества модификатора в порах мембраны приводит к их расширению и, как следствие, расширению проводящих каналов. Это обуславливает увеличение ионного транспорта через композитную мембрану. При введении небольшого количества полианилина, очевидно, доминирующим является второй фактор.

Известно применение полианилина в качестве модификатора гибридной мембраны МФ-4СК+ТЭОС с пониженной электроосмотической проницаемостью в процессе электродиализного концентрирования раствора хлорида натрия [41, 42]. На основании проведенных исследований авторы сделали вывод о возможности наряду с модифицированием объема гомогенных катионообменных мембран тетраэтоксисиланом использовать поверхностное модифицирование полианилином. Было показано, что такое модифицирование обеспечивает снижение электроосмотической проницаемости мембранной пары при электродиализе более чем в 2 раза.

Использование в качестве модификаторов поливинилового спирта [140] или других электропроводящих полимеров, например, полипиррола [143], так же, как и в случае полианилина, с одной стороны приводит к снижению проводимости, что является негативным фактором в процессах электромембранного разделения, с другой стороны, значительно уменьшает утечку метанола (рис. 6), повышая эффективность метанольных топливных элементов [66].

Авторы [139] исследовали транспорт катионов V^{4+} в редокс-элементе в зависимости от типа вводимого в мембрану Нафион полимера. На основе детального исследования структуры и морфологии полученных композитных мембран авторы установили зависимость физико-химических и транспортных свойств мембран от характера взаимодействия полимеров с матрицей исходной мембраны. Авторы показали, что полианилин, обладающий выраженными сильноосновными свойствами, вступает в сильное взаимодействие с сульфогруппами мембраны Нафион и тем самым снижает диффузию катионов V^{4+} через мембрану. В этом случае транспорт воды осуществляется преимущественно через центр пор.

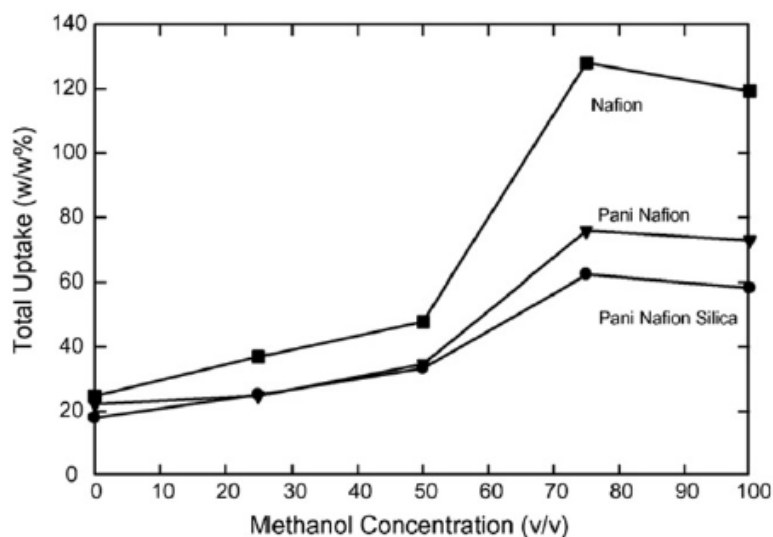


Рисунок 6 – Зависимость общей влагоемкости модифицированных мембран от концентрации метанола [66]

В случае полипиррола, имеющего слабоосновную природу, полимер не вступает в столь сильное взаимодействие с сульфогруппами мембраны. Это приводит к тому, что гидрофобный полимер быстрее скапливается в центре пор мембран, чем на гидрофильных сульфогруппах. Следствием этого является более сильное блокирование центра пор, которое снижает проводимость мембраны.

Перспективными материалами для применения в топливных элементах являются мембраны на основе сульфированного полиэфиркетона (SPEEK) [68, 115, 117, 128, 157]. На их протонную проводимость и влагоемкость существенное влияние оказывает полимерные модификаторы. В работе [117] SPEEK мембрана была модифицирована тремя различными полиолами: полиэтиленгликолем с молекулярной массой 200 (PEG200) и 400 (PEG400), полипропиленгликолем с молекулярной массой 425 (PPG425). Дополнительно к каждому полиолу добавляли компонент с сульфокислотными группами – гидроксилбензолсульфонат (HBS). Таким образом, получали три мембраны смешанного состава: SPEEK+PEG200-HBS, SPEEK+PEG400-HBS, SPEEK+PPG425-HBS с различным содержанием сульфогрупп. Наиболее высокие значения влагоемкости и протонной проводимости при нежелательной высокой проницаемости по отношению к метанолу наблюдалось для мембраны, модифицированной PPG425-HBS. При этом авторы заключили, что ключевое значение в увеличении протонной проводимости имеет не количество вводимых заряженных сульфогрупп, а способность полимеров сорбировать и удерживать воду.

Несмотря на успехи, достигнутые в модифицировании перфторированных мембран как неорганическими допантами так и органическими компонентами, до сих пор отсутствует информация об экспериментальном изучении таких важных характеристик как селективность и электроосмотическая проницаемость.

1.2 Теоретическое описание транспортно-структурных характеристик ионообменных мембран

В настоящее время известно достаточно много различных модельных подходов к теоретическому описанию процессов переноса в

электромембранных системах, обзор которых приведен в [30, 36, 47]. Однако, согласно анализу литературных данных, большее внимание уделяется модельному описанию таких явлений, как электропроводность и диффузионная проницаемость. В то же время перенос воды с ионами при протекании электрического тока может внести существенный вклад в результирующие свойства мембран и, как следствие, в эффективность электромембранного процесса [156]. В связи с этим в данной работе проанализированы различные модели, позволяющие оценить не только перенос ионов, но и перенос воды.

Теоретическая оценка электроосмотической проницаемости мембран является особенно актуальной из-за того, что экспериментальное определение этой характеристики связано с большими методическими трудностями. Наиболее распространенный объемный метод [17] позволяет исследовать эту характеристику только в растворах хлоридов в связи с необходимостью использовать обратимые хлоридсеребряные электроды. Применение весового метода ограничено областью разбавленных растворов и сопряжено с необходимостью постоянного учета количества воды, разложившейся на платиновых поляризующих электродах [54, 122]. Задача теоретического описания электротранспорта воды в мембранах в широком диапазоне концентраций, обобщающего все экспериментальные данные, является очень сложной. Морфологические особенности заряженных мембран и структура растворителя в локальных электрических полях ионов даже в равновесных условиях создают много трудностей, а при наложении внешнего электрического поля задача еще более усложняется.

Попытки теоретического описания электроосмотических свойств ионообменных мембран начаты достаточно давно. В соответствии с подходом, предложенным Лакшминараянах [107], электроосмотическая проницаемость должна быть пропорциональна эффективному радиусу пор в мембране и обратно пропорциональна плотности зарядов в порах мембраны. Величина

электроосмотической проницаемости определяется ионной формой мембраны: чем больше числа гидратации противоионов, тем больше перенос растворителя [3, 55, 106].

Бреслау и Миллер развили *гидродинамическую модель* электроосмоса, рассматривая движение гидратированного иона в поре с плоскими или цилиндрическими стенками, и предложили уравнение для взаимосвязи чисел переноса воды с радиусом пор [64]. Они предположили, что часть воды перемещается в составе гидратной оболочки противоиона, а другая часть воды увлекается при движении иона за счет фрикционного взаимодействия. При расчетах использовалось допущение о равенстве электрической силы, действующей на ион во внешнем поле, и силы вязкости, действующей между гидратированными ионами и свободной водой. Теория Бреслау и Миллер качественно верно отражает влияние ряда факторов на электроосмотическую проницаемость мембран и вид ее зависимости от концентрации внешнего раствора. Однако для количественных расчетов допускается широкий произвол в выборе необходимых параметров.

Электрокинетические явления представляют собой пример сопряженных процессов соперееноса потоков заряженных частиц и воды. Эти явления рассматриваются в термодинамике неравновесных процессов, в рамках которой можно записать уравнения для потока жидкости и электрического тока. Термодинамическим подходом пользовались многие авторы для описания переноса ионов и воды в ионообменных мембранах [101, 116, 119, 124]. Зная истинное и кажущееся число переноса ионов авторы [108] предложили рассчитывать числа переноса воды, используя уравнение Скачарда [49].

В *капиллярных моделях* рассматривается только одна пора определенного размера и не учитывается реальное распределение пор по радиусам, имеющее место в гетерогенных мембранах [33, 60]. Авторы [29] сделали попытку учесть этот фактор и получили уравнение, позволяющее рассчитать число переноса

свободного растворителя через ионообменную мембрану на основе ее физико-химических и структурных характеристик. В ряде работ Н.П. Гнусина и сотр. [19, 59] установлена взаимосвязь между числом переноса воды и комплексом физико-химических характеристик мембран и предложен подход для описания электроосмотического переноса воды с учетом микрогетерогенной структуры мембран, которая моделируется в виде двухфазной системы. Результирующее уравнение оказалось справедливым как для сшитых, электродиализных мембран, так и для кластерных мембран типа Нафион с учетом общности транспорта ионов и воды в структурно-неоднородных системах.

Необходимость изучения электрокинетических явлений в мембранных системах не ограничивается только областью электродиализного концентрирования растворов. Не менее существенное влияние эти эффекты оказывают при реализации процесса электродиализного обессоливания воды в интенсивных токовых режимах [52, 149]. Так, в работах Рубинштейна, Зальцмана и сотр. [43] выполнен анализ механизма формирования сверхпределного тока в мембранной электродиализной системе и выявлена роль электроосмотического механизма сверхпределной проводимости. Явление конвекции раствора, вызванное электроосмотическим скольжением, было экспериментально исследовано на примере поверхностно модифицированных ионообменных мембран. Авторы впервые показали, что электроосмотические эффекты могут приводить к неустойчивости стационарной концентрационной поляризации и развитию электроконвекции, разрушающей диффузионный слой.

Разработанные в настоящее время подходы для теоретического описания электроосмотической проницаемости ионообменных мембран или для расчета чисел переноса воды из других свойств мембран имеют определенные ограничения и до сих пор не нашли применения для оценки переноса воды

через модифицированные мембраны из-за недостатка систематических экспериментальных исследований.

1.2.1 Математические подходы, описывающие транспорт воды и протона через ионообменные мембраны

Математические модели, посвященные описанию транспорта воды и сопряженного с ним переноса протона через ионообменные мембраны, находят свое применение в электродных процессах, в процессах мембранного разделения и при функционировании топливных элементов. Модели, касающиеся закономерностей транспорта воды через мембраны, можно разделить на несколько групп: диффузионная модель, модель химического потенциала, гидравлическая и комбинационная модели.

Диффузионная модель позволяет рассчитать величину потока воды и протона. В рамках теории разбавленного раствора [120] мембрана представляется как растворитель, а вода и протон как полностью растворенные вещества, характеризующиеся отсутствием взаимодействия между ними. Для расчета величины потока воды и протона используется уравнение Нернста-Планка:

$$\vec{J}_i = -z_i u_i F \frac{d\varphi}{dx} - D \frac{dC_i}{dx} + C_i \vec{V}, \quad (1)$$

где u_i - подвижность м²/В*с, F - постоянная Фарадея 96500 Кл/моль, D - коэффициент диффузии м²/с, φ - потенциал, В, C - концентрация моль/л, V - скорость движения, м/с.

Учитывая соотношение Нернста-Эйнштейна можно записать:

$$\vec{J}_i = -z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} - D \frac{dC_i}{dx} + C_i \vec{V}. \quad (2)$$

С учетом электронейтральности молекул воды, а также отсутствия движения мембраны (растворителя) уравнение потока воды упрощается и сводится к классическому закону Фика:

$$\vec{J}_{H_2O} = -D_{H_2O} \frac{dC_{H_2O}}{dx}. \quad (3)$$

Вклад электроосмотического потока, представляющего собой количество молекул воды, переносимого с протоном, в суммарный транспорт воды учитывается добавлением второго слагаемого:

$$\vec{J}_{H_2O} = -D_{H_2O} \frac{dC_{H_2O}}{dx} + k_{H_2O} \frac{i_{H^+}}{F}. \quad (4)$$

Учитывая неизменность концентрации протонов в мембране, уравнение для транспорта протона принимает вид:

$$\vec{J}_i = -z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx}. \quad (5)$$

С учетом преобразований поток протонов представляется в виде закона Ома в дифференциальной форме:

$$i_{H^+} = -k_{H^+} \frac{d\varphi}{dx}. \quad (6)$$

Таким образом с помощью уравнений (5) и (6) можно рассчитать величину потока воды и протона при заданных условиях.

Модель химического потенциала позволяет учитывать взаимодействия между водой, протоном и мембраной:

$$i_{H^+} = -k_{H^+} \frac{d\varphi}{dx} - \frac{k_{H_2O} k_{H^+}}{F} \nabla \mu_{H^+}, \quad (7)$$

$$J_{H_2O} = -\alpha_{H_2O} \nabla \mu_{H_2O} + k_{H_2O} \frac{i_{H^+}}{F}. \quad (8)$$

Основная трудность при использовании этой модели заключается в отсутствии данных о значениях параметров химического потенциала воды и протона. Преодоления этой сложности можно добиться путем замены коэффициента переноса воды (α) в уравнении (8) на коэффициент диффузии (D)

в уравнении (4), а также химического потенциала (μ) на концентрацию (C). В этом случае уравнения (4) и (8) становятся тождественными. Такая замена позволяет оценить неизвестные транспортные параметры [85, 91, 144, 154]. Другим способом оценки параметров является их расчет на основании известных экспериментальных данных [57, 90, 98].

В работе [56] авторы использовали модель химического потенциала с привлечением уравнений Стефана-Максвелла для описания транспорта воды в топливном элементе. С учетом допущения о связи протонов с молекулами воды, авторы заключили, что доминирующим механизмом переноса протона является его миграционный транспорт в составе гидрониевых структур.

Гидравлическая модель основана на подходах, развитых в работах D.M. Bernardi и M.W. Verbrugge [62, 63]. В рамках этой модели предполагается, что мембрана находится в высоко гидратированном состоянии, обеспечивая максимальный конвективный перенос воды. Теория разбавленного раствора на основе уравнений Нернста-Планка (1) и Шлегля [138], позволяет описывать транспорт воды, обусловленный градиентом давления и электроосмотическим переносом. В общем случае гидравлическая модель предполагает диффузионный перенос воды ничтожно малым. В соответствии с таким допущением поток воды выражается следующим образом:

$$J_{H_2O} = -C_{H_2O} \frac{K_{H_2O}}{\mu} \nabla p_{H_2O} + k_{H_2O} \frac{i_{H^+}}{F}. \quad (9)$$

В работах [75-79, 114] также изучалось влияние градиента давления на конвективный перенос воды, в частности, капиллярного давления [75], осмотического давления [78], эластической силы, инициированной деформацией мембраны [79]. Позднее в работе [76] была установлена линейная зависимость величины конвективного потока воды от приложенного давления для различных мембран Нафион (рис. 7).

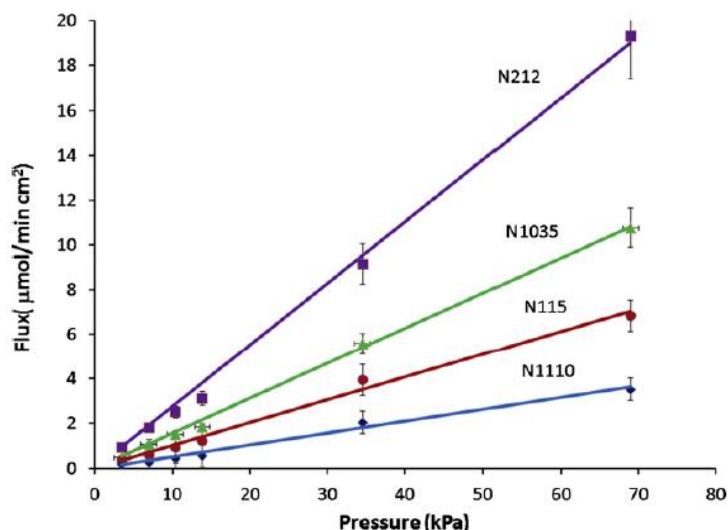


Рисунок 7 – Зависимость конвективного потока воды от приложенного внешнего давления для различных мембран Нафийон [76]

Следует отметить, что мембрана, расположенная вблизи анода топливного элемента, в процессе его функционирования высыхает достаточно быстро из-за эффекта электроосмотического переноса. Таким образом, условие, при котором мембрана находится в полностью гидратированном состоянии, является труднодостижимым. Поток воды за счет градиента давления является значительным лишь в случае хорошей герметичности топливного элемента или когда большая часть мембраны хорошо увлажнена. На основании анализа данной модели можно сделать вывод, что гидравлическая модель, в которой диффузионный перенос воды не учитывается, не отражает в полной мере реальные условия эксплуатации топливного элемента.

Комбинационная модель, позволяющая учитывать диффузионный и конвективный перенос воды, а также электроосмотический перенос, использовалась в работах [90, 118, 130, 147, 160]:

$$J_{H_2O} = -D_{H_2O} \nabla C_{H_2O} - C_{H_2O} \frac{K_{H_2O}}{\mu} \nabla p_{H_2O} + k_{H_2O} \frac{i_{H^+}}{F} \quad (10)$$

Очевидно, что проницаемость воды увеличивается при росте влагосодержания в мембране. Другие подходы [114, 153], учитывающие диффузионный и конвективный перенос воды, а также влияние конвективного транспорта воды на транспорт протона, основаны на модификации моделей химического потенциала.

Указанные модели, несмотря на использование общепринятых и хорошо зарекомендовавших себя уравнений классической гидродинамики и теории электромассопереноса, не всегда позволяют описать транспорт воды и протона с учетом изменения микроструктуры мембран. Например, диффузионная модель (Т.Е. Springer и др.) достаточно хорошо описывает транспорт воды в катионообменных мембранах, однако лишь в условиях высокой влажности (70-100%) а также на основе экспериментальных данных для мембраны Нафион. Гидравлическая модель D.M. Bernardi и M.W. Verbrugge, базирующаяся на аналитических уравнениях конвективного переноса воды позволяет адекватно описать транспорт через мембраны с различной структурой, однако модель не дает возможности предсказывать поведение мембраны в зависимости от метода ее получения.

1.2.2 Моделирование транспортных свойств мембраны с учетом ее структуры

Структурные особенности мембран играют ключевую роль при интерпретации различий в электротранспортных характеристиках мембран. В работе [104] на основании данных рентгеновского малоуглового рассеяния показаны различия в микроструктуре гидратированных гомогенных мембран Нафион и SPEEK (рис. 8). Отмечено наличие в ароматическом полимере более узких каналов, заполненных водой, по сравнению с перфторированной мембраной Нафион. Эти каналы более разветвленные с большим числом

тупиковых областей, причем гидрофильные каналы в гораздо меньшей степени связаны между собой. Эта особенность структуры SPEEK обуславливает большую площадь гидрофильно/гидрофобной фазы с менее выраженным ее разделением, и таким образом, большему среднему расстоянию между соседними функциональными группами. С одной стороны, это приводит к меньшему набуханию и сильному снижению транспорта протона и воды. С другой стороны, гидродинамический конвективный поток воды (электроосмотический перенос) и водопроницаемость ароматического полимера снижается по сравнению с Нафион.

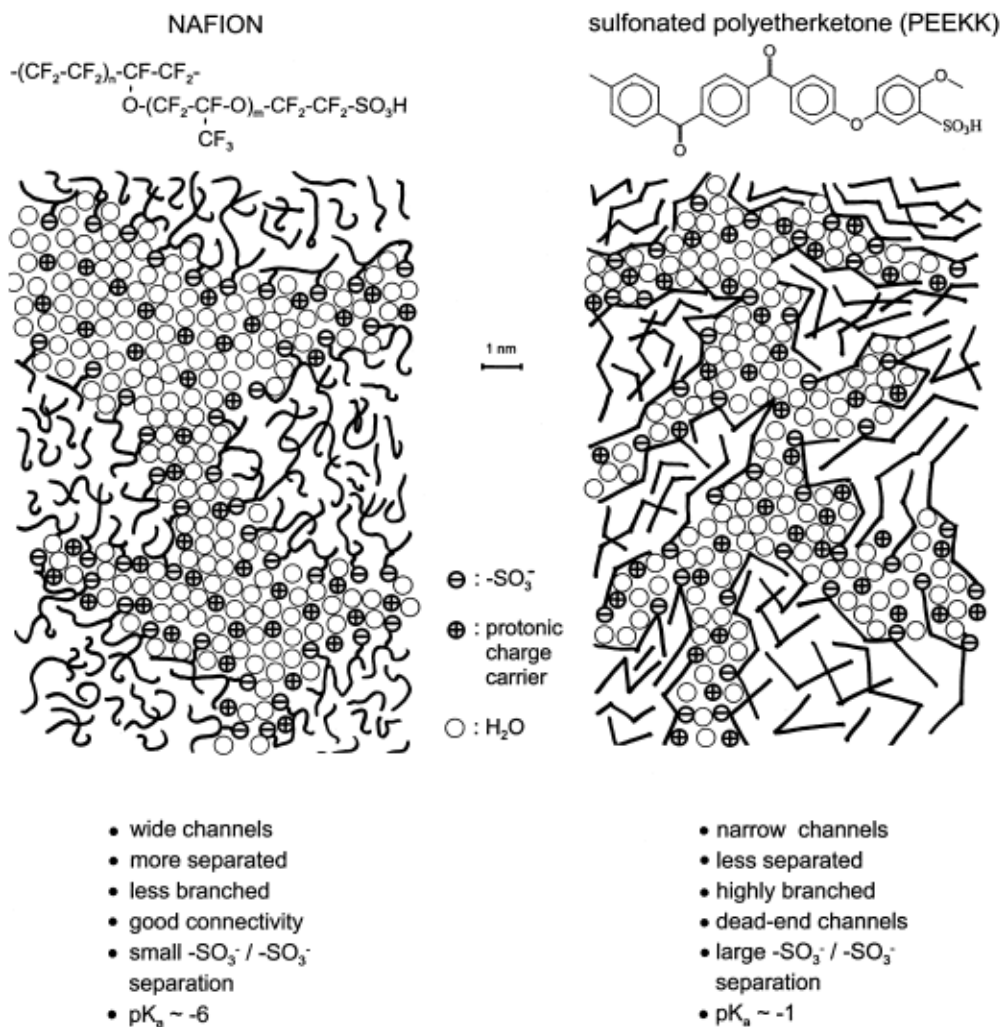


Рисунок 8 – Схематическое изображение микроструктуры сульфокатионитовых мембран Нафион и SPEEK [104]

Моделирование транспорта воды и протона через мембрану с учетом ее микроструктуры является достаточно сложной задачей. Для этой цели в качестве подходов для моделирования используют квантово-механические расчеты, принципы классической молекулярной динамики, математические подходы на основе уравнений Ньютона и решеточных уравнений Больцмана, различные модифицированные методы молекулярной гидродинамики.

Использование принципов молекулярной динамики для моделирования, как показано в работах [80, 81] позволяет отследить формирование перколяционных каналов с водой в мембране. Модифицированные методы молекулярной динамики использовались другими авторами для изучения морфологии мембраны и состояния воды в ней [70-72, 150], причем в некоторых работах [80, 148] авторы наблюдали взаимодействие между сильно и слабосвязанной с сульфогруппами водой в условиях высокого влагосодержания. В работе [102] с использованием метода Монте-Карло мембрана Нафион была представлена в качестве трехслойного полимера, состоящего из центральной области, обогащенной водой, и двух внешних слоев боковых групп, сильно связанных с молекулами воды. Метод динамики рассеивающих частиц применялся в работах [86, 87, 158], в которых химическая структура Нафион рассматривалась с точки зрения движения "псевдочастиц", описываемая классическими уравнениями Ньютона. В [158] была обнаружена линейная зависимость увеличения размера гидрофильных областей от роста содержания воды. На основании этого авторы [88] с привлечением метода решеточных уравнений Больцмана для моделирования транспорта воды через мембрану подтвердили рост водопроницаемости при увеличении влагосодержания мембраны. Для объяснения распределения гидрофильных областей и гидрофобных доменов в гидратированных мембранах Нафион (с применением метода крупно-зернистой гидродинамики с увеличенным шагом интегрирования и временем наблюдения) была

представлена структура мембран с различным содержанием воды [79] (рис. 9). В качестве гидрофильных областей, внедренных в гидрофобные домены (полимерный каркас) мембраны Нафион, выступали вода, гидрониевые структуры и полимерная боковая цепь.

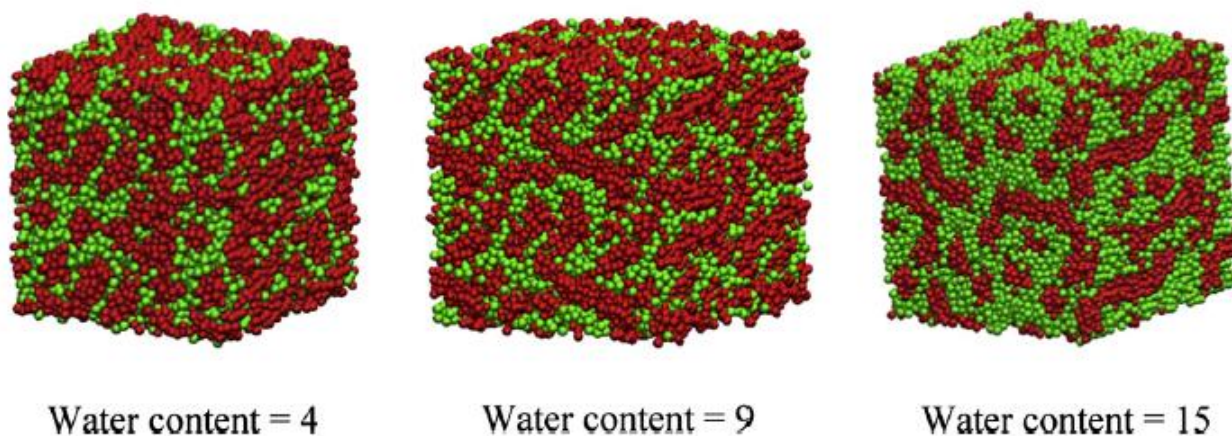


Рисунок 9 – Схематичное изображение микроструктуры гидратированных мембран Нафион с различным влагосодержанием (гидрофильные области: вода, гидрониевые структуры и боковая цепь обозначены зеленым цветом; гидрофобные области - красным цветом [79])

Хорошо известная модель Гирке учитывает размеры каналов мембраны, заполненных водой, а также содержание воды в гидратированных мембранах Нафион [92, 93]. При содержании воды 4, 9 и 15 моль H_2O /моль SO_3^- размеры каналов составляют 1, 2 и 4 нм соответственно. На рисунке 10 показана упрощенная микроструктура мембраны Нафион, имеющей влагосодержание 15 моль H_2O /моль SO_3^- .

В развитие модели Гирке, описывающей зависимость размеров проводящих кластеров от влагосодержания, авторы [121] предложили модель полуэластичности стенок пор, в соответствии с которой расширение пор и соединяющих их каналов может происходить вне зависимости от величины влагосодержания мембраны. Было обнаружено, что введение допантов в поры

мембраны приводит к увеличению их размеров и расширению проводящих каналов. Следствием этого является ускорение переноса протона через каналы, которые определяют проводимость мембраны. В то же время при высоком содержании наночастиц (больше 3-4%) происходит частичное блокирование проводящих каналов и уменьшение подвижности протона, снижающих проводимость (рис. 11).

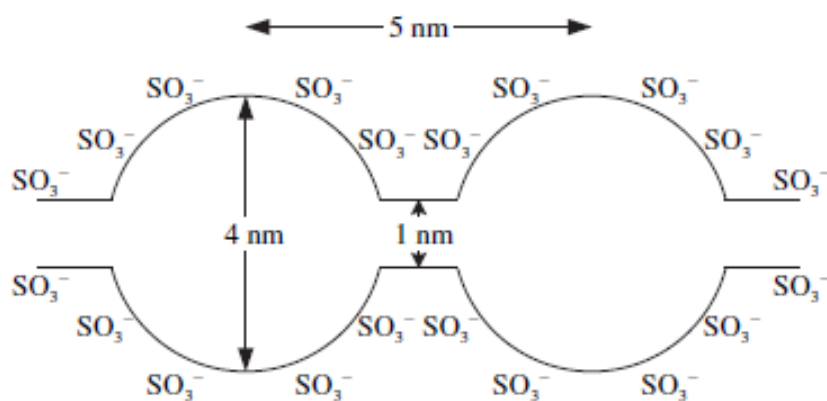


Рисунок 10 – Упрощенная микроструктура мембраны Нафион [92, 93]

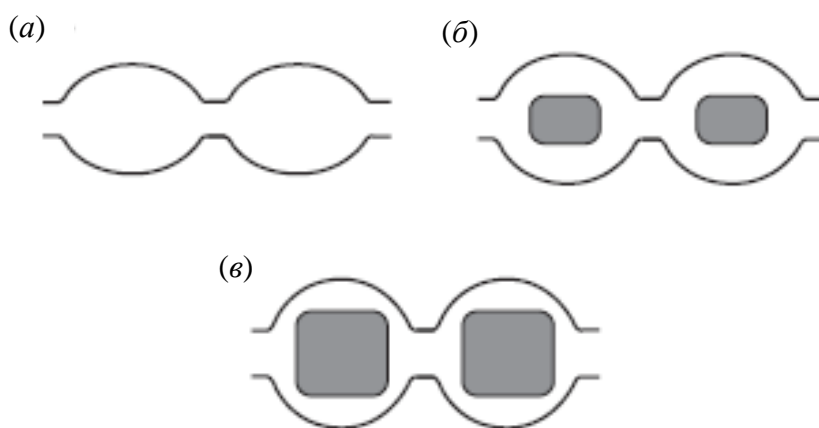


Рисунок 11 – Схема структуры пор для исходной (а) и модифицированных наночастицами мембран (б, в) в случае модели полуэластичности стенок пор [121]

Теоретическое описание влияния наночастиц на структуру пор и каналов перфторированных мембран было дано в работе [125]. Авторы предложили математическую модель, описывающую транспортные свойства гибридной катионообменной мембраны, содержащей наночастицы (такие как ZrO_2 , TiO_2 и SiO_2). Основываясь на принципах микрогетерогенной модели, авторы рассмотрели два случая состояния частиц (заряженные, незаряженные). При этом было положено наличие трех областей в мембране: заряженный гель, электронейтральный раствор, заполняющий межгелевое пространство и наночастицы, локализованные в мезо- и макропорах мембраны.

В случае незаряженных наночастиц было установлено снижение электропроводности и диффузионной проницаемости вследствие замещения проводящей фазы (раствор в порах) непроводящей (тело частиц). Исходя из предположения, что наночастицы заряжены (заряд сконцентрирован на поверхности) наблюдается более существенное снижение диффузионной проницаемости по сравнению случая незаряженных частиц, обусловленное снижением концентрации коионов в двойном электрическом слое. В то же время электропроводность зависит от количества введенных наночастиц. При небольшом их количестве электропроводность увеличивается за счет повышения концентрации противоионов в двойном электрическом слое наночастиц. При достижении содержания частиц некоторого предельного значения установлено снижение электропроводности.

При рассмотрении диффузионной проницаемости и электропроводности в качестве параметров, зависящих от объемной доли наночастиц, было показано хорошее количественное согласие экспериментальных данных с теоретическим расчетом. В то же время авторы установили теоретическое ограничение, связанное с увеличением содержания наночастиц. Этот предел характеризуется условием полного заполнения мезо- и макропор наночастицами. В таком случае межгелевое пространство становится

непроводящим, и ионный транспорт осуществляется только через гелевую фазу. Большой размер частиц не позволяет предположить их наличие в гелевой фазе, которое бы препятствовало селективному переносу через эту фазу.

1.2.3 Расширенная трехпроводная модель

Расширенная трехпроводная модель [18, 21], разработанная Гнусиным Н.П. и сотр. на базе трехпроводной [22] и микрогетерогенной [30] моделей, позволяет одновременно находить структурные (f и α) и геометрические (a , b , c , d , e) параметры, описывая электропроводность ионообменных материалов. Согласно данной модели (рис. 12) ток через набухшую ионообменную мембрану протекает по трем параллельным каналам: последовательно через гель и раствор (1), только через гель (2) и только через раствор (3). Доля тока, проходящего через канал (1), характеризуется геометрическим параметром a , а доли тока, проходящего через каналы (2) и (3), соответственно параметрам b и c . Параметры d и e отражают доли раствора (d) и геля (e) в канале смешанной проводимости (1).

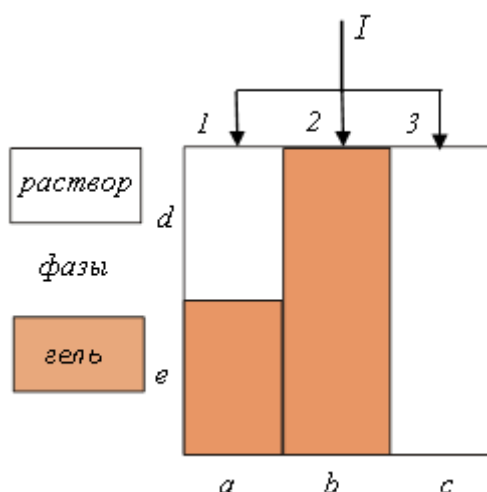


Рисунок 12 – Схематическое изображение путей протекания тока (I) через набухшую ионообменную мембрану в рамках трехпроводной модели

Процедура нахождения полного набора этих параметров в рамках расширенной трехпроводной модели включает в себя определение электропроводности гелевой фазы мембраны (κ_{iso}) и относительных электропроводностей мембраны ($K_m = \frac{\kappa_m}{\kappa}$) и геля ($K_d = \frac{\kappa_{iso}}{\kappa}$) из экспериментально полученной концентрационной зависимости электропроводности мембраны и раствора. Рассчитанные значения K_m и K_d в дальнейшем используются в качестве исходных данных для поиска выше указанного набора параметров методом наименьшего среднеквадратичного отклонения теоретической кривой от экспериментальных данных [1, 18].

С помощью найденных параметров можно проанализировать не только влияние различных факторов, например, модификатора, на механизм протекания тока в мембране, но и оценить ее селективность. Это существенно упрощает процедуру характеристики мембран на основании использования только одной концентрационной зависимости электропроводности. Этот подход использован авторами [26] для расчета чисел переноса противоионов в гетерогенных и гомогенных мембранах. Однако для оценки селективности модифицированных мембран она не применялась.

Резюме

С момента первого использования сульфокатионитовых гомогенных мембран в топливных элементах в середине 70-х годов опубликовано значительное число работ по исследованию их структуры и транспортных свойств. В последнее время отмечается тенденция, обусловленная тем, что, по мнению многих исследователей, дальнейшие перспективы в области повышения эффективности мембранных процессов разделения связаны с получением модифицированных мембран. С одной стороны, модифицирование позволяет наделять мембраны определенными свойствами, необходимыми для конкретного процесса. С другой стороны, приходится сталкиваться с

проблемой, обусловленной наличием нескольких конкурирующих факторов, например, снижением электропроводности мембран. Поэтому приоритетной задачей в настоящее время является исследование таких свойств мембран как селективность, электропроводность и электроосмотическая проницаемость, определяющих эффективность электромембранных процессов концентрирования и дальнейший прогресс в развитии технологии топливных элементов. В тоже время следует отметить недостаток литературных данных, посвященных исследованию транспортных и динамических гидратных характеристик модифицированных мембран.

Для описания и предсказания поведения мембран при их функционировании в мембранных системах необходимо развитие теоретических подходов. Большинство моделей, описывающих транспорт противоиона и сопряженный с ним перенос воды базируются на классических уравнениях неравновесной термодинамики и уравнении Нернста-Планка, описывающего электроперенос. Известно несколько работ, в которых авторы развили микрогетерогенную модель применительно к гомогенной сульфокатионитовой мембране, допированной наночастицами. Однако зачастую даже сочетание экспериментальных данных с теоретическим обоснованием не позволяет в полной мере описать транспортные характеристики мембран. Еще более сложной является ситуация, при которой невозможно экспериментально определить структурные параметры.

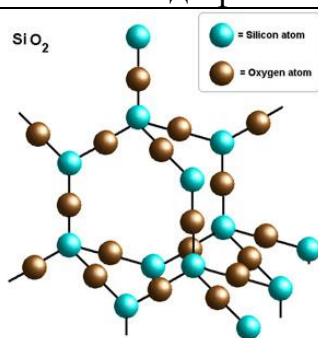
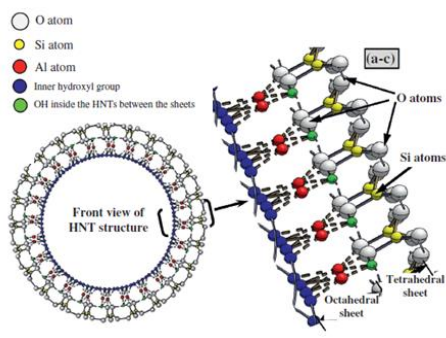
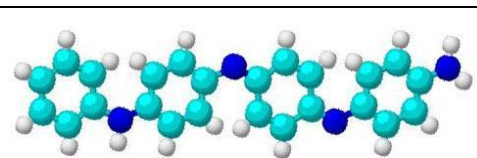
В настоящей работе предпринята попытка применения двухфазной модели и разработанной на ее основе расширенной трехпроводной модели для оценки селективности модифицированных мембран и распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион.

2 Объекты исследования и методики эксперимента

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования в данной работе использовались сульфокатионитовые мембраны на перфторированной матрице, модифицированные компонентами неорганической и органической природы (табл. 1).

Таблица 1 –Объекты исследования

Базовая мембрана	Модификатор	Компьютерное изображение модификатора
Нафион 115	Гидратированный оксид кремния	SiO_2 
МФ-4СК	Нанотрубки галлуазита	
МФ-4СК	Полианилин в форме протонированного эмеральдина	

Модифицирование мембраны Нафион (Dupont, США) гидратированным оксидом кремния проводили путем введения модификатора в матрицу готовой мембраны (метод *in situ*)¹ [121]. Содержание модификатора составляло около 3%.

Гибридные мембраны на основе МФ-4СК и галлуазита были получены методом полива из раствора полимера в диметилформамиде² [50]. Количество галлуазита составляло 2%. Нанотрубки галлуазита были предварительно модифицированы наночастицами платины или железа, при этом частицы Pt находились на поверхности трубок, а частицы Fe – внутри трубок (рис. 13).



а)

б)

Рисунок 13 – Электронные микрофотография нанотрубок галлуазита модифицированных наночастицами Fe на внутренней поверхности (а) и платины на внешней поверхности (б) нанотрубок (данные получены в РГУ нефти и газа им. Губкина)

Модифицирование перфторированных мембран полианилином проводилось путем его синтеза непосредственно в матрице мембран. В данной

¹ Модифицирование мембран Нафион 115 выполнено Сафроновой Е.Ю. в ИОНХ им. Н.С. Курнакова.

² Мембраны получены Д.С. Афониним в РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

работе исследовался образец с градиентным распределением полианилина по толщине мембраны МФ-4СК/ПАН³. Композит был получен методом последовательной диффузии рабочих растворов через мембрану МФ-4СК с использованием персульфата аммония в качестве окислителя, инициирующего полимеризацию анилина [2].

Таким образом, объекты исследования отличались способом получения базовой мембраны (экструзия или полив) и природой модификатора (гидратированный оксид кремния, галлуазит и полианилин):

- для модифицирования гидратированным оксидом кремния использовался коммерческий образец мембраны Нафион, полученный методом экструзии;
- мембрана с нанотрубками галлуазита отлита из раствора полимера в диметилформамиде;
- для модифицирования полианилином использовалась мембрана МФ-4СК, полученная методом экструзии.

2.2 Определение физико-химических характеристик

Определение статической обменной ёмкости мембран осуществлялось методом смещения равновесия с избытком титранта. В колбу помещались 100 мл 0,1 М раствора КОН, приготовленного на 5%-ном растворе КСl (для смещения равновесия в сторону образования конечных продуктов); в растворе образец выдерживался 48 часов. Затем аликвотную часть (25 мл) раствора титровали 0,1 М раствором НСl в присутствии смешанного индикатора. Статическая обменная ёмкость (Q) рассчитывалась по формуле:

$$Q = \frac{100 - 4V_1}{10m_1}, \quad (11)$$

³ Мембраны получены Колечко М.В. в Кубанском государственном университете.

где V_I – объём точно 0,1 М раствора HCl, израсходованного на титрование, мл;
 m_I – масса образца, г.

Содержание воды в ионообменных мембранах определялось методом воздушно-тепловой сушки [7]. Массовую долю воды (W_w) в процентах вычисляли по формуле:

$$W_w = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% , \quad (12)$$

где m_1 – масса набухшей мембраны, г; m_2 – масса сухой мембраны, г.

Удельная влагоёмкость мембран (n_m), представляющая собой среднее количество молекул воды на одну функциональную группу (моль H₂O/моль – SO₃⁻), рассчитывалась по формуле:

$$n_m = \frac{W_w}{P_{H_2O} \cdot Q} , \quad (13)$$

где P_{H_2O} – молярная масса воды, равная 18 г/моль; Q – обменная ёмкость мембраны, моль –SO₃⁻/г_{наб.}

Перед измерениями образцы приводили в равновесие с раствором заданной концентрации путем выдерживания в последнем в течение 48 часов. В качестве равновесных использовали растворы хлорида натрия и соляной кислоты.

2.3 Методы определения удельной электропроводности

Удельная электропроводность (κ_m , См/м) рассчитывалась на основании измерения их электросопротивления двумя методами: ртутно-контактным и разностным. Измерение сопротивления образцов в ртутно-контактной ячейке (рис. 14 а) проводилось с помощью импедансметра на частоте переменного тока 150 – 250 кГц. Частота тока, обеспечивающая равенство мнимой составляющей импеданса ячейки нулю, подбиралась индивидуально для каждого образца и каждой концентрации равновесного раствора [31].

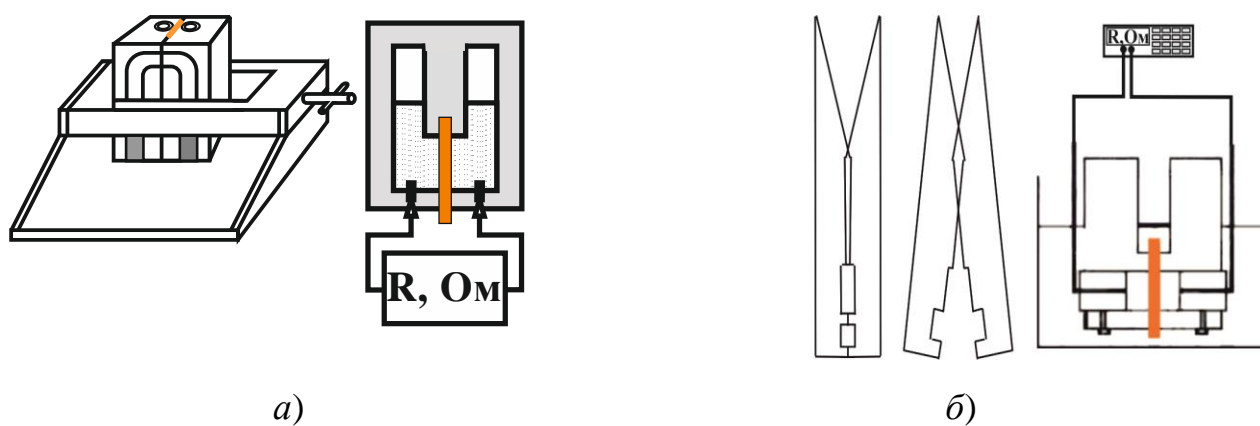


Рисунок 14 – Ячейки для измерения электросопротивления мембран контактным (а) и разностным (б) методами на переменном токе

При определении проводимости ионообменных пленок разностным методом использовалась ячейка-пинцет (рис. 14 б) и измерялось сопротивление ячейки с мембраной, находящейся в равновесном растворе, и сопротивление ячейки с этим же раствором, но без мембраны. Разность этих двух измерений дает сопротивление мембраны и не включает переходных границ электрод - раствор. Измерение сопротивления в ячейке проводилось с помощью моста переменного тока на частоте переменного тока 1 кГц. Опыты проводились в изотермических условиях при температуре 25⁰С. Погрешность определения всех характеристик не превышает 5-8 %. Толщины образцов проводилось микрометром типа МК с погрешностью не более 3%.

2.4 Методика определения электроосмотической проницаемости

В данной работе электроосмотическая проницаемость мембран (D_I) и число переноса воды (t_w) определялись объемным методом в двухкамерной ячейке с обратимыми хлоридсеребряными электродами (рис. 15).

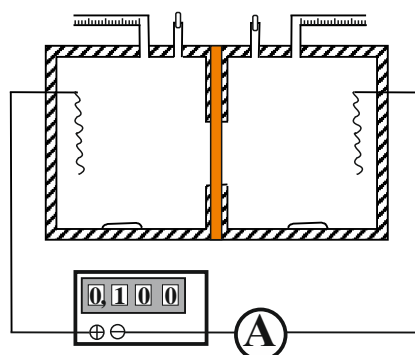


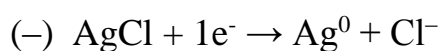
Рисунок 15 — Электрическая схема и ячейка для определения электроосмотической проницаемости мембран

Ячейка состоит из двух полукamer емкостью 100 мл каждая, изготовленных из оргстекла [59]. Камеры снабжены горизонтально расположенными измерительными капиллярами и воронками для заполнения ячейки рабочим раствором. В камерах находятся поляризующие хлоридсеребряные электроды, изготовленные из серебряной пластины, покрытой слоем хлорида серебра. Герметичность установки обеспечивают резиновые прокладки, между которыми зажимается мембрана. При заполнении ячейки особое внимание уделяется удалению пузырьков воздуха, образующихся на стенках камер, так как они вносят ошибку в измерения изменений объема жидкости. Ячейка проверяется на герметичность после каждой сборки и заполнения ячейки раствором путем выдерживания без наложения внешнего электрического поля в течение 15-20 минут. После этого подается ток от выпрямителя, измеряемый миллиамперметром, и устанавливается стационарное состояние (в течение 10-60 минут). Стационарное состояние считается достигнутым при получении стабильных, воспроизводимых значений измеряемых объемов в обоих капиллярах. При

проведении эксперимента, направление тока в цепи изменяют на противоположное через 30 минут. Объемы измеряют каждые 1 – 3 мин в зависимости от плотности тока. Для устранения концентрационной поляризации растворы в ячейке перемешивались магнитными мешалками.

Во время опытов необходимо следить за тем, чтобы, кроме основных процессов осаждения и растворения серебра, на электродах не протекали побочные реакции с образованием газообразных продуктов, которые могут привести к искажению измеряемых объемов. Регенерация электродов проводилась путем хлорирования электродов в 0,1 М растворе HCl или NaCl при силе тока от 5 до 50 мА в течении 60-90 минут.

Перед каждым следующим повышением силы тока в течении 2-3 минут необходимо немного растворить образовавшийся слой AgCl, реверсируя ток.



Наращивание избыточного количества осадка на электроде может также вызывать выделение пузырьков газа. В этом случае следует провести растворение избытка AgCl.

Полученные значения изменения объема раствора (V) в ячейке при каждой заданной плотности тока (i) за время τ использовались для расчета электроосмотической проницаемости D_i , которая является количественной характеристикой электроосмоса. Она имеет размерность $\text{см} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и вычисляется по формуле:

$$D_i = \frac{V}{Si\tau}, \quad (14)$$

где S – рабочая площадь мембраны.

Наряду с этой величиной используют число переноса воды t_w , представляющее собой число молей воды, перенесенных при прохождении одного фарадея электричества $[\text{моль } \text{H}_2\text{O}/F]$ или одного моля эквивалентов

противоионов [моль H₂O/моль-экв. ионов]. Число переноса воды связано с D_i соотношением:

$$t_w = \frac{D_i F}{M_w} = \frac{VF}{Si \tau M_w}, \quad (15)$$

где M_w – объем, занимаемый одним молекул воды (18 мл/моль).

Относительная ошибка определения не превышает 10%. Измерения выполнялись в растворах NaCl и HCl для образцов мембран Нафион и МФ-4СК до и после их модифицирования.

2.5 Методы измерения чисел переноса ионов

Определение кажущихся чисел переноса противоионов проводили потенциометрическим методом с помощью двухкамерной ячейки, изготовленной из органического стекла (рис. 16). Исследуемую мембрану, помещали между камерами, снабженными измерительными хлоридсеребряными электродами. Для устранения ошибок, связанных с концентрационной поляризацией, опыты проводили при циркуляции раствора в камерах ячейки со скоростью 200 мл/мин.

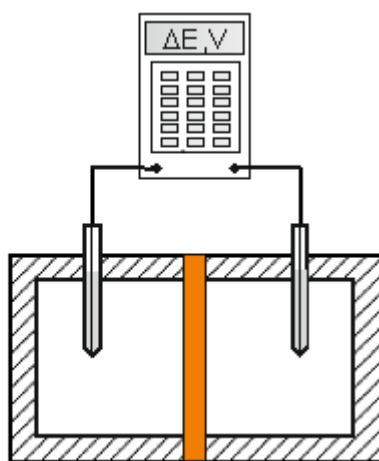


Рисунок 16 – Схематическое изображение ячейки для измерения потенциометрических чисел переноса противоионов

Для исследования использовали мембраны, предварительно уравновешенные с раствором меньшей концентрации в течение 24 часов. После сборки каждую камеру ячейки заполняли раствором заданной концентрации. Концентрации по обе стороны мембраны отличались в 2 раза. ЭДС ячейки измеряли с помощью иономера при температуре $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Стационарное состояние считали достигнутым, если измеряемый потенциал изменялся в течение 5 минут не более, чем на $0,05 \cdot 10^{-3}$ В. Чтобы исключить ошибки, связанные с наличием потенциалов асимметрии измерительных электродов, измерения проводили при изменении их полярности. Для этого после регистрации величины ЭДС (E_1) электроды меняли местами и измерения повторяли (E_2). Для расчета числа переноса использовали среднее из полученных значений:

$$\Delta E_{\text{мб}} = \frac{E_1 + E_2}{2} \quad (16)$$

Расчет кажущегося числа переноса противоионов (t_{+app}) осуществляли по формуле:

$$t_{+app} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta E_{\text{мб}}}{\Delta E_{\text{ид}}} \right) \quad (17)$$

где $\Delta E_{\text{мб}}$ – измеряемое значение ЭДС ячейки; $\Delta E_{\text{ид}}$ – мембранный потенциал идеально селективной мембраны, который рассчитывали по уравнению:

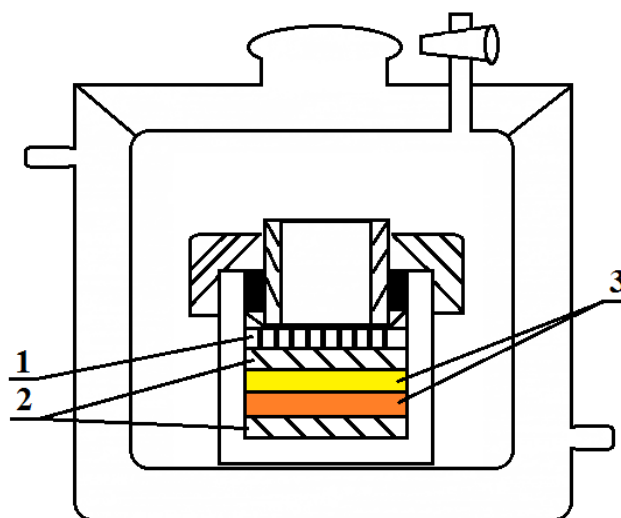
$$E_{\text{ид}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(m\gamma_{\pm})}{(m\gamma_{\pm})} \quad (18)$$

где m – моляльная концентрация раствора; γ_{\pm} – средние ионные коэффициенты активности растворов, взятые из [45, 46]. Погрешность определения чисел переноса ионов не превышала 5 %.

2.6 Метод контактной эталонной порометрии

Исследование пористой структуры исходных и модифицированных мембран проводилось методом контактной эталонной порометрии, позволяющим получить информацию о распределении воды в образце по эффективным радиусам пор и энергиям связи [13-15, 34, 151]. В настоящее время этот метод успешно применен для исследования как гетерогенных мембран на углеводородной матрице [33, 60], так и для различных модификаций гомогенных перфторированных мембран [74, 103].

Принцип метода эталонной порометрии заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания для образца, находящегося в контакте с эталоном, для которого порометрическая кривая предварительно получена независимым методом. Для получения порометрической кривой все исследуемые мембраны (до 10 образцов) в набухшем состоянии помещаются в прижимное устройство между эталонами (рис. 17).



1 – фильера (диск с отверстиями), 2 – эталоны, 3 – исследуемые образцы

Рисунок 17 – Прижимное устройство для измерения порометрических кривых мембран

Одновременное использование нескольких эталонов даёт возможность с достаточной надёжностью исследовать интервал радиусов пор от 1 до 10^5 нм. Очень важно, чтобы все пористые тела в комплекте находились в равновесии. Контроль установления равновесия осуществляется с помощью эталонов, верхний из которых расположен у открытой поверхности комплекта, а нижний – у закрытого торца. Испарение воды осуществляется только через открытую поверхность при нахождении всех образцов в комплекте. После испарения порции воды комплект разбирается, образцы и эталоны раскладываются по индивидуальным бюксам, после чего взвешиваются. Объем воды в каждом эталоне и образце, фактически равный объему пор, заполненных водой (V_i), рассчитывается по формуле:

$$V_i = \frac{m_i - m_c}{m_c}, \quad (19)$$

где m_i – масса набухшего образца, г; m_c – масса сухого образца, г. Масса сухого эталона известна в начале эксперимента, однако для исследуемых мембран значение m_c определяется лишь после их полного высушивания.

По полученным значениям V_i для верхнего и нижнего эталонов находятся значения соответствующих эффективных радиусов пор r_i , которые не должны отличаться между собой, если по всему комплекту пористых тел имеет место капиллярное равновесие. Найденное значение r_i соответствует границе между порами, из которых вода уже испарилась, и порами, заполненными жидкой водой. Повторяя эксперимент с некоторым шагом, можно получить кривую распределения пор по эффективным радиусам r или энергиям связи воды с материалом мембраны (A) в соответствии с уравнением:

$$A = 2V_m \sigma \frac{\cos \theta}{r}, \quad (20)$$

где V_m – мольный объем воды; σ – поверхностное натяжение; θ – краевой угол смачивания.

Из порометрической кривой можно определить максимальную пористость (V_0) и рассчитать ряд важных структурных характеристик: величину внутренней удельной поверхности в мембране (S , м²/г) и расстояние между фиксированными группами на внутренней поверхности (L , нм).

Площадь внутренней удельной поверхности макро- и мезопор с эффективным радиусом более 1 нм (S_1) рассчитывается по формуле [34]:

$$S_1 = 2 \int_{r=1}^{r_{\max}} \frac{1}{r^2} \left(\frac{dV}{d \ln r} \right) dr = 2 \int_{r=1}^{r_{\max}} \frac{dV}{r}. \quad (21)$$

Нижней границей применимости метода эталонной порометрии являются поры с $r=1$ нм. Однако микропоры с $r \leq 1$ нм вносят существенный вклад в общую площадь внутренней поверхности. Их площадь внутренней удельной поверхности (S_2) приблизительно оценивается по формуле [103]:

$$S_2 = \frac{2V_{\min}}{r_{\min}}, \quad (22)$$

где $r_{\min} = 1$ нм, V_{\min} – соответствующий объем пор.

Общая площадь внутренней удельной поверхности складывается из этих двух слагаемых: $S = S_1 + S_2$.

Расстояние между фиксированными группами на внутренней поверхности мембраны рассчитывается с привлечением данных по ее обменной емкости (Q , ммоль/г):

$$L = \sqrt{\frac{S}{QN_A}}, \quad (23)$$

где N_A – число Авогадро.

С помощью порометрической кривой можно также оценить степень гетерогенности мембраны и ее селективность, используя представления о существовании свободной и связанной воды в структуре мембраны [12]. Вопрос о границе между свободной и связанной водой является дискуссионным из-за наличия так называемой пограничной воды (рис. 18). В соответствие с

классификацией ЮПАК [129] к микропорам относятся поры с радиусом менее 1 нм. Вода в этих порах является связанной, а двойные электрические слои (ДЭС), формирующиеся на противоположных стенках этих пор, перекрываются. Поэтому эти поры обладают идеальной селективностью, являясь проницаемыми только для противоионов мембраны. Мезопоры имеют радиус от 1 нм до 25 нм, толщина ДЭС в этих порах соизмерима с их размерами. В разбавленных растворах они являются также достаточно селективными. Поскольку микро- и мезопоры находятся в гелевой фазе мембраны, их условно можно назвать гелевыми, обозначив их суммарный объем через $V_{гель}$. Доля этих пор в общем объеме пор мембраны ($\frac{V_{гель}}{V_0}$) может быть использована как критерий ионной селективности мембраны.

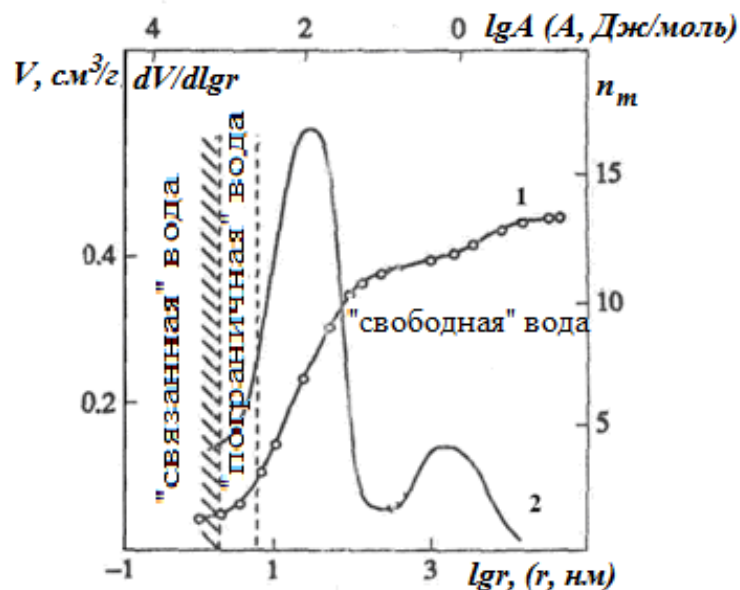


Рисунок 18 – Кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор ионообменной мембраны в интегральном и дифференциальном виде

В отличие от этого макропоры мембраны с эффективным радиусом более 25 нм заполнены свободной водой. При контакте с раствором электролита в этих порах могут находиться как противоионы, так и коионы. Объем этих пор

($V_{\text{макро}}$), найденный из порометрической кривой, фактически характеризует степень гетерогенности мембраны. Объемная доля макропор в общем объеме пор мембраны ($\frac{V_{\text{макро}}}{V_0}$) имеет тот же смысл, что и параметр $(1 - f)$, соответствующий объёмной доле свободного раствора в набухшей мембране ($\frac{V_{\text{своб}}}{V_{\text{н.мб}}}$) в рамках модели структурно-неоднородной мембраны как двухфазной системы.

В связи с тем, что структура мембран определяет их свойства, структурные характеристики модифицированных мембран, рассчитанные из порометрической кривой, должны коррелировать с их транспортными свойствами. Очевидно, что чем больше объемная доля макропор в общем объеме пор мембраны, тем выше ее диффузионная и электроосмотическая проницаемость и тем более выражена зависимость электропроводности от концентрации равновесного раствора; чем выше доля гелевых пор в общем объеме пор мембраны, тем выше ее селективность.

3. Влияние природы модификатора на селективность перфторированных мембран

3.1. Способы оценки селективности мембран

Селективность ионообменных мембран является одним из важнейших свойств, определяющих эффективность процессов электромембранного разделения и концентрирования. Для количественной характеристики селективности используют числа переноса ионов через мембрану, которые могут быть получены разными методами. Использование потенциометрического и электроаналитического методов позволяет получить только кажущиеся числа переноса из-за сопереноса воды с противоионами. Определение истинных или электромиграционных чисел переноса, которые представляют собой долю тока, переносимого ионами данного сорта, сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. Однако для теоретического описания явлений переноса в электромембранных системах необходимо использовать именно электромиграционные числа переноса ионов, являющиеся фундаментальной характеристикой селективных свойств ионообменных мембран. В связи с этим для оценки истинных чисел переноса ионов применяют различные подходы, схематически изображенные на рисунке 19.

Первый подход устанавливает связь между истинным числом переноса противоиона $t_+^*(c)$ и электродиффузионными коэффициентами противо- $L_+^*(C)$ и коионов $L_-^*(C)$ [20]:

$$t_+^*(c) = \frac{L_+^*(c)}{L_+^*(c) + L_-^*(c)}. \quad (24)$$

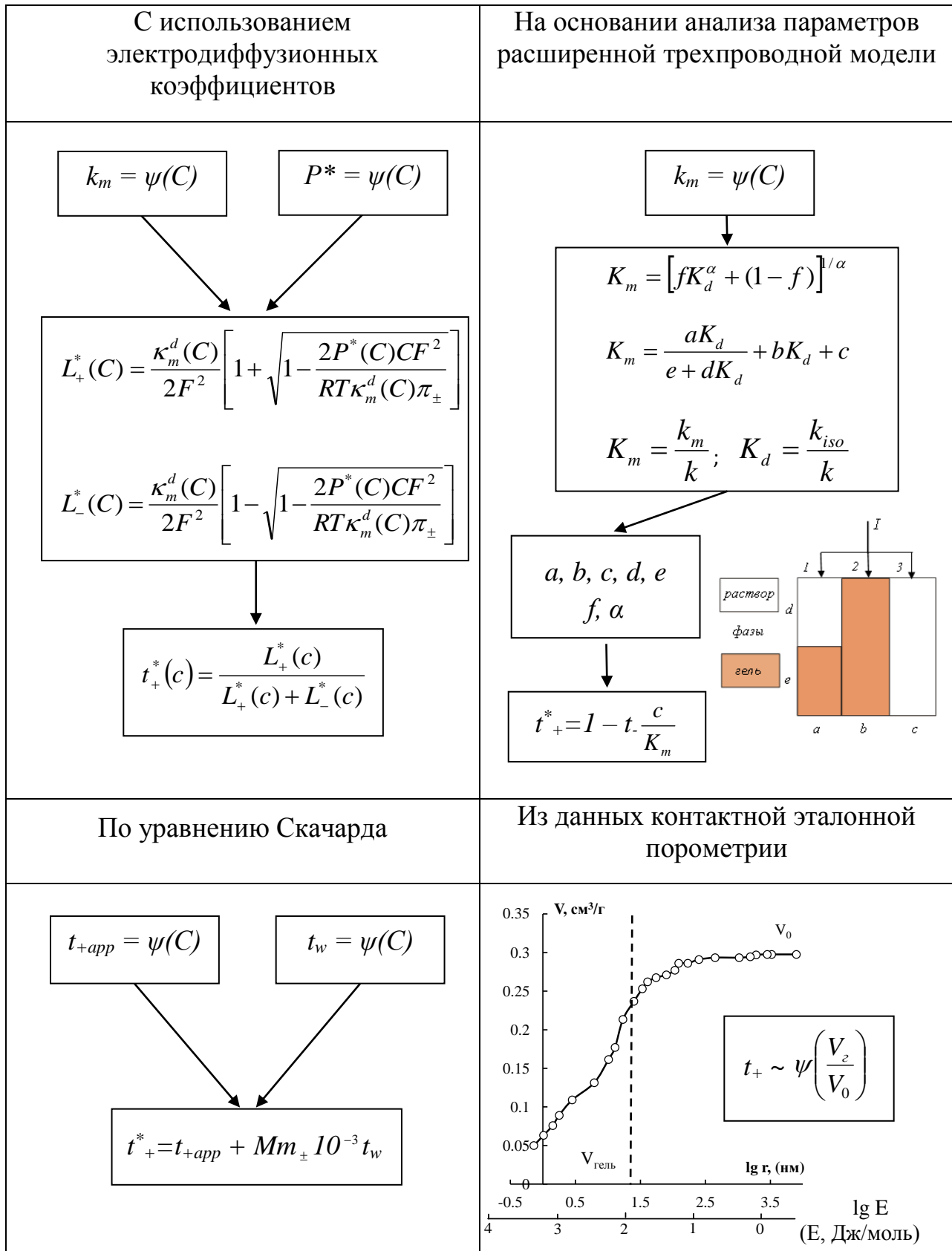


Рисунок 19 – Схематическое изображение способов оценки селективности ионообменных мембран

Электродиффузионные коэффициенты рассчитываются из концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости мембраны согласно выражениям:

$$L_+^*(C) = \frac{\kappa_m^d(C)}{2F^2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{2P^*(C)CF^2}{RT\kappa_m^d(C)\pi_{\pm}}} \right], \quad (25)$$

$$L_-^*(C) = \frac{\kappa_m^d(C)}{2F^2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{2P^*(C)CF^2}{RT\kappa_m^d(C)\pi_{\pm}}} \right], \quad (26)$$

где κ_m^d – электропроводность мембраны, измеренная на постоянном токе; P^* – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости; F – число Фарадея; R – газовая постоянная; T – температура; π_{\pm} – поправочный коэффициент, учитывающий неидеальность раствора:

$$\pi_{\pm} = 1 + \frac{d \lg \gamma_{\pm}}{dC}. \quad (27)$$

В уравнении (27) γ_{\pm} – средний коэффициент активности электролита.

Способ расчета чисел переноса ионов с помощью электродиффузионных коэффициентов использовался в работах [6, 60] при оценке селективности сульфокатионитовых мембран на основе полистирольной и перфторированной матрицы, новых типов ионообменных мембран на основе полисульфона и полиэфирэфиркетона. Однако для оценки чисел переноса ионов в модифицированных мембранах данный способ расчета до сих пор не использовался.

Второй подход основан на использовании параметров расширенной трехпроводной модели (гл.1, п. 1.2.3). Исходя из предположения, что перенос коионов, снижающий селективность мембраны, может осуществляться только по каналу, заполненному равновесным раствором (параметр c), авторы [23] предложили следующую формулу для расчета электромиграционного числа переноса противоионов:

$$t_{+}^{*} = 1 - t \cdot \frac{c}{K_m}, \quad (28)$$

где t – число переноса коионов в растворе.

Авторы [26] проверили возможность расчета по этой формуле чисел переноса ионов Na^{+} в сульфокатионитовых мембранах МК-40 и МФ-4СК и показали удовлетворительное совпадение полученных данных с результатами расчета чисел переноса ионов с помощью электродиффузионных коэффициентов. Таким образом, было показано, что для расчета чисел переноса противоионов в широкой области концентрации равновесных растворов NaCl с помощью параметров трехпроводной модели необходимо и достаточно экспериментально измерить только одну концентрационную зависимость удельной электропроводности. Однако оценка чисел переноса ионов в электролитах другой природы и в модифицированных мембранах данным способом до сих пор не проводилась.

Согласно третьему подходу истинные числа переноса противоиона рассчитываются по классическому уравнению Скачарда, связывающего истинные, кажущиеся числа переноса противоионов (t_{+app}) и числа переноса воды (t_w) [49]:

$$t_{+}^{*} = t_{+app} + M m_{\pm} 10^{-3} t_w, \quad (29)$$

где M – молекулярная масса растворителя, 18 г/моль; m_{\pm} – средняя моляльная концентрация внешнего раствора.

Для расчета чисел переноса ионов в мембране по уравнению Скачарда необходимо располагать не только концентрационной зависимостью кажущихся чисел переноса ионов в широком интервале концентраций раствора электролита, но и концентрационной зависимостью чисел переноса воды в том же интервале концентраций.

Четвертый подход позволяет оценить селективность мембраны с помощью порометрической кривой, используя представления о существовании

свободной и связанной воды в структуре мембраны (гл. 2, п. 2.6). Критерием ионной селективности мембраны в данном случае является доля гелевых пор в общем объеме пор мембраны ($\frac{V_{гель}}{V_0}$). Данный способ не позволяет рассчитать значения истинных чисел переноса ионов, однако может быть использован для качественной оценки влияния модифицирования на селективность мембраны.

В задачу данной работы входило изучение возможности использовать все четыре описанных выше способа для оценки селективности модифицированных мембран. Для этого были использованы три серии образцов перфторированных мембран:

- мембрана Нафион, объемно модифицированная гидратированным оксидом кремния;
- мембраны МФ-4СК, модифицированные нанотрубками галлуазита с внедренными в/на них наночастицами железа или платины;
- мембрана МФ-4СК с полианилином, градиентно распределенным по ее толщине.

Получение мембран описано в разделе 2.1.

3.2. Селективность мембраны Нафион, модифицированной гидратированным оксидом кремния

Селективность и проводимость мембраны Нафион, модифицированной гидратированным оксидом кремния, изучалась в растворах хлорида натрия и соляной кислоты. Необходимость изучения физико-химических и транспортных характеристик этих мембран в растворах кислоты обусловлена тем, что эти материалы наиболее перспективны для использования в качестве протонпроводящих мембран в топливных элементах. В то же время исследование поведения этих материалов в растворах хлорида натрия позволяет

сопоставить полученные результаты с данными многочисленных литературных источников, в которых раствор хлорида натрия используется в качестве стандартного, поскольку NaCl составляет минеральную основу природных вод и физиологических растворов. В связи с тем, что после высушивания при определении влагосодержания перфторированная мембрана необратимо изменяет свои физико-химические характеристики, в данной работе использовалось два образца мембраны Нафион, модифицирование которых проводилось в одинаковых условиях. Содержанием модификатора составляло в среднем 3%. Физико-химические характеристики исходной и модифицированных мембран в растворах хлорида натрия и соляной кислоты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики исходной и модифицированной мембран в 0,1 М растворах NaCl и HCl

Мембрана	l , мкм	ρ , г/см ³	Q , ммоль/г _{наб}	W , г H ₂ O/г _{наб}	n , $\frac{\text{моль H}_2\text{O}}{\text{моль SO}_3^-}$
Нафион (Na ⁺ -форма)	145	1,76	0,69	0,19	16,7
Нафион/SiO ₂ (Na ⁺ -форма)	150	1,60	0,63	0,26	23,2
Нафион (H ⁺ -форма)	145	1,67	0,69	0,21	16,0
Нафион/SiO ₂ (H ⁺ -форма)	150	1,65	0,63	0,25	23,5

Как видно из таблицы, введение в исходную мембрану Нафион гидратированного оксида кремния приводит к увеличению влагосодержания образца как в растворе NaCl, так и в растворе HCl. Это обусловлено наличием гидрофильного компонента в порах мембраны, что приводит к раздвижению

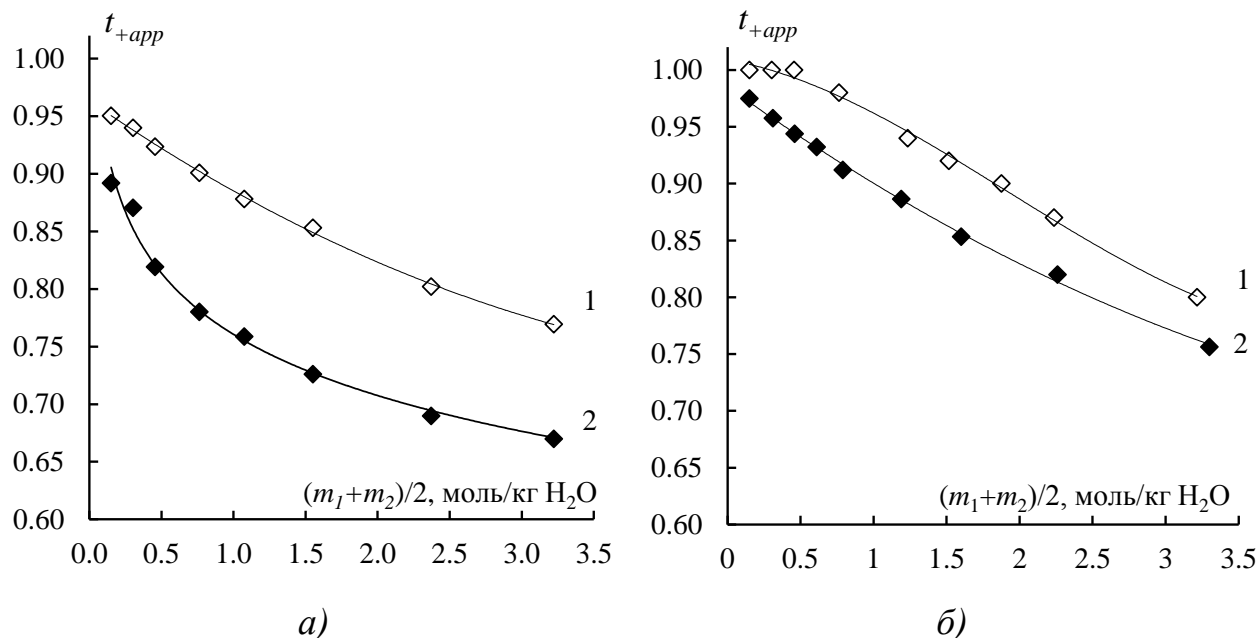
цепей полимерной матрицы, инициируя появление дополнительного пространства для удержания воды.

Для оценки влияния модифицирования SiO_2 на селективность мембраны были экспериментально получены концентрационные зависимости чисел переноса противоионов потенциометрическим методом (рис. 20). Как видно из рисунка, независимо от природы электролита наблюдается снижение кажущихся чисел переноса, что связано с увеличением влагоемкости мембраны Нафион после введения гидратированного оксида кремния. Это согласуется с выводом авторов [4] об уменьшении числа переноса иона Na^+ с увеличением влагоемкости перфторированных мембран МФ-4СК.

Сопоставление концентрационных зависимостей чисел переноса противоионов в растворах NaCl и HCl для исходной и модифицированной мембран показало, что селективность в растворе хлорида натрия ниже, чем в растворе соляной кислоты во всем исследованном диапазоне концентраций. В разбавленных растворах соляной кислоты обе исследованные мембраны обладают высокой селективностью: кажущиеся числа переноса близки к 0,99. С увеличением концентрации равновесного раствора происходит постепенное снижение селективности. Минимальное значение числа переноса наблюдается для обеих мембран в условиях, когда среднее арифметическое молярности растворов HCl по обе стороны мембраны равно 3,25 моль/кг H_2O и составляет 0,80 для исходной мембраны и 0,76 для модифицированного образца. В то же время числа переноса ионов Na^+ в этих же условиях составляют 0,77 и 0,67 для исходного и модифицированного образца соответственно.

Для расчета истинных чисел переноса противоионов по уравнению Скачарда (29) для исходной и модифицированной мембраны Нафион были измерены числа переноса воды в растворах NaCl и HCl . Полученные результаты представлены на рисунке 21, из которого видно, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов NaCl (до 1 М)

электроосмотический перенос воды в мембране Нафион/SiO₂ выше на 25-40%, что связано с большей ее влагоемкостью.

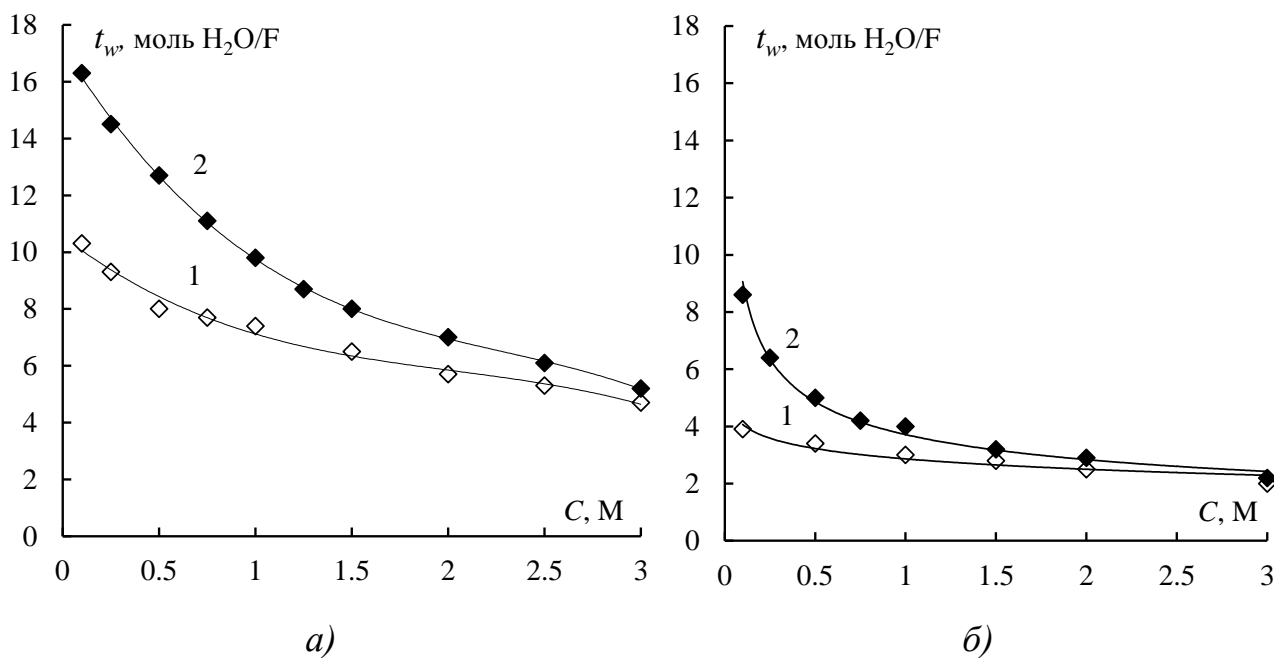


1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

Рисунок 20 – Зависимость кажущихся чисел переноса противоиона от среднего арифметического моляльности растворов NaCl (а) и HCl (б) по обе стороны мембраны

В области концентрированных растворов NaCl наблюдается уменьшение электроосмотической проницаемости как исходной, так и модифицированной мембраны, при этом числа переноса воды достигают практически одинакового значения 5 моль H₂O/F. Аналогичный ход зависимостей наблюдается в растворах HCl. В диапазоне концентраций от 0,1 М до 0,5 М HCl числа переноса воды лишь на 30 – 50 % выше в модифицированном образце по сравнению с исходной мембраной. При дальнейшем увеличении концентрации до 3 М различия в значениях t_w для исходной и модифицированной мембраны не выходят за пределы погрешности эксперимента.

Сравнение чисел переноса воды в исходной и модифицированной мембране в широком интервале концентраций растворов NaCl и HCl показывает, что перенос воды с ионом Na⁺ в 2-2,5 раза больше, по сравнению с ионом H⁺, что связано с различным механизмом переноса этих ионов в электрическом поле.

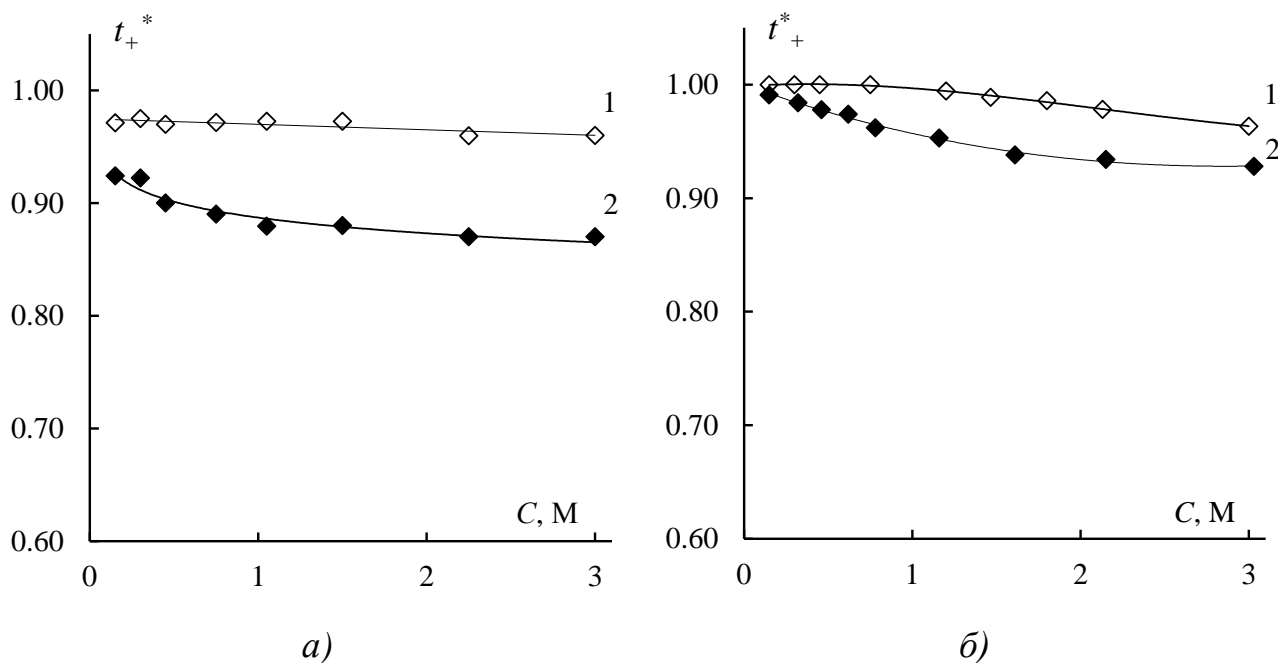


1 – Нафийон, 2 – Нафийон/SiO₂

Рисунок 21 – Концентрационная зависимость чисел переноса воды в растворах NaCl (a) и HCl (б)

Полученные концентрационные зависимости чисел переноса воды вместе с концентрационными зависимостями потенциометрических чисел переноса противоионов были использованы для расчета истинных чисел переноса ионов в широком интервале концентраций растворов NaCl и HCl (рис. 22). Учет электроосмотического переноса и расчет значений $t_+^*(c)$ показал, что несмотря на снижение кажущихся чисел переноса селективность модифицированных мембран остается достаточно высокой, в том числе в концентрированных

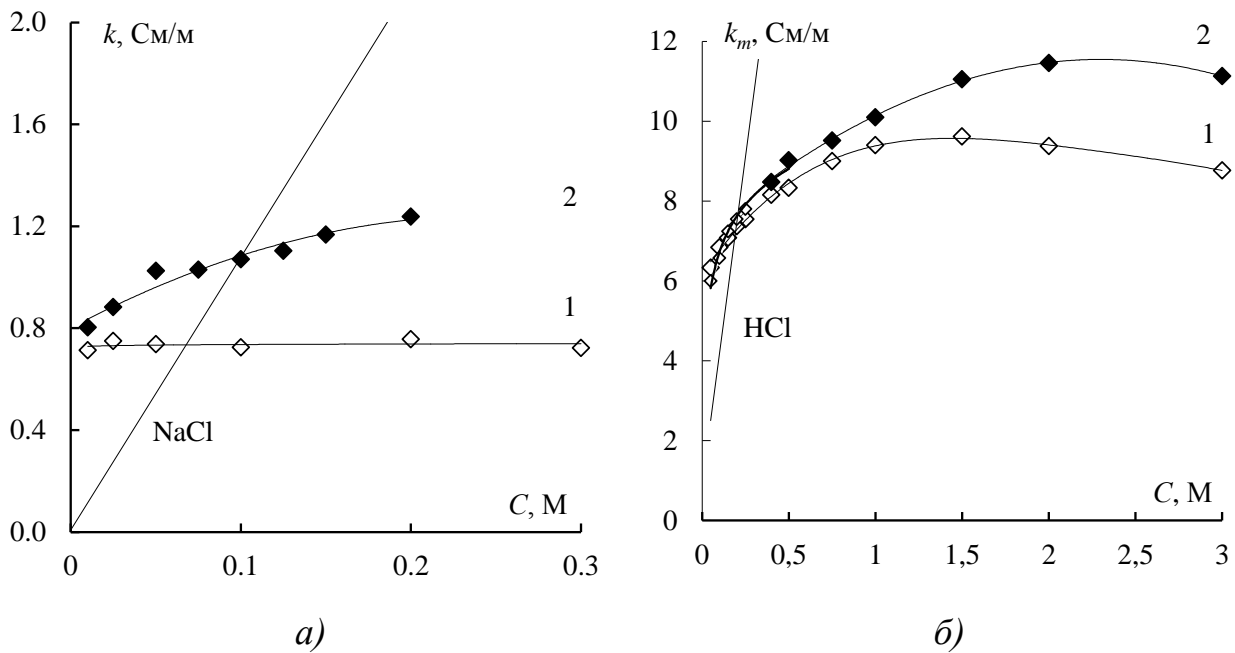
растворах NaCl и HCl. При этом селективность как исходной, так и модифицированной мембраны выше в протонной форме, чем в натриевой.



1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

Рисунок 22 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов в растворах NaCl (а) и HCl (б)

Для исходных и модифицированных мембран Нафион была изучена их электропроводность в широком интервале концентраций растворов NaCl и HCl (рис. 23). Увеличение удельной электропроводности модифицированных образцов по сравнению с базовой мембраной во всем исследованном диапазоне концентраций независимо от природы электролита является следствием увеличения влагосодержания после модифицирования. Как и следовало ожидать, электропроводность исходной и модифицированной мембран в растворе HCl существенно выше, чем в NaCl, из-за особого механизма переноса протона.



1 – Нафiон, 2 – Нафiон/SiO₂

Рисунок 23– Концентрационные зависимости удельной электропроводности в растворах NaCl (а) и HCl (б)

Представляло интерес выявить изменения, происходящие в структуре исходного полимера при введении в него гидратированного оксида кремния. Известно, что получить данную информацию можно на основе анализа параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменного материала, описанной в разделе 1.2.3. Для их расчета были использованы концентрационные зависимости удельной электропроводности исходных и модифицированных мембран Нафiон в растворах NaCl и HCl. Найденные значения параметров a , b , c , d , e , характеризующих доли тока, протекающего через различные структурные фрагменты мембраны, приведены в таблице 3. Здесь же представлены параметры f и α , характеризующие объемную долю геля и взаимное расположение проводящих фаз соответственно.

Из анализа геометрических параметров модели следует, что основная доля тока в исходной мембране Нафiон как в растворе NaCl, так и в растворе HCl протекает через фазу геля (параметр b), а остальной ток протекает через

смешанный канал (параметр a), в то время как доля тока, протекающего только по раствору (параметр c), ничтожно мала. Это согласуется с данными, полученными в работе [26] для перфторированной мембраны МФ-4СК в растворе NaCl. Модифицирование мембраны Нафион гидратированным оксидом кремния приводит к некоторому перераспределению долей тока. Так, уменьшается перенос тока по каналу чистого геля (параметр b), однако увеличивается перенос тока по каналу со смешанной проводимостью. Увеличение параметра a происходит как за счет возрастания доли гелевой фазы (параметр e), в которую входит модификатор, так и за счет увеличения относительного объема раствора в смешанном канале ($a \times d$) из-за структурирующего действия гидратированного оксида кремния на окружающий раствор. Как видно из таблицы 3, параметры f и α составляют соответственно 0,86 и 0,40 для мембраны Нафион и 0,80 и 0,30 – для Нафион/SiO₂. Увеличение доли межгелевого раствора ($1 - f$) согласуется с возрастанием влагосодержания модифицированной мембраны (табл. 2). Незначительное увеличение толщины модифицированного образца свидетельствует о том, что модификатор раздвигает цепи фторполимерной матрицы, однако доля тока, переносимого через фазу раствора (параметр c) не возрастает. Поэтому модифицирование гидратированным оксидом кремния не должно существенно уменьшить селективность мембраны Нафион.

Таблица 3 – Параметры расширенной трехпроводной модели проводимости для исходной и модифицированной мембраны Нафион в растворах NaCl и HCl

Раствор	Мембрана	a	b	c	d	e	α	f
NaCl	Нафион	$8 \cdot 10^{-6}$	0,999	0	0,873	0,127	1	0,995
	Нафион/SiO ₂	0,33	0,665	0,005	0,41	0,59	0,32	0,86
HCl	Нафион	0,307	0,686	0,007	0,432	0,568	0,40	0,86
	Нафион/SiO ₂	0,520	0,475	0,005	0,376	0,624	0,30	0,80

С использованием параметров трехпроводной модели был выполнен расчет истинных чисел переноса противоионов по уравнению (28). Полученные результаты (рис. 24) свидетельствуют о том, что в разбавленных растворах HCl до 0,5 М оба способа расчета истинных чисел переноса дают совпадающие результаты. Однако с ростом концентрации раствора t_+^* , рассчитанные по уравнению Скачарда, уменьшаются до 0,95, в то время как при расчете с помощью параметров трехпроводной модели значения t_+^* изменяются не более, чем на 1%. Это связано с тем, что для расчета по формуле (28) используются числа переноса хлорид ионов, которые в растворах кислот слабо зависят от концентрации и имеют значения, не превышающие 0,17. Вследствие этого вклад второго члена в уравнении (28) становится менее значимым, чем в случае раствора NaCl, для которого авторы [26] наблюдали практически полное совпадение величины t_+^* , рассчитанной разными способами.

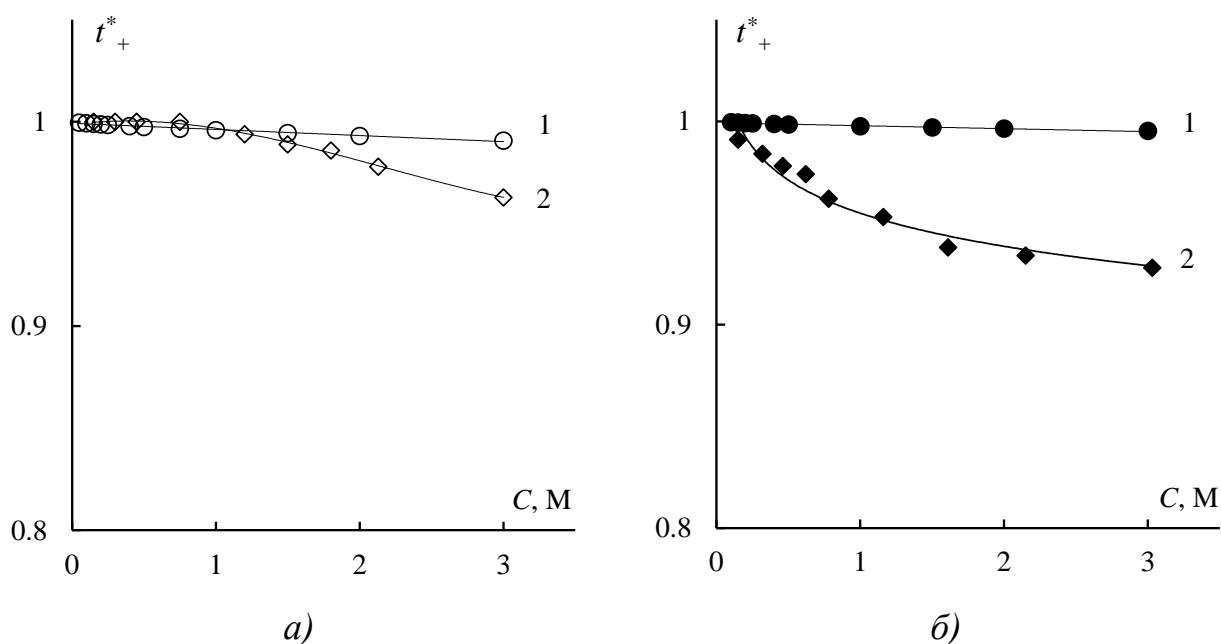


Рисунок 24 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов для исходной мембраны Нафион (а) и мембраны Нафион/SiO₂ (б) в растворах HCl, рассчитанные с помощью трехпроводной модели (1) и по уравнению Скачарда (2)

Таким образом, результаты расчета истинных чисел переноса ионов двумя способами свидетельствуют о том, что селективность мембраны Нафион после модифицирования гидратированным оксидом кремния остается достаточно высокой.

Качественная оценка влияния гидратированного оксида кремния на селективность мембраны Нафион была выполнена путем анализа порометрических кривых исходной и модифицированной мембраны, полученных методом контактной эталонной порометрии. Из порометрических кривых в интегральном виде (рис. 25), были рассчитаны характеристики пористой структуры мембран, представленные в таблице 4.

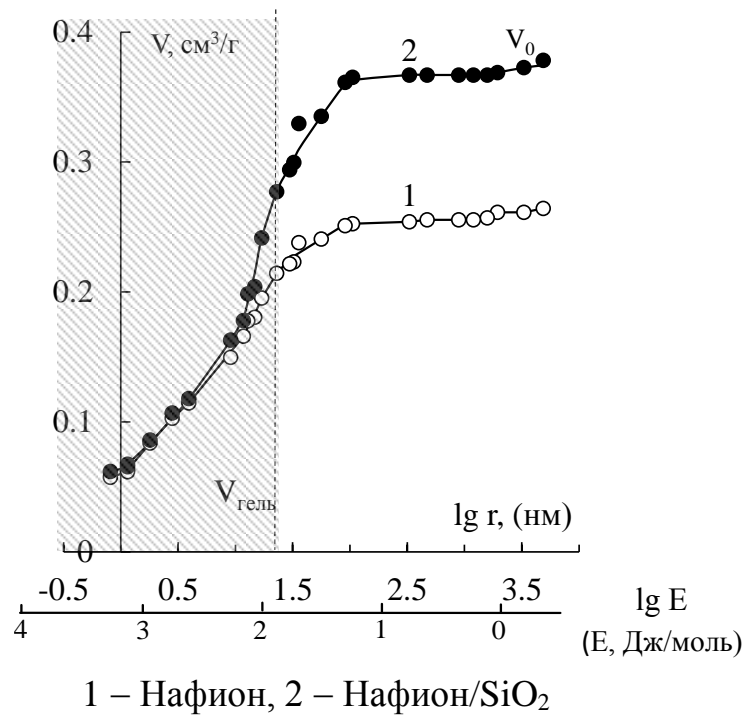


Рисунок 25 – Интегральные кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор

Как видно из таблицы, модифицирование приводит к увеличению общей пористости V_0 на 30%, однако микроструктура мембраны в диапазоне до 10 нм практически не изменяется. Существенное увеличение объема макропор $V_{\text{макро}}$ согласуется с возрастанием параметра $(1 - f)$, характеризующего объемную

долю равновесного раствора в рамках двухфазной модели проводимости микрогетерогенной мембраны и определенного для данных образцов из концентрационной зависимости ее удельной электропроводности в работе [37]. Следствием уменьшения обменной емкости мембраны Q и возрастания площади внутренней удельной поверхности S после введения в нее гидратированного оксида кремния является увеличение расстояния между фиксированными ионами L .

Таблица 4 – Структурные характеристики исследуемых мембран

Мембрана	$V_0, \text{см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{макро}}, \text{см}^3/\text{Г}$	$\frac{V_{\text{макро}}}{V_{\text{н.мб}}}$	$S, \text{м}^2/\text{Г}$	$L, \text{нм}$	$\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}$
Нафион	0,26	0,05	0,06	206	0,70	0,82
Нафион/SiO ₂	0,37	0,10	0,10	223	0,76	0,74

Параметр $\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}$, характеризующий долю селективных гелевых пор в общем объеме пор, уменьшается примерно на 10 %. Это свидетельствует о снижении селективности мембраны Нафион после модифицирования гидратированным оксидом кремния и согласуется с данными, полученными описанными выше методами

3.3 Селективность и протонная проводимость мембраны МФ-4СК, модифицированной нанотрубками галлуазита

Такой же комплекс методов был применен для изучения селективности мембраны МФ-4СК, модифицированной нанотрубками галлуазита. Исходная и модифицированные мембраны отливались из раствора полимера в ДФМА.

Трубки галлуазита были предварительно модифицированы наночастицами металлов: частицы железа осаждались на внутренней поверхности, а частицы платины – на внешней поверхности трубок галлуазита (раздел 2.1, рис. 13). Физико-химические характеристики исследуемых мембран представлены в таблице 5, из которой видно, что введение нанотрубок галлуазита в пределах погрешности эксперимента не приводит к изменению обменной емкости и влагосодержания мембраны.

Таблица 5 – Физико-химические характеристики исходной и модифицированной мембран в 0,1 М растворах HCl

Мембрана	l , мкм	ρ , г/см ³	Q , ммоль/г _{наб}	W , г H ₂ O/г _{наб}	n_m , $\frac{\text{моль H}_2\text{O}}{\text{моль SO}_3^-}$
МФ-4СК	130-150	1,61	0,67±0,3	0,26	21,4
МФ-4СК+2%Налл+Fe	200-240	1,59	0,73±0,3	0,27	20,4
МФ-4СК+2%Налл+Pt	320-330	1,67	0,73±0,3	0,23	17,3

Оценка селективности исходной и гибридных мембран была проведена в растворах соляной кислоты. Для этого были экспериментально получены концентрационные зависимости кажущихся чисел переноса протона (рис. 26) и чисел переноса воды (рис. 27). Из рисунков видно, что модифицирование мембраны приводит к уменьшению кажущихся чисел переноса протона и чисел переноса воды по сравнению с исходной мембраной. Полученные концентрационные зависимости были использованы для расчета истинных чисел переноса протона по уравнению Скачарда (29).

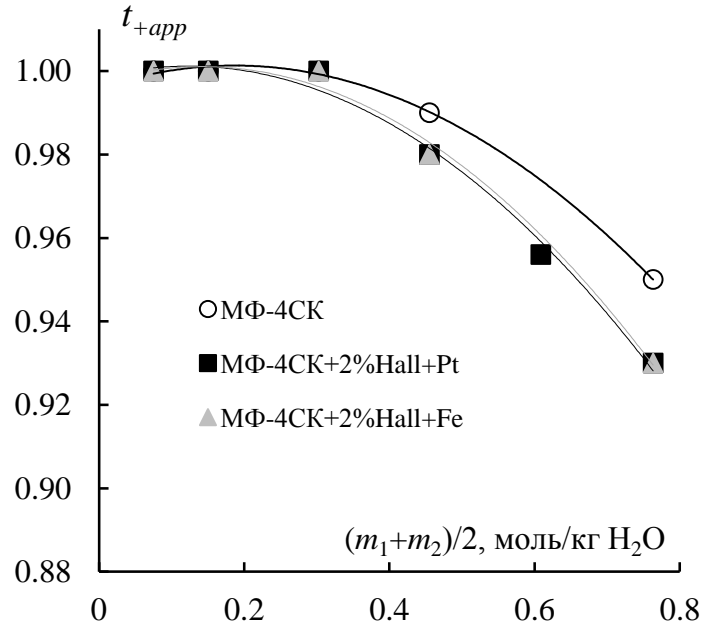
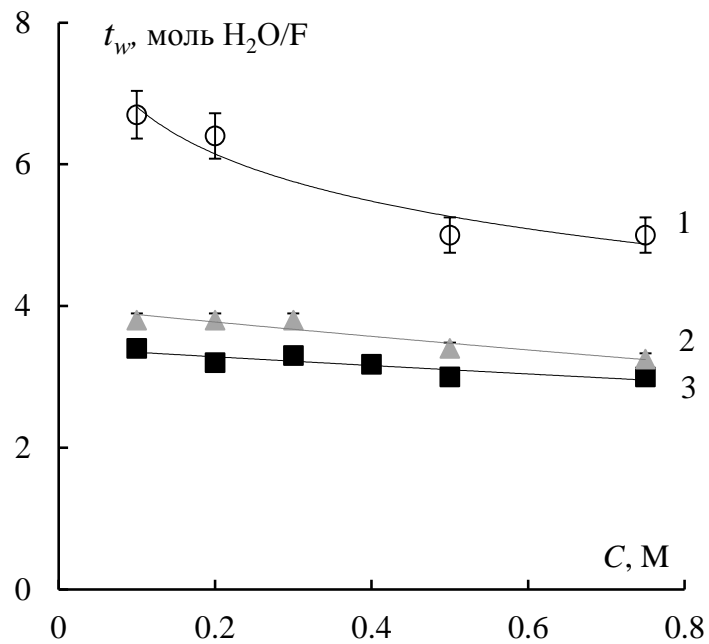


Рисунок 26 – Зависимость кажущихся чисел переноса протона от среднего арифметического моляльности растворов HCl по обе стороны мембраны



1 – МФ-4СК; 2 – МФ-4СК+2%Hall+Fe; 3 – МФ-4СК+2%Hall+Pt

Рисунок 27 – Концентрационная зависимость чисел переноса воды для исследуемых мембран в растворах соляной кислоты

На рисунке 28 представлены результаты расчетов t_+^* , из которого видно, что для всех исследуемых образцов в разбавленных растворах в диапазоне до 0,3 М значения t_+^* остаются высокими и близки к 1. Это свидетельствует о сохранении высокой селективности мембраны МФ-4СК после ее модифицирования галлуазитом с платиной или железом. С ростом концентрации равновесного раствора наблюдается снижение селективности гибридных мембран. Однако эти мембраны предназначены для использования в твердополимерных топливных элементах, в условиях работы которого межгелевые промежутки мембраны заполнены не раствором, а водой. Поэтому уменьшение чисел переноса протона с увеличением концентрации для данных модифицированных мембран не является существенным фактором.

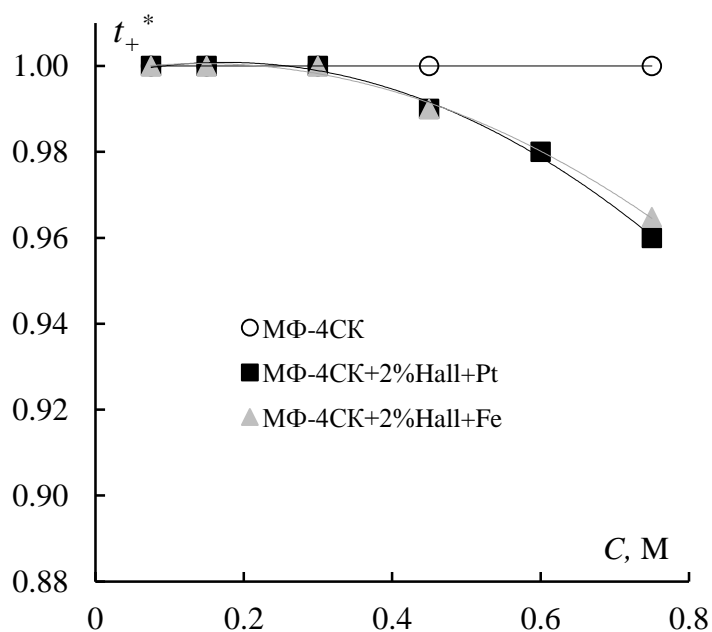
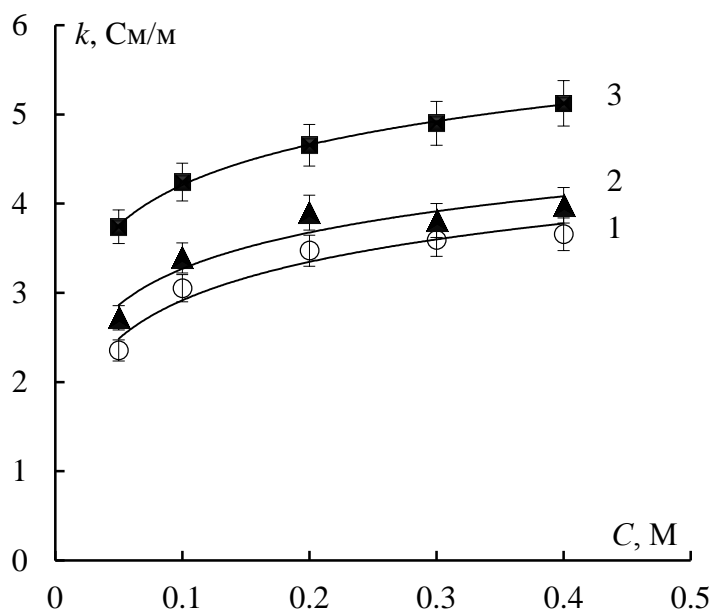


Рисунок 28 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов в растворах HCl, рассчитанных по уравнению Скачарда

Для оценки селективности гибридных мембран с помощью параметров расширенной трехпроводной модели были экспериментально получены концентрационные зависимости их удельной электропроводности в растворах соляной кислоты (рис. 29). Из рисунка видно, что во всем исследованном

диапазоне концентраций растворов HCl наибольшей удельной электропроводностью обладает образец МФ-4СК+2%Налл+Pt.



1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК+2%Налл+Fe, 3 – МФ-4СК+2%Налл+Pt

Рисунок 29– Концентрационные зависимости удельной электропроводности для исследуемых мембран в растворах HCl

Полученные концентрационные зависимости электропроводности исходной и гибридных мембран были использованы для расчета параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменного материала (табл. 6). Представленные в таблице параметры, характеризующие доли тока, протекающие по каналам проводимости мембран, могут быть использованы для объяснения увеличения проводимости гибридной мембраны МФ-4СК+2%Налл+Pt. Из таблицы видно, что ток протекает через смешанный канал (параметр a) как в исходной, так и модифицированной галлуазитом с железом. При модифицировании галлуазитом с платиной происходит перераспределение долей тока, и перенос тока преимущественно протекает по каналу чистого геля (параметр b). Уменьшение доли межгелевого раствора ($1 - f$) согласуется с незначительным уменьшением влагосодержания этого образца (табл. 5).

Таблица 6 – Параметры расширенной трехпроводной модели проводимости для мембраны МФ-4СК, модифицированной нанотрубками галлуазита в растворах HCl

Мембрана	a	b	c	d	e	α	f
МФ-4СК	1	0	0	0,37	0,63	0	0,63
МФ-4СК+2%Hall+Fe	1	0	0	0,270	0,73	0,04	0,73
МФ-4СК+2%Hall+Pt	0,255	0,715	0,030	0,511	0,489	0,52	0,84

Расчет чисел переноса противоионов (рис 30) по формуле (28) с использованием параметров трехпроводной модели показал, что для исходной мембраны МФ-4СК и модифицированной нанотрубками галлуазита с железом число переноса протона практически равно 1 во всем интервале концентраций, поскольку доля тока, переносимого только по раствору, равна 0. Для образца МФ-4СК, модифицированного нанотрубками с платиной, число переноса не ниже 0,99.

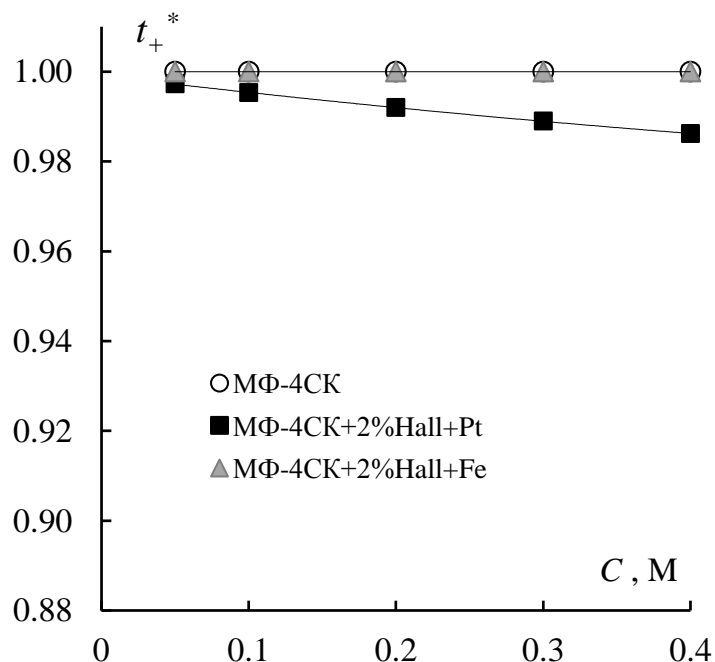
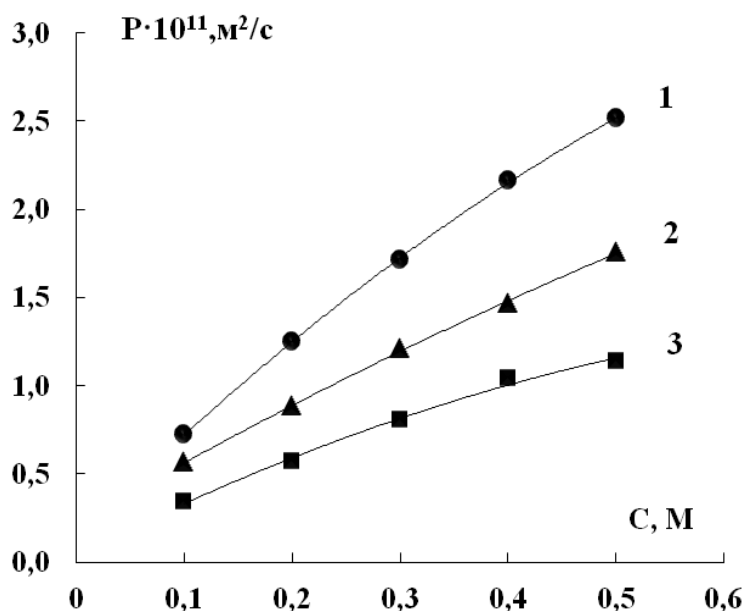


Рисунок 30 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов в растворах HCl, рассчитанных на основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели

Для данной серии образцов истинные числа переноса были определены также с помощью электродиффузионных коэффициентов. Для их расчета по формуле (24) использовались концентрационные зависимости удельной электропроводности (рис. 29) и диффузионной проницаемости (рис. 31).



1- МФ-4СК; 2 - МФ-4СК+2%Налл+Fe; 3- МФ-4СК+2%Налл+Pt

Рисунок 31 – Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости

Результаты расчета представлены на рисунке 32, из которого следует, что селективность перфторированной мембраны практически не изменяется при введение модифицирующих нанотрубок галлуазита в раствор полимера.

Для независимой оценки влияния нанотрубок галлуазита на селективность перфторированной мембраны МФ-4СК были получены кривые распределения пор по эффективным радиусам методом контактной эталонной порометрии (рис. 33). Рассчитанные из порометрических кривых структурные характеристики представлены в таблице 7.

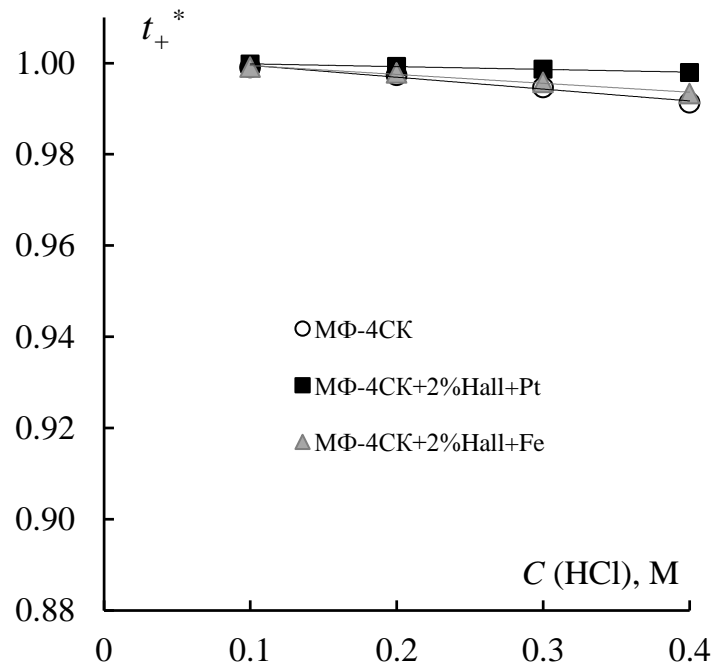


Рисунок 32 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса противоионов в мембранах в растворах HCl, рассчитанных по удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран

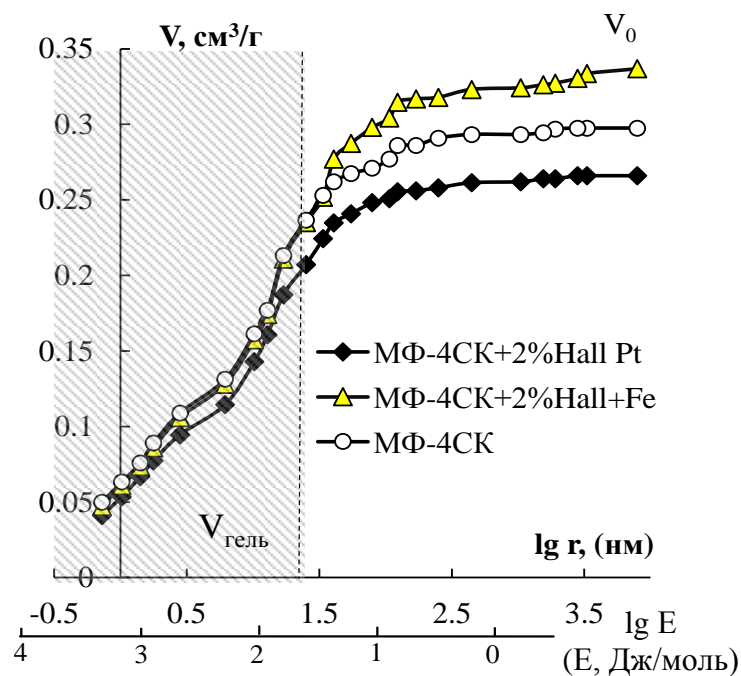


Рисунок 33 – Интегральные кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор

Таблица 7 – Структурные характеристики мембраны МФ-4СК, модифицированной нанотрубками галлуазита

Образец	V_0 , см ³ /Г	$V_{\text{макро}}$, см ³ /Г	$\frac{V_{\text{макро}}}{V_{\text{н.мб}}}$	$\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}$	S, м ² /Г
МФ-4СК	0,30	0,14	0,08	0,80	244
МФ-4СК+2%Hall+Fe	0,34	0,18	0,12	0,70	241
МФ-4СК+2%Hall+Pt	0,27	0,12	0,06	0,78	216

Анализ структурных характеристик исходной и модифицированных мембран показывает, что изменения в суммарном объеме пор (V_0), объеме макропор ($V_{\text{макро}}$) и доле макропор в общем объеме пор ($\frac{V_{\text{макро}}}{V_0}$) или в набухшей мембране ($1 - f$) не выходят за пределы 10%. Следствием этого является и сохранение достаточно высокого значения параметра $\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}$, характеризующего долю селективных гелевых пор в общем объеме пор.

Таким образом, оценка селективности гибридных мембран, полученных методом полива из раствора полимера с добавками нанотрубок галлуазита, показала, что в разбавленных растворах селективность модифицированных мембран является практически идеальной. Снижение чисел переноса противоионов наблюдается при концентрации раствора HCl выше 0,4 моль/л.

3.4 Оценка селективности композитных ионообменных мембран на основе МФ-4СК и полианилина

Концентрационные зависимости электропроводности исходной мембраны, а также композита с полианилином, полученного на ее основе, представлены в работах [27, 32]. Наличие в композите модифицированного

полианилином слоя, приводит к снижению его электропроводности по сравнению с исходной мембраной, что можно объяснить специфической морфологией его полислоистых структур [2, 9].

С использованием полученных концентрационных зависимостей электропроводности мембран были рассчитаны геометрические параметры расширенной трехпроводной модели (a , b , c , d , e), а также объемная доля гелевой фазы (f). Расчеты были выполнены согласно процедуре, описанной в разделе 1.2.3, а их результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Параметры расширенной трехпроводной модели проводимости для исходной и модифицированной мембраны МФ-4СК в растворах HCl

Мембрана	a	b	c	d	e	f
МФ-4СК	0,147	0,846	0,006	0,500	0,500	0,92
МФ-4СК/ПАн	0,489	0,506	0,005	0,379	0,621	0,81

Совместный анализ модельных параметров и основных физико-химических характеристик материала (табл. 9) позволяет получить информацию об изменениях, происходящих в структуре набухшего полимера в результате образования цепей полианилина в процессе его матричного синтеза.

Таблица 9 – Физико-химические характеристики исходных и композитных мембран в 0,1 М HCl

Мембрана	$l_{обр.},$ мкм	$l_{ПАн},$ мкм	$Q,$ $\frac{ммоль}{\epsilon_{наб.}}$	$W,$ $\frac{\epsilon_{H_2O}}{\epsilon_{наб.}}$	$n,$ $\frac{мольH_2O}{мольSO_3^-}$
МФ-4СК	130	-	0,65	0,22	18,8
МФ-4СК/ПАн	130	25-30	0,49	0,20	22,7

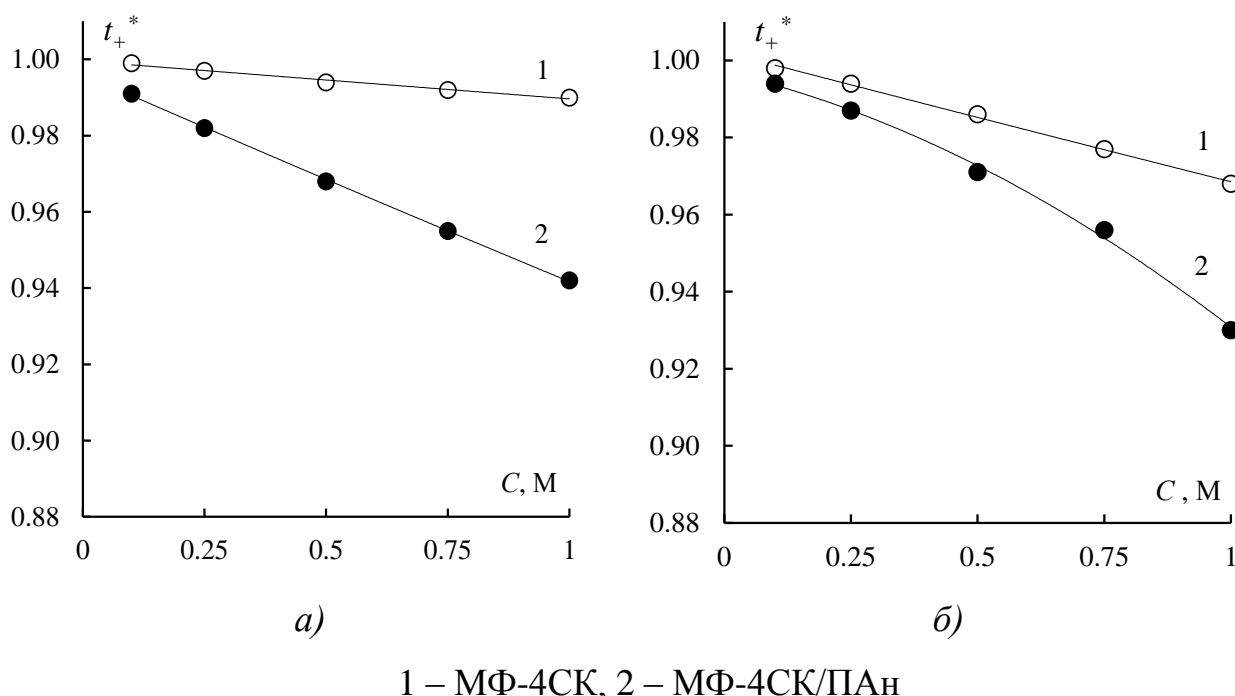
Как следует из таблиц 8 и 9, введение в исходный полимер МФ-4СК полианилина в форме эмеральдин-соль приводит к увеличению удельной влагоемкости композита МФ-4СК/ПАН, сопровождаемому как уменьшением объемной доли гелевой фазы и, следовательно, ростом объемной доли межгелевого раствора, так и увеличением вклада канала со смешанной проводимостью a и уменьшением вклада проводимости по гелю b в суммарный перенос тока. Данное перераспределение каналов проводимости, по-видимому, обусловлено отталкивающим действием, которое оказывает полианилин на подвижные боковые цепи полимерной матрицы. Подобные эффекты перераспределения модельных параметров a , b , и f в результате воздействия на мембрану МФ-4СК апротонного растворителя диметилацетамида и этиленгликоля были обнаружены в работах [25]. При переходе от водных растворов к водно-органическим средам происходит изменение пространственного расположения цепей перфторированной матрицы относительно друг друга, которое сопровождается увеличением как толщины мембраны, так и величины сквозного канала c , заполненного равновесным раствором. При синтезе композита МФ-4СК/ПАН внедрение полианилина в исходный полимер не приводит к раздвижению фторуглеродных цепей матрицы, так как его выше указанные характеристики практически такие же, как у исходной мембраны МФ-4СК.

Найденные с помощью расширенной трехпроводной модели значения параметра c (табл. 8) были использованы для расчета чисел переноса ионов водорода в исходных ионообменных мембранах и полученных на их основе композитах в широком диапазоне концентраций равновесных растворов HCl. Расчет был выполнен по уравнению (28) при допущении, что в исследованном интервале концентраций параметр c сохраняет постоянное значение.

Для проверки достоверности результатов, полученных на основе расширенной трехпроводной модели, в данной работе дополнительно для всех

исследованных мембран были рассчитаны концентрационные зависимости истинных чисел переноса ионов водорода на основе электродиффузионных коэффициентов противоионов (L_+^*) и коионов (L_-^*) по уравнению (24). Значения γ_{\pm} для растворов HCl были взяты из [46]. Расчеты поправочного коэффициента π_{\pm} для раствора HCl, выполненные по уравнению (27), показали, что в диапазоне концентраций 0,1 – 1,0 М он изменяется от 0,94 до 1,16.

Результаты расчетов истинных чисел переноса ионов водорода, выполненных по уравнениям (24) и (28), представлены на рисунке 34.



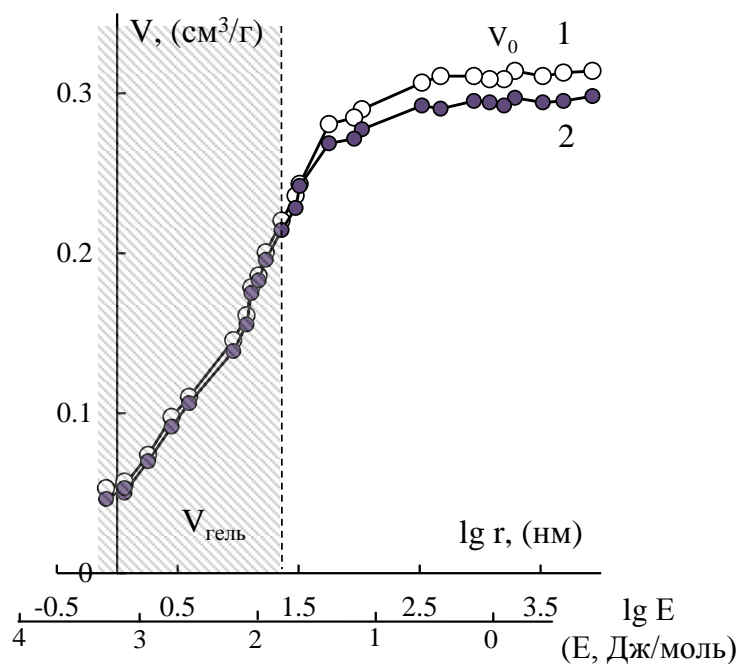
1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК/ПАн

Рисунок 34 – Концентрационные зависимости истинных чисел переноса ионов водорода, рассчитанных по уравнению (6) (а), по уравнению (12) (б).

С увеличением концентрации раствора кислоты до 1 М расхождения между числами переноса ионов, рассчитанными с помощью электродиффузионных коэффициентов противоионов и коионов и определенными на основании расширенной трехпроводной модели, возрастают, однако не превышают 4 %. Таким образом, совпадение чисел переноса ионов водорода,

найденных двумя различными методами, подтверждает возможность применимости расширенной трехпроводной модели для оценки селективности модифицированных ионообменных мембран.

Из порометрических кривых в интегральном виде (рис. 35), были рассчитаны характеристики пористой структуры мембран, представленные в таблице 10.



1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК/ПАн

Рисунок 35 – Интегральные кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор

Таблица 10 – Структурные характеристики исследуемых мембран

Мембрана	$V_0, \text{см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{макро}}, \text{см}^3/\text{Г}$	$\frac{V_{\text{макро}}}{V_{\text{н.мб}}}$	$S, \text{м}^2/\text{Г}$	$\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}$
МФ-4СК	0,31	0,09	0,08	175	0,72
МФ-4СК/ПАн	0,30	0,08	0,07	170	0,73

Из таблицы видно, что введение полианилина не оказывает существенного влияния на структурные характеристики мембран. Максимальное влагосодержание мембраны практически не изменяется после введения полианилина. Из данных контактно-эталонной порометрии видно, что значение параметра $\frac{V_{гель}}{V_0}$, характеризующего долю селективных гелевых пор в общем объеме пор, не изменяется после модифицирования полианилином, что свидетельствует о сохранении селективности композитного образца.

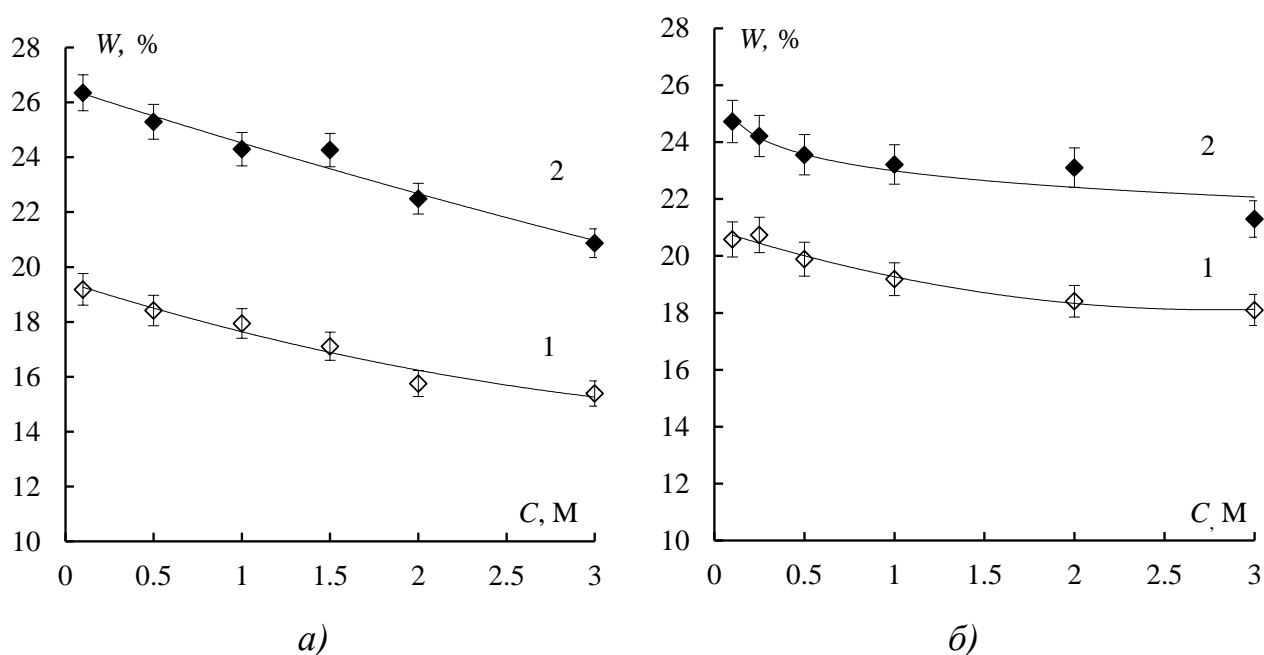
Таким образом, оценка селективности гибридных и композитных мембран, выполненная на основании экспериментального исследования потенциометрических, кажущихся, чисел переноса ионов и расчета истинных чисел переноса различными способами, показала, что более существенное снижение селективности перфторированной мембраны происходит при ее модифицировании гидратированным оксидом кремния и полианилином. Это может быть связано с необратимым расширением структуры образца при введении модификатора в матрицу готовой мембраны (метод *in situ*).

Хорошее совпадение истинных чисел переноса модифицированных мембран, рассчитанных с помощью электродиффузионных коэффициентов противоионов и коионов, по уравнению Скачарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменников, подтверждает возможность применения любого из этих методов для оценки селективности модифицированных мембран.

4 Равновесные и динамические аспекты состояния воды в модифицированных перфторированных мембранах

4.1 Эффекты гидратации в мембране Нафион, модифицированной гидратированным оксидом кремния

Исследование равновесных гидратных характеристик проводили для мембраны Нафион, модифицированной гидратированным оксидом кремния в растворах хлорида натрия и соляной кислоты. Полученные результаты показали, что с увеличением концентрации равновесного раствора NaCl от 0,1 до 3 М наблюдается закономерное уменьшение влагосодержания (W) исходных и модифицированных мембран в среднем на 20% (рис. 36 *а*). Аналогичное снижение этой характеристики (на 15%) наблюдается и в растворе HCl (рис. 36 *б*).



1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

Рисунок 36– Концентрационные зависимости влагосодержания в растворах NaCl (*а*) и HCl (*б*)

Подобный ход зависимости W от концентрации для обоих типов растворов имеет место только для мембран с достаточно высокой удельной влагоемкостью [59]. Из рисунка 3б видно, что введение в исходную мембрану Нафион гидратированного оксида кремния приводит к увеличению равновесного содержания воды во всем исследованном интервале концентраций растворов NaCl и HCl. Это согласуется с данными контактной эталонной порометрии, описанными в разделе 3.2: увеличением общей пористости V_0 на 30%, существенным увеличением объема макропор $V_{\text{макро}}$ и возрастанием параметра $(1-f)$, характеризующего объемную долю равновесного раствора в рамках двухфазной модели проводимости микрогетерогенной мембраны.

Для оценки параметров гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион в исходных и модифицированных мембранах Нафион применен разработанный ранее модельный подход для описания электроосмотических свойств ионообменных мембран [59]. Разделение структурных элементов набухшей мембраны на две псевдофазы (фазу геля и межгелевого раствора) проводится по механизму проводимости и позволяет в первом приближении допустить, что общий поток воды через мембрану аддитивно складывается из потоков воды, переносимых через составляющие её фазы:

$$t_w = \frac{\gamma}{(1-A)} \cdot \frac{\left[W - (1-f) \frac{\rho_w}{\rho_m} \right]}{QM_w} + (1-\gamma)(t_+ - Bt_-)h_+, \quad (30)$$

где $A = \frac{\bar{h}_-}{h_+}$ – параметр, равный отношению чисел гидратации фиксированного иона \bar{h}_- и противоиона \bar{h}_+ в гелевой фазе сульфокатионитовой мембраны; $B = \frac{h}{h_+}$ – параметр, равный отношению чисел гидратации ионов H^+ h_+ и Cl^- h_- в растворе HCl, контактирующем с мембраной; t_+ , t_- – числа переноса ионов в растворе; γ и $(1-\gamma)$ – доли тока, протекающего через фазы геля и межгелевой

раствор соответственно; ρ_m и ρ_w – плотность мембраны и воды соответственно. В первое слагаемое, характеризующее перенос воды через фазу геля, входят физико-химические характеристики мембраны, которые можно объединить в параметр \bar{n} , имеющий смысл гидратной емкости гелевой фазы:

$$\bar{n} = \frac{\left[W - (1-f) \frac{\rho_w}{\rho_m} \right]}{QM_w}, \quad (31)$$

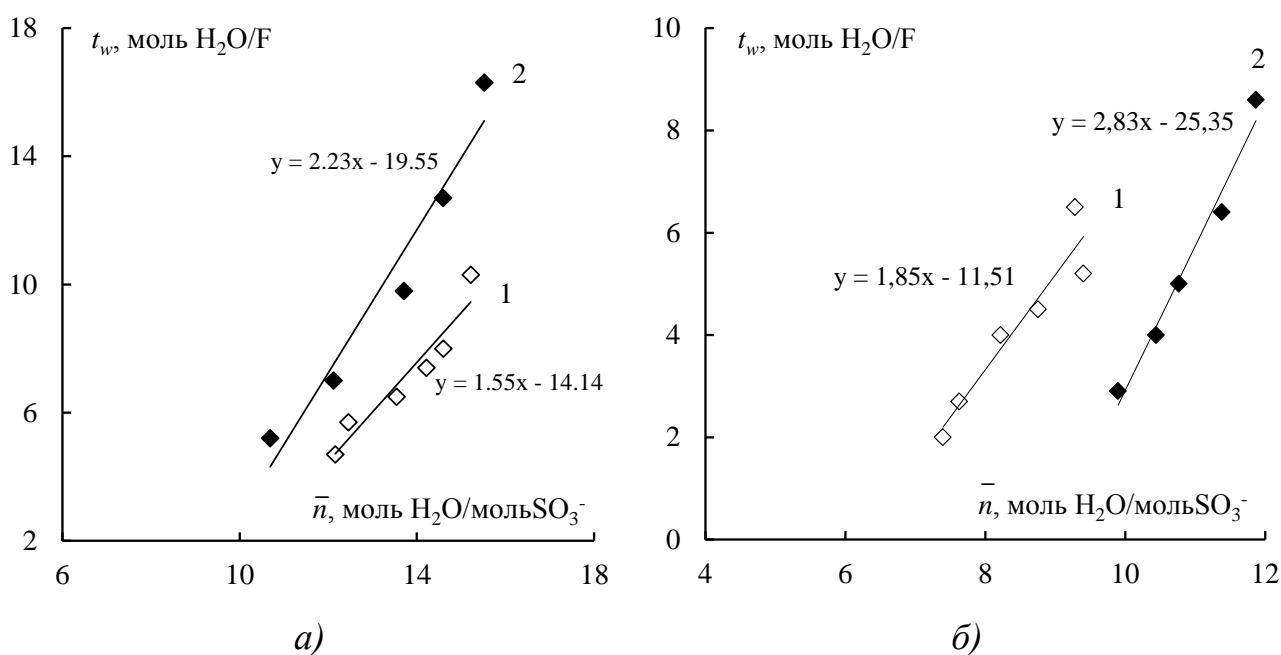
С учетом этого уравнение (31) примет вид:

$$t_w = \frac{\gamma}{(1-A)} \bar{n} + (1-\gamma)(t_+ - Bt_-)h_+ \quad (32)$$

Величины параметра \bar{n} были рассчитаны для мембран Нафион и Нафион/SiO₂ в широкой области концентраций растворов NaCl и HCl с использованием определенных экспериментально величин W , Q , ρ_m . Значения параметра $(1-f)$ были найдены с помощью расширенной трехпроводной модели (табл. 3). Величина γ рассчитана на основании геометрических параметров по уравнению: $\gamma = b + a \cdot e$. Графическая обработка экспериментальных данных в координатах $t_w - \bar{n}$ (рис. 37) позволила определить параметр A , характеризующий структуру гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион и равный отношению объема воды, приходящейся на 1 моль фиксированных групп, к объему воды, связанной с 1 моль противоионов.

Полученные значения параметра A представлены в таблице 11, из которой видно, что введение гидратированного оксида кремния в перфторированную мембрану приводит к увеличению содержания воды в гелевой фазе мембраны и более равномерному ее распределению между фиксированным ионом и противоионом. Для оценки числа гидратации противоиона в ионообменной мембране необходимо сопоставить значения параметра A и гидратной емкости гелевой фазы \bar{n} , при этом значения

гидратного числа сульфогруппы можно взять из литературы. В соответствии с данными ЯМР и ИК-спектроскопии величина $\bar{h}_{SO_3^-}$ равна $1 - 3 \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль}SO_3^-}$ [47, 51].



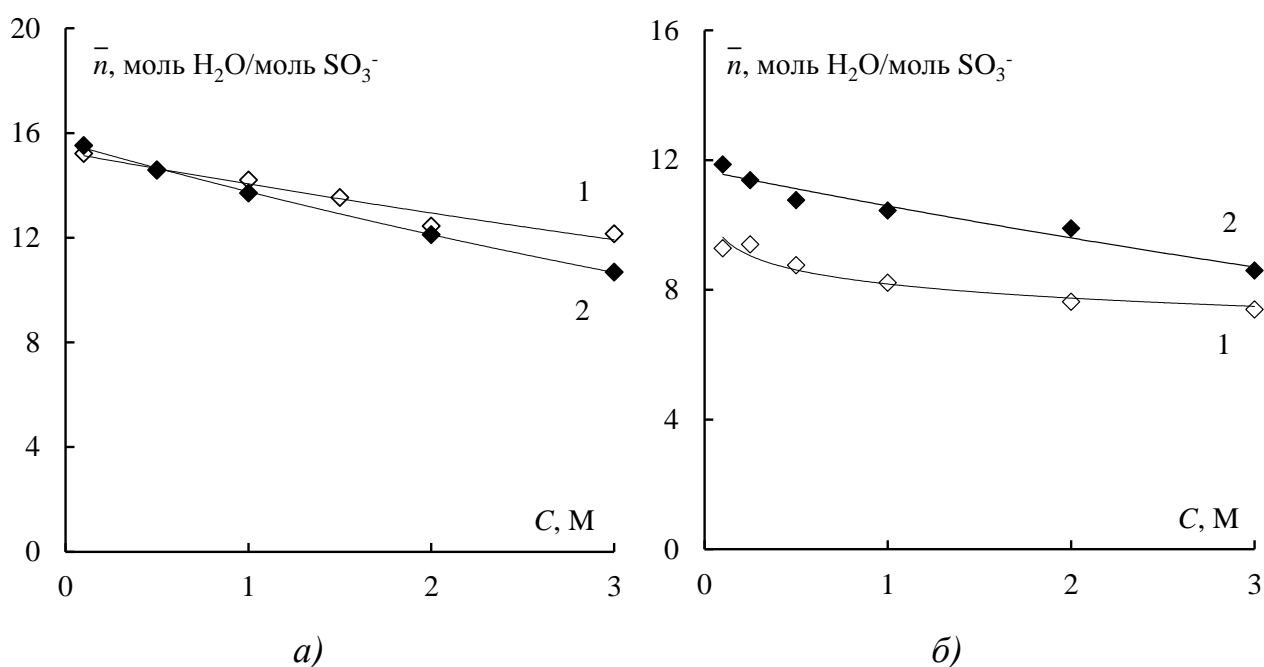
1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

Рисунок 37 – Зависимость чисел переноса воды от гидратной емкости гелевой фазы в растворах NaCl (а) и HCl (б)

Таблица 11 – Равновесные гидратные характеристики гелевой фазы в 0,1 М NaCl и HCl

Раствор	Мембрана	$\bar{n}, \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль}SO_3^-}$	$A = \frac{\bar{h}_{SO_3^-}}{\bar{h}_+}$	$\bar{h}_{SO_3^-}, \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль}SO_3^-}$	$\bar{h}_+, \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль}}$
NaCl	Нафион	15	2/5	2	5
	Нафион/SiO ₂	16	3/5	3	5
HCl	Нафион	10	1/2	1	2
	Нафион/SiO ₂	12	1/1	2	2

Методом подбора было установлено число гидратации сульфогруппы для исходной мембраны, равное 2 в растворе NaCl и 1 в растворе HCl (табл. 11). Значение $\bar{h}_{SO_3^-}$ не может быть больше подобранных значений, так как в концентрированных растворах NaCl величина \bar{n} в случае исходной мембраны Нафион снижается до $12 \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль}SO_3^-}$, а в растворах HCl до $7 \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль}SO_3^-}$ (рис. 38, кривые 1). Согласно полученным значениям параметра А, число гидратации иона Na⁺ в исходной мембране составило 5, а $\bar{h}_{H^+} = 2$.



1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

Рисунок 39 – Концентрационная зависимость гидратной емкости гелевой фазы в растворах NaCl (а) и HCl (б)

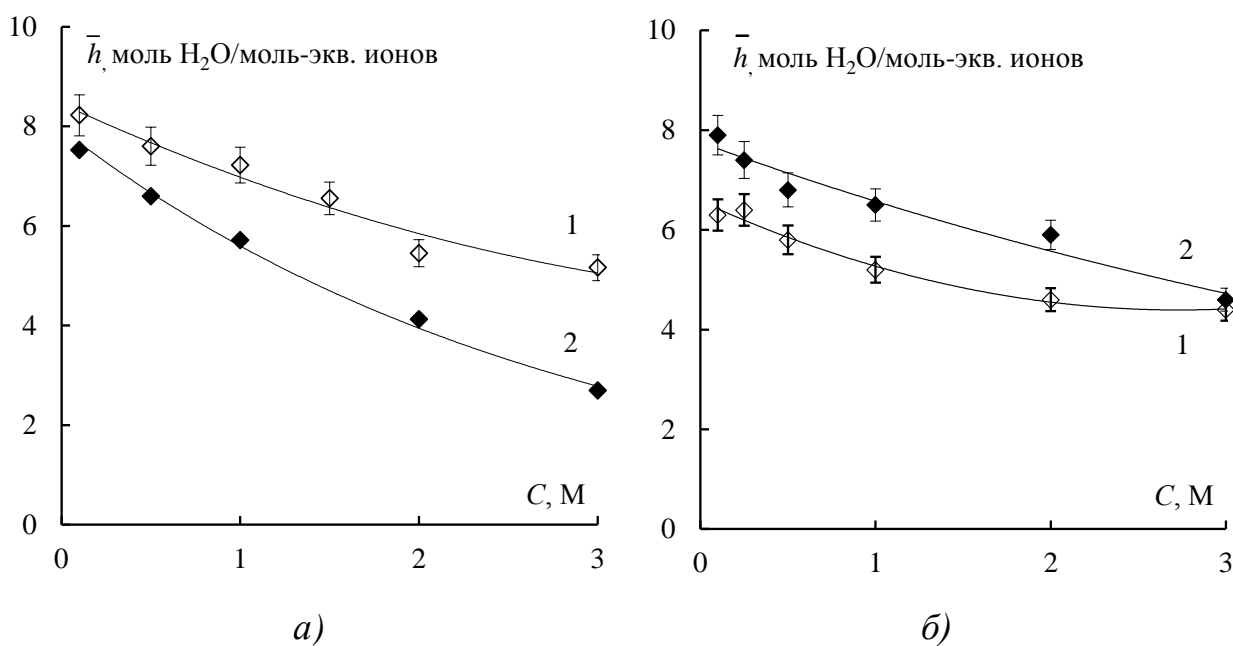
Анализ полученных результатов показал, что модифицирование мембраны Нафион оксидом кремния приводит к более равномерному распределению воды вблизи сульфогруппы и противоиона как в растворах NaCl, так и HCl. Формирование более симметричного гидратированного

комплекса фиксированный ион – противоион может являться причиной сохранения более высокой электропроводности модифицированной мембраны при пониженной влажности [132].

В данной работе предпринята попытка оценить количество относительно свободной воды в фазе геля \bar{h} , не входящей в первичную гидратную оболочку фиксированного иона и противоиона:

$$\bar{n} = \bar{h}_{SO_3^-} + \bar{h}_{H^+} + \bar{h} \quad (4)$$

Полученные результаты представлены на рисунке 39 и свидетельствуют о том, что из-за большего числа гидратации иона натрия по сравнению с протоном параметр \bar{h} и для исходной и для модифицированной мембраны Нафион в растворе NaCl меньше, чем в HCl.



1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

Рисунок 39 – Концентрационная зависимость количества относительно свободной воды в гелевой фазе мембран в растворах NaCl (a) и HCl (б)

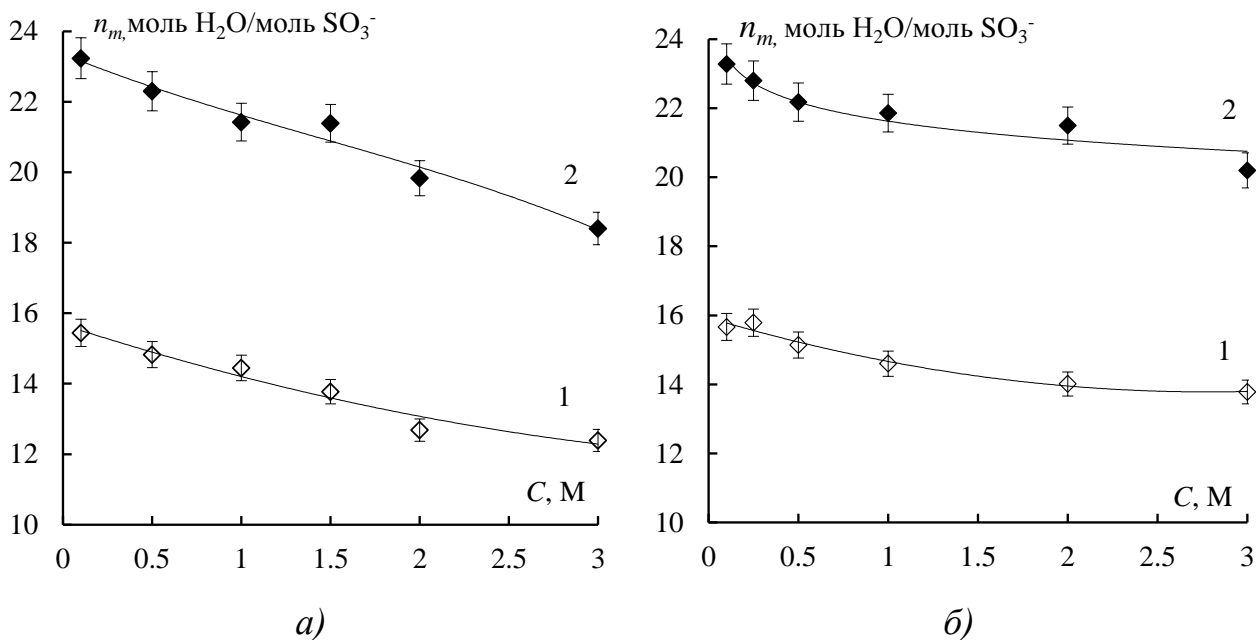
4.2 Влияние природы модификатора на долю воды переносимой при наложении внешнего электрического поля от ее общего содержания в мембране

Из литературы известно, что природа модификатора и его структура оказывают существенное влияние на гидратные характеристики мембран. Однако до сих пор открытым является вопрос о влиянии модификатора на перенос воды во внешнем электрическом поле. Поэтому выявление взаимосвязи между равновесным содержанием воды в модифицированных мембранах и ее электротранспортом является актуальным.

Для того чтобы выявить влияние модификатора на равновесные гидратные характеристики была определена удельная влагоемкость (n_m) мембраны Нафион, модифицированной гидратированным оксидом кремния в растворах хлорида натрия и соляной кислоты. Результаты, представленные на рисунке 40, показывают, что введение в исходную мембрану Нафион гидратированного оксида кремния приводит к увеличению этой характеристики в среднем на 15-20% во всем исследованном интервале концентраций растворов NaCl и HCl.

Из экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости (рис. 21) и удельной влагоемкости мембран (рис. 40) была определена доля воды, переносимая при наложении внешнего электрического поля, от её равновесного содержания в мембране (рис. 41). Уменьшение этой характеристики в случае мембраны Нафион/SiO₂ по сравнению с исходной мембраной как в растворах NaCl, так и в растворах HCl, может быть связано с перераспределением долей тока, протекающего через различные структурные элементы мембраны, обнаруженного при анализе параметров расширенной трехпроводной модели (раздел 3.2). Именно увеличение доли тока, переносимой по смешанному каналу a , после модифицирования мембраны

указывает на то, что увеличение влагосодержания происходит за счет появления связанной воды, а не за счет свободной воды в межгелевом пространстве.

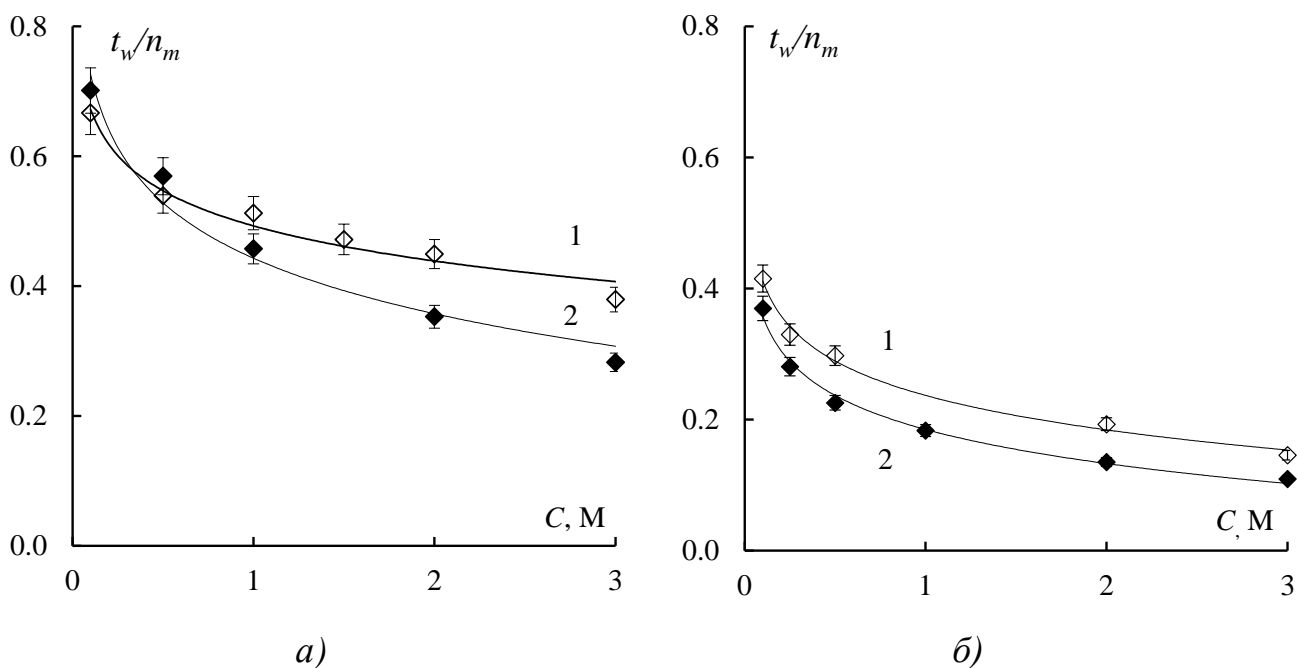


1 – Нафион, 2 – Нафион/SiO₂

Рисунок 40 – Концентрационная зависимость удельной влагоемкости исследуемых мембран в растворах NaCl (a) и HCl (б)

Следует также отметить, что величина t_w/n_m в растворах NaCl имеет более высокие значения по сравнению с раствором HCl. Это обусловлено различием в механизмах транспорта воды с ионом натрия и протоном.

Таким образом, несмотря на увеличение как равновесных гидратных характеристик (рис. 36, 40), так и чисел переноса воды (рис. 21), введение гидратированного оксида кремния приводит к уменьшению доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от её равновесного содержания (рис. 41). Следствием этого является сохранение в модифицированной мембране достаточно высокой селективности.



1 – Нафийон, 2 – Нафийон/SiO₂

Рисунок 41 – Концентрационные зависимости доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля от её равновесного содержания в мембране в растворах NaCl (а) и HCl (б)

Была оценена доля воды, переносимая при наложении внешнего электрического поля, от её равновесного содержания в мембране МФ-4СК, модифицированной галлузитом в растворах соляной кислоты. Для этого были определены равновесные и динамические характеристики (рис. 42), из которых видно, что введение нанотрубок галлузита с частицами металлов не приводит к существенным изменениям удельного влагосодержания. Однако числа переноса воды снижаются при этом практически в 2 раза.

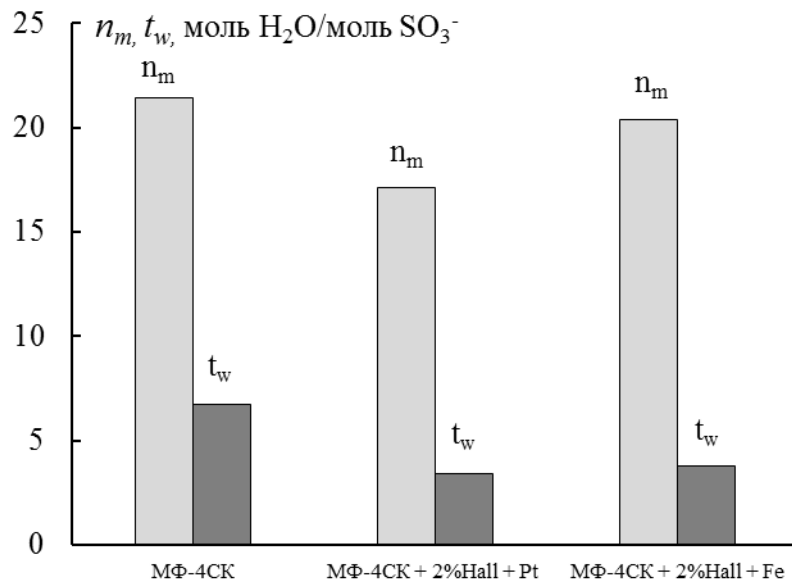
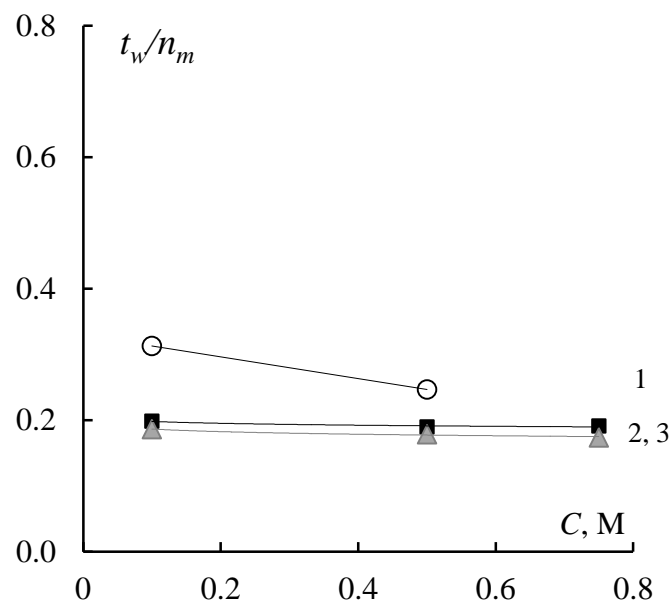


Рисунок 42 – Значения удельной влагоемкости и чисел переноса воды в 0,1 М растворах HCl



1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК+2%Hall+Fe, 3 – МФ-4СК+2%Hall+Pt

Рисунок 43 – Концентрационные зависимости доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля от её равновесного содержания в мембране

Для того чтобы выявить влияние полианилина на равновесные и динамические гидратные характеристики перфторированной мембраны, были выполнены эксперименты по измерению чисел переноса воды в растворах NaCl и HCl. Полученные значения сравнивали с удельной влагоемкостью мембран. Полученные результаты для 0,1 М растворов NaCl и HCl представлены на рисунке 44 в виде гистограммы. Исследование общего влагосодержания показало, что введение полианилина в мембрану не приводит к существенным изменениям этой характеристики. Однако числа переноса воды снижаются примерно в 2 раза по сравнению с исходной. Переход от Na⁺-формы мембраны к H⁺-форме приводит к снижению чисел переноса воды, что связано с особым механизмом протона.

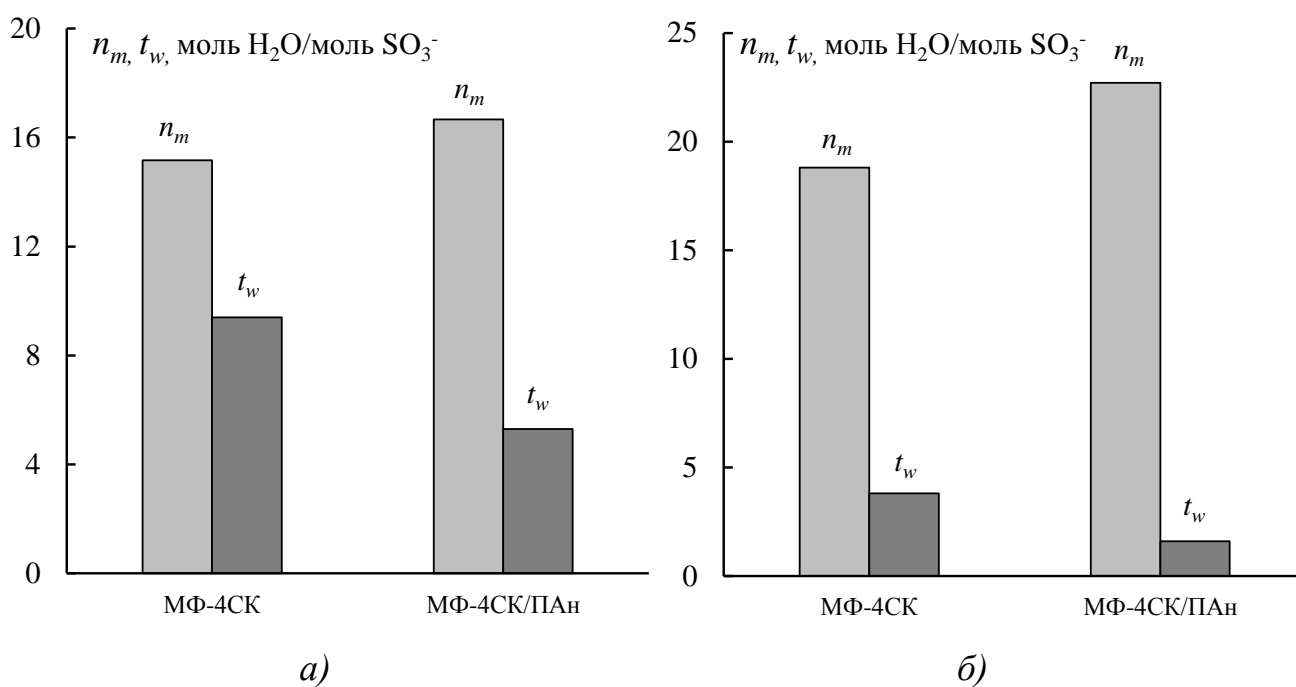
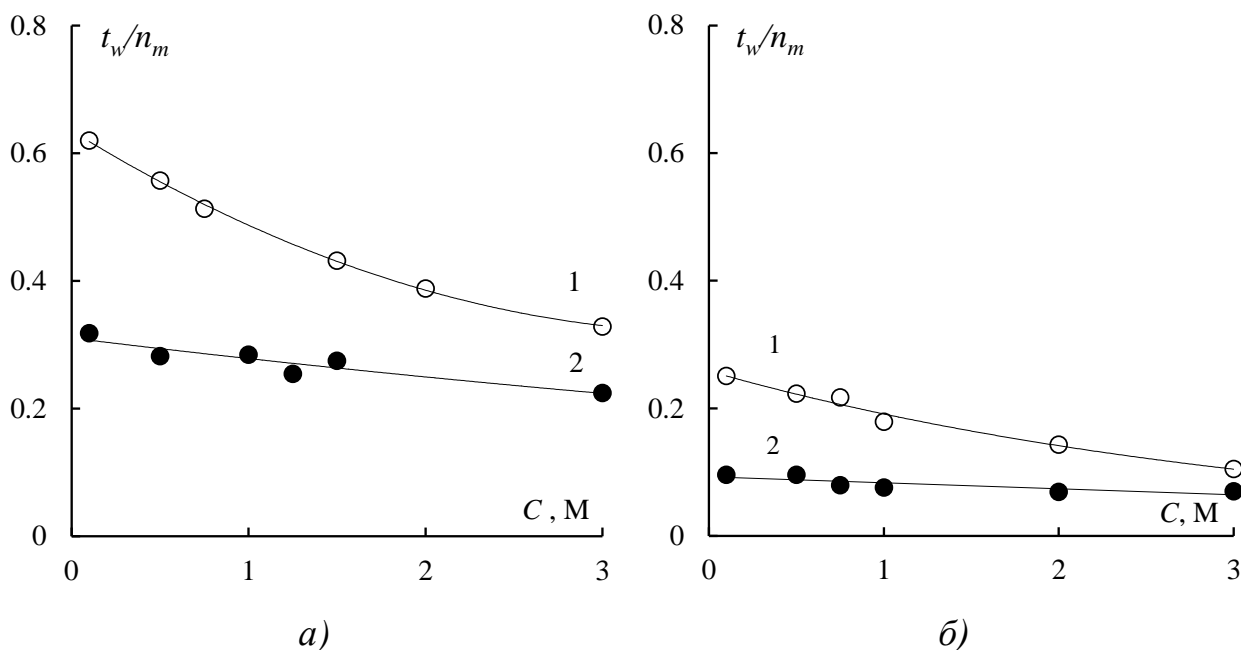


Рисунок 44– Значения удельной влагоемкости и чисел переноса воды в 0,1 М растворах NaCl (а) и HCl (б)

Выполненная оценка доли воды переносимой при наложении внешнего электрического поля от ее общего содержания в мембране показала, что после

введения полианилина независимо от природы электролита эта характеристика уменьшается (рис. 45).



1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК-ПАн

Рисунок 45 – Концентрационные зависимости доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля от её равновесного содержания в мембране в растворах NaCl (а) и HCl (б)

Обобщая результаты оценки доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от ее общего содержания в мембране в растворах NaCl и HCl, установлено, что введение в матрицу мембраны модификатора любой природы приводит к уменьшению этого параметра. В растворах HCl доля переносимой воды как в исходных, так и в модифицированных мембранах примерно в 2 раза меньше, чем в растворах NaCl, из-за особого механизма переноса протона.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние модифицирующих добавок органической и неорганической природы на физико-химические и электротранспортные свойства перфторированных мембран. Концентрационные зависимости удельной электропроводности, электроосмотической и диффузионной проницаемости, а также потенциометрических чисел переноса ионов в широкой области концентраций растворов HCl и NaCl использованы для оценки селективности модифицированных мембран по уравнению Скачарда и с помощью электродиффузионных коэффициентов противоионов. Установлено, что наиболее существенное снижение чисел переноса противоионов в перфторированной мембране происходит при её модифицировании гидратированным оксидом кремния и полианилином, в то время как введение нанотрубок галлуазита практически не влияет на её селективность.

2. Установлена возможность оценки истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах с использованием параметров расширенной трехпроводной модели, определенных на основании одной концентрационной зависимости удельной электропроводности. Показано удовлетворительное совпадение полученных данных с результатами расчета другими методами.

3. Выполнена качественная оценка селективности модифицированных мембран из кривых распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор, полученных методом контактной эталонной порометрии. Для образцов, модифицированных гидратированным оксидом кремния, установлена корреляция в изменении структурных характеристик, рассчитанных из порометрической кривой, и равновесных гидратных характеристик, определенных из концентрационной зависимости влагосодержания.

4. На основании экспериментального исследования электроосмотической проницаемости модифицированных мембран в широком интервале

концентраций растворов HCl и NaCl установлено, что введение полианилина и нанотрубок галлуазита в матрицу перфторированной мембраны приводит к снижению чисел переноса воды в разбавленных растворах примерно в 2 раза, в то время как после модифицирования мембраны Нафион гидратированным оксидом кремния ее электроосмотическая проницаемость увеличивается на 15%. В концентрированных растворах числа переноса воды для исходной и модифицированной мембраны Нафион совпадают.

5. Выполнена оценка доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от ее общего содержания в мембране. Установлено, что введение в матрицу мембраны модификатора любой природы приводит к уменьшению этого параметра. В растворах HCl доля переносимой воды как в исходных, так и в модифицированных мембранах примерно в 2 раза меньше, чем в растворах NaCl, из-за особого механизма переноса протона.

6. Расчет чисел гидратации сульфогруппы и противоионов H^+ и Na^+ с использованием представлений мембраны как двухфазной системы показал, что модифицирование мембраны Нафион гидратированным оксидом кремния приводит к формированию более симметричного гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион, как в растворах HCl, так и NaCl.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 2014662877 РФ. Расчет модельных параметров ионообменных материалов в рамках расширенной трехпроводной модели / О.А. Демина, И.В. Фалина, КубГУ. – № 2014660629; заявл. 20.10.14; опубл. 10.12.14.
2. Березина, Н.П. Барьерные эффекты слоя полианилина в поверхностно-модифицированных мембранах МФ-4СК/полианилин / Н.П. Березина, С.А. Шкирская, М.В. Колечко, О.В. Попова, И.Н. Сенчихин, В.И. Ролдугин // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 9. – С. 1066-1077.
3. Березина, Н.П. Влияние природы противоиона на электрохимические и гидратационные свойства сульфокатионитовой мембраны МК-40 / Н.П. Березина, Н.А. Кононенко, О.А. Демина // Электрохимия. – 1993. – Т. 29. – № 8. – С. 955-959.
4. Березина, Н.П. О связи между электроосмотическими и селективными свойствами ионообменных мембран / Н.П. Березина, О.А. Демина, Н.П. Гнусин, С.В. Тимофеев // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – № 11. – С. 1467-1472.
5. Березина, Н.П. Особенности электротранспортных свойств композитных мембран ПАН/МФ-4СК в растворах серной кислоты / Н.П. Березина, А.А.-Р. Кубайси // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 91-99.
6. Березина, Н.П. Сравнительное изучение электротранспорта ионов и воды в сульфокатионитовых полимерных мембранах нового поколения / Н.П. Березина, Е.Н. Комкова // Коллоидный журн. – 2003. – Т. 65. – № 1. – С. 5-15.
7. Березина, Н.П. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н.П. Березина, Н.А. Кононенко, Г.А. Дворкина, Н.В. Шельдешов. – Краснодар : КубГУ, 1999. – 82 с.

8. Березина, Н.П. Электротранспорт воды с протоном в нанокompозитных мембранах МФ-4СК/ПАн / Н.П. Березина, С.А. Шкирская, А.А.-Р. Сычёва, М.В. Криштопа // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70. – № 4. – С. 437-446.
9. Березина, Н.П. Электротранспортные свойства и морфология мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных полианилином / Н.П. Березина, Н.А. Кононенко, А.Н. Филиппов, С.А. Шкирская, И.В. Фалина, А.А.-Р. Сычева // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 5. – С. 515-524.
10. Бричка, С.Я. Фуллерены, нанотрубки и одномерные нанобъекты / С.Я. Бричка // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – №2. – С. 40-53.
11. Васильева, В.И. Электрохимические свойства и структура ионообменных мембран при термохимическом воздействии / В.И. Васильева, Э.М. Акберова, В.А. Шапошник, М.Д. Малыхин // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – № 8. – С. 875–883.
12. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. – М.: Мир, 1984. – 555 с.
13. Вольфкович, Ю.М. Исследование перфторированных катионитовых мембран методом эталонной порометрии / Ю.М. Вольфкович, Н.А. Дрейман, О.Н. Беляева, И.А. Блинов // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – № 3. – С. 352-358.
14. Вольфкович, Ю.М. Методы эталонной порометрии и возможные области их применения / Ю.М. Вольфкович, В.С. Багоцкий, В.Е. Сосенкин, Е.И. Школьников // Электрохимия. – 1980. – Т. 16. – № 11. – С. 1620-1652.
15. Вольфкович, Ю.М. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран / Ю.М. Вольфкович, В.К. Лужин, А.Н. Ванюлин, Е.И. Школьников, И.А. Блинов // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – №5. – С. 656-664.
16. Воропаева, Е.Ю. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния / Е.Ю.

- Воропаева, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев / Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 10. – С. 1637–1642.
17. Гнусин, Н.П. К вопросу об электроосмотической проницаемости ионообменных мембран / Н.П. Гнусин, Н.П. Березина, О.А. Демина // Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. 59. – № 3. – С. 679-682.
18. Гнусин, Н. П. Метод расчета модельных параметров ионообменных смол / Н. П. Гнусин, О. А. Демина, Л. А. Анникова // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – № 4. – С. 522-528.
19. Гнусин, Н.П. Модельное описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах / Н.П. Гнусин, О.А. Демина, Н.П. Березина // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – № 9. – С. 1098-1104.
20. Гнусин, Н.П. Решение задачи электродиффузионного переноса через ионообменную мембрану при произвольной концентрации внешнего раствора / Н.П. Гнусин, С.Б. Паршиков, О.А. Демина // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 11. – С. 1316-1319.
21. Гнусин, Н.П. Трехпроводная модель и формула Лихтенекера в расчетах электропроводности ионообменных колонок / Н.П. Гнусин, Н.П. Березина, Н.А. Кононенко, О.А. Демина, Л.А. Анникова // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – № 1. – С. 122-126.
22. Гнусин, Н.П. Электрохимия гранулированных ионитов / Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк. – Киев: Наукова думка, 1972. – 180 с.
23. Гребенюк, В.Д. Соотношение электрохимических свойств ионообменных смол и изготовление на их основе гетерогенных мембран / В.Д. Гребенюк, М.В. Певницкая, Н.П. Гнусин // Журнал прикладной химии. – 1969. – Т. 42. – № 3. – С. 578-584.
24. Дементьева, О.В. Мезоструктурированные SiO₂-наноконтейнеры, синтезированные на функциональном темплате: емкость и скорость разгрузки // О.В. Дементьева, И.Н. Сенчихин, Э.М. Седых, И.Н. Громяк,

- В.А. Огарев, В.М. Рудой // Коллоидный журн. – 2016. – Т. 78. – № 1. – С. 35-47.
25. Демина, О.А. Влияние апротонного растворителя на свойства и структуру ионообменных мембран / О.А. Демина, А.В. Дёмин, Н.П. Гнусин, В.И. Заболоцкий // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2010. – Т. 52. – № 12. – С. 2078-2091.
26. Демина, О.А. Новый подход к характеристике ионообменных мембран с помощью набора модельных параметров / О.А. Демина, Н.А. Кононенко, И.В. Фалина // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4. – № 2. – С. 83-94.
27. Демина, О.А. Оценка селективности композитных ионообменных мембран с использованием расширенной трехпроводной модели проводимости / О.А. Демина, С.А. Шкирская, Н.А. Кононенко, Е.В. Назырова // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – № 4. – С. 291–298.
28. Добровольский, Ю.А. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран / Ю.А. Добровольский, И. Джаннаш, Б. Лафит, Н.М. Беломонна, А.Л. Русанов, Д.Ю. Лихачёв // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – № 5. – С. 515-527.
29. Заболоцкий, В.И. Капиллярная модель электроосмотического переноса свободного растворителя через ионообменные мембраны / В.И. Заболоцкий, О.А. Демина, К.В. Протасов // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – № 5. – С. 462-469.
30. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 392 с.
31. Карпенко, Л.В. Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран / Л.В. Карпенко, О.А. Демина, Г.А. Дворкина, С.Б. Паршиков, К. Ларше, Б. Оклер, Н.П. Березина // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 3. – С. 328-335.

32. Колечко, М.В. Синтез и электротранспортные свойства нанокompозитных материалов на основе фторполимерных мембран и полианилина : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Колечко Мария Викторовна. – Краснодар, 2011. – 129 с.
33. Кононенко, Н.А. Исследование структуры ионообменных материалов методом эталонной порометрии / Н.А. Кононенко, Н.П. Березина, Ю.М. Вольфович, Е.И. Школьников, И.А. Блинов // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58. – № 10. – С. 2199-2203.
34. Кононенко, Н.А. Пористая структура мембранных материалов : учебное пособие / Н.А. Кононенко, М.А. Фоменко, Н.П. Березина, Ю.М. Вольфович. – Краснодар : КубГУ, 2013. – 121 с.
35. Мазанко, А.Ф. Промышленный мембранный электролиз / А.Ф. Мазанко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин. – М.: Химия, 1989. – 237 с.
36. Мембраны и мембранные технологии / под ред. А.Б. Ярославцева. – М.: Научный мир, 2013. – 612 с.
37. Назырова, Е.В. Влияние модификации мембраны Нафион 115 гидратированным оксидом кремния на ее селективность и протонную проводимость / Е.В. Назырова, С.А. Шкирская, Н.А. Кононенко, О.А. Демина // Мембраны и мембранные технологии. – 2016. – Т. 6. – № 3. – С. 262-267.
38. Патент США 3,282,875, Fluorocarbon vinyl ether polymers. 01M8/1002 (20130101); H01M 8/04156 (20130101)/ Connolly, D.J.; Longwood; Gresham, W.F. (США) // du Pont de Nemours and Company (США); №384545 заявл. 22.07.1964, опубл. 01.11.1966
39. Патент США Fluorocarbon sulfonyl fluorides / Н.Н. Gibbs, W.V. Vienna, R.N. Griffin // du Pont de Nemours and Company (США); 25859 заявл. 02.05.1960, опубл. 26.06.1962

40. Патент США Fuel cell / W.T. Grubb // General Electric Company (США) №518749 заявл. 29.06.1955, опубл. 17.11.1959
41. Протасов, К.В. Механизм переноса ионов и молекул растворителя через гибридные катионообменные мембраны в процессе электродиализного концентрирования электролитов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Протасов Кирилл Вадимович. – Краснодар, 2010. – 139 с.
42. Протасов, К.В. Применение композитных сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, для электродиализного концентрирования солевых растворов / К.В. Протасов, С.А. Шкирская, Н.П. Березина, В.И. Заболоцкий // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 10. – С. 1209-1218.
43. Рубинштейн, И. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной / И. Рубинштейн, Б. Зальцман, И. Прец, К. Линдер // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 8. – С. 956-967.
44. Сафронова, Е.Ю. Транспортные свойства материалов на основе мембраны МФ-4СК и оксида кремния, полученных методом полива / Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев / Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 10. – С. 1587–1591.
45. Справочник химика. Том 3 / под ред. Б.П. Никольского. – М.: Химия, 1965. – 1008 с.
46. Сухотин, А.М. Справочник по электрохимии / А.М. Сухотин. – Л. : Химия, 1981. – 488 с.
47. Тимашев, С.Ф. Физикохимия мембранных процессов / С.Ф. Тимашев. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
48. Фалина, И.В. Диффузия растворов в процессе матричного композитных мембран МФ-4СК/полианилин и транспортные свойства полученных

- материалов/ И.В. Фалина, Н.П. Березина // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2010. – Т. 52. – № 4. – С. 715-723.
49. Физика электролитов / под ред. Д. Хладика. – М.: Мир, 1978. – 556 с.
50. Филиппов, А.Н. Транспортные свойства гибридных перфторированных мембран МФ-4СК, объемно модифицированных нанотрубками галлуазита / А.Н. Филиппов, Д.С. Афонин, Н.А. Кононенко, С.А. Шкирская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – № 6. – С. 867-873.
51. Цундель, Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии / Г. Цундель. – М.: Мир, 1972. – 404 с.
52. Шапошник, В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук. – М.: МФТИ, 2001. – 200 с.
53. Arico, A.S. Influence of the acid–base characteristics of inorganic fillers on the high temperature performance of composite membranes in direct methanol fuel cells / A.S. Arico, V. Baglio, A. Di Blasi, P. Creti, P.L. Antonucci, V. Antonucci. // Solid State Ionics. – 2003. – V. 161. – P. 251-265.
54. Arnold, R. Electroosmosis and hydrogen-ion transport in cation exchange membranes / R. Arnold, D.A. Swift // Australian Journal Chemistry. – 1967. – V. 20. – № 12. – P. 2575-2582.
55. Barragan, V.M. Effect of an ac Perturbation on the Electroosmotic Behavior of a Cation-Exchange Membrane. Influence of the Cation Nature / V.M. Barragan, C. Ruiz-Bauza // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 240. – P. 182-189.
56. Baschuk, J.J. A comprehensive, consistent and systematic mathematical model of PEM fuel cells / J.J. Baschuk, X. Li. // Applied Energy. – 2009. – V. 86. – № 2. – P. 181-193.

57. Baschuk, J.J. A general formulation for a mathematical PEM fuel cell model / J.J. Baschuk, X. Li // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V. 142. – P. 134-153.
58. Beauger, C. Nafion-sepiolite composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell performance / C. Beauger, G. Lainé, A. Burr, A. Taguet, B. Otazaghine, A. Rigacci // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – V. 130. – P. 167-179.
59. Berezina, N. Water electrotransport in membrane systems. experiment and model description / N. Berezina, N. Gnusin, O. Dyomina, S. Timofeyev // *Journal of Membrane Science*. – 1994. – V. 86. – P. 207-229.
60. Berezina, N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure / N.P. Berezina, N.A. Kononenko, O.A. Dyomina, N.P. Gnusin // *Advanced in Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 139. – P. 3-28.
61. Berezina, N.P. Template synthesis and electrotransport behavior of polymer composites based on perfluorinated membranes incorporating polyaniline / N.P. Berezina, A.A.-R. Kubaisy, S.V. Timofeev, L.V. Karpenko // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2006. – V. 11. – № 3. – P. 378-389.
62. Bernardi, D.M. A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell / D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1992. – V. 139. – № 9. – P. 2477-2491.
63. Bernardi, D.M. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte / D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge // *AIChE Journal*. – 1991. – V. 37. – № 8. – P. 1151-1163.
64. Breslau, B.R. A hydrodynamic model for electroosmosis / B.R. Breslau, I.F. Miller // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1971. – V.10. – №4. – P. 554-565.

65. Carbone, A. Composite Nafion membranes based on PWA-Zirconia for PEFCs operating at medium temperature / A. Carbone, M. Casciola, S. Cavalaglio, U. Costantino, R. Ornelas, I. Fodale, A. Sacca, E. Passalacqua. // *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. – 2004. – V. 7. – P. 1-5.
66. Chen, C.Y. Nafion/polyaniline/silica composite membranes for direct methanol fuel cell application / C.Y. Chen, J.I. Garnica-Rodriguez, M.C. Duke, R.F. Dalla Costa, A.L. Dicks, J.C.D. da Costa // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 166. – № 2. – P. 324-330.
67. Choi, P. Thermodynamics and proton transport in Nafion II. Proton diffusion mechanisms and conductivity / P. Choi, N.H. Jalani, R. Datta // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2005. – V. 153. – P. 123-130.
68. Choi, W.C. Modification of proton conducting membrane for reducing methanol crossover in a direct-methanol fuel cell / W.C. Choi, J.D. Kim, F.I. Woo // *Journal Power Sources*. – 2001. – V. 96. – P. 411-414.
69. Costamagna, P. Nafion 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100°C / P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly, S. Srinivasan // *Electrochimica Acta*. – 2002. – V. 47. – P. 1023–1033.
70. Cui, S. A molecular dynamics study of a Nafion polyelectrolyte membrane and the aqueous phase structure for proton transport / S. Cui, J. Liu, M.E. Selvan, D.J. Keffer, B.J. Edwards, W.V. Steele // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – № 9. – P. 2208-2218.
71. Devanathan, R. Atomistic simulation of Nafion membrane. 1: Effect of hydration on membrane nanostructure / R. Devanathan, A. Venkatnathan, M. Dupuis // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – № 28. – P. 8069-8079.
72. Devanathan, R. Atomistic simulation of Nafion membrane. 2: Dynamics of water molecules and hydronium ions / R. Devanathan, A. Venkatnathan, M.

- Dupuis // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2007. – V. 111. – № 45. – P. 13006-13013.
- 73.Devrim, Y. Enhancement of PEM fuel cell performance at higher temperatures and lower humidities by high performance membrane electrode assembly based on Nafion/zeolite membrane / Y. Devrim, A. Albostan // *International Journal Hydrogen Energy.* – 2015. – V. 40. – P. 15328–15335.
- 74.Divisek, J. A study of capillary porous structure and sorption properties of Nafion proton-exchange membranes swollen in water / J. Divisek, M. Eikerling, V. Mazin, H. Schmitz, U. Stimming, Y.M. Volfkovich // *Journal of the Electrochemical Society.* – 1998. – V. 145. – № 8. – P. 2677–2683.
- 75.Duan, Q. Transport of liquid water through Nafion membranes / Q. Duan, H. Wang, J. Benziger // *Journal of Membrane Science.* – 2012. – V. 392– 393. – P. 88– 94.
- 76.Eikerling, M. Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes: a random network model / M. Eikerling, A.A. Kornyshev, U. Stimming // *Journal of Physical Chemistry B.* – 1997. – V. 101. – № 50. – P. 10807–10820.
- 77.Eikerling, M. Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management in polymer electrolyte proton-conducting membranes / M. Eikerling, Y.I. Kharkats, A.A. Kornyshev, Y.M. Volfkovich // *Journal of the Electrochemical Society.* – 1998. – V. 145. – P. 2684–2699.
- 78.Eikerling, M.H. Poro-electroelastic theory of water sorption and swelling in polymer electrolyte membranes / M.H. Eikerling, P. Berg // *Soft Matter.* – 2011. – V. 7. – P. 5976–5990.
- 79.Eikerling, M.H., Malek, K. Physical modeling of materials for PEFCs: A balancing act of water and complex morphologies / In: D.P. Willkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus, X. Li, editors. // *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance.* CRC Press; Florida, FL, USA: - 2009. – P. 343–426.

80. Elliot, J.A. Atomistic simulation and molecular dynamics of model systems for perfluorinated ionomer membranes / J.A. Elliot, S. Hanna, A.M.S. Elliot, G.E. Cooley // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 1999. – V. 1. – P. 4855-4863.
81. Ennari, J. Modelling a polyelectrolyte system in water to estimate the ion-conductivity / J. Ennari, M. Elomaa, F. Sundholm // *Polymer*. – 1999. – V. 40. – № 18. – P. 5035-5041.
82. Filippov, A. Characterization of perfluorinated cation-exchange membranes MF-4SC surface modified with halloysite nanotubes / A. Filippov, D. Afonin, N. Kononenko, S. Shkirskaya // *Application of Mathematics in Technical and Natural Sciences: 7th International Conference for Promoting the Application of Mathematics in Technical and Natural Sciences - AMiTaNS'15*", AIP Conf. Proc. – 2015. – V.1684. – P.030004-1–030004-9.
83. Filippov, A.N. Theoretical and Experimental Investigation of Interdiffusion in MF-4SC Sulfonated Cation-Exchange Membranes / A.N. Filippov, E.Yu. Safronova, A.B. Yaroslavtsev // *Petroleum Chemistry*. – 2015. V. 55, №. 5. – P. 406–410.
84. Fix, D. Application of inhibitor-loaded halloysite nanotubes in active anti-corrosive coatings / D. Fix, D.V. Andreeva, Y.M. Lvov, D.G. Shchukin, H Mohrad // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – V. 19. – P. 1720-1727.
85. Futerko, P.M. Two-dimensional finite-element method study of the resistance of membranes in polymer electrolyte fuel cells / P.M. Futerko, I.M. Hsing // *Electrochimica Acta*. – 2000. – V.45. – № 11. – P. 1741-1751.
86. Groot, R.D. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation / R.D. Groot, P.B. Warren // *Journal of Chemical Physics*. – 1997. – V. 107. – № 11. – P. 4423-4435.

87. Groot, R.D. Electrostatic interactions in dissipative particle dynamics-simulation of polyelectrolytes and anionic surfactants / Groot, R.D. // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 118. – № 24. – P. 11265-11277.
88. Hayashi, H. Lattice-Boltzmann simulations of flow through Nafion polymer membranes / H. Hayashi, S. Yamamoto, S. Hyodo // *International Journal of Modern Physics B*. – 2003. – V. 17. – P. 135-138.
89. Heitner-Wirguin, C. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications / C. Heitner-Wirguin // *Journal of Membrane Science*. – 1996. – V. 120. – P. 1-33.
90. Hertwig, K. Mathematical modelling and simulation of polymer electrolyte membrane fuel cells. Part I: Model structures and solving an isothermal one-cell model / K. Hertwig, L. Martens, R. Karwoth // *Fuel Cells*. – 2002. – V. 2. – P. 61-77.
91. Hsing, I.M. Two-dimensional simulation of water transport in polymer electrolyte fuel cells / I.M. Hsing, P.M. Futerko // *Chemical Engineering Science*. – 2000. – V. 55. – № 19. – P. 4209-4218.
92. Hsu, W.Y. Elastic theory for ionic clustering in perfluorinated ionomers / W.Y. Hsu, T.D. Gierke // *Macromolecules*. – 1982. – V. 15. – P. 101-105.
93. Hsu, W.Y. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes / W.Y. Hsu, T.D. Gierke // *Journal of Membrane Science*. – 1983. V. 13. – № 3. – P. 307-326.
94. Itoh, T. Anhydrous proton-conducting electrolyte membranes based on hyperbranched polymer with phosphonic acid groups for high-temperature fuel cells / T. Itoh, K. Hirai, M. Tamura, T. Uno, M. Kubo, Y. Aihara // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 178. – P. 627–633.
95. Itoh, T. Proton-conducting electrolyte membranes based on hyperbranched polymer with a sulfonic acid group for high-temperature fuel cells / T. Itoh, T.

- Sakakibara, Y. Takagi, M. Tamura, T. Uno, M. Kubo, Y. Aihara // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55. – P. 1419-1424.
96. Jafari, M. Optimization of synthesis conditions for preparation of ceramic (A-type zeolite) membranes in dehydration of ethylene glycol / M. Jafari, A. Nouri, S.F. Mousavi, T. Mohammadi, M. Kazemimoghadam // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – № 6. – P. 6971– 6979.
97. Jalani, N.H. Synthesis and characterization of Nafion-MO₂ (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells / N.H. Jalani, K. Dunn, R. Datta // *Electrochimica acta*. – 2005. – V. 51. – P. 553-560.
98. Janssen, G.J.M. A phenomenological model of water transport in a proton exchange membrane fuel cell / G.J.M. Janssen // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2001. – V. 148. – № 12. – P. 1313-1323.
99. Kannan, A.G. In situ modification of Nafion membranes with phospho-silicate for improved water retention and proton conduction / A.G. Kannan, N.R. Choudhury, N.K. Dutta. // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – V. 333. – P.50-58.
100. Ke, C.-C. Investigation on sulfuric acid sulfonation of in-situ sol-gel derived Nafion/SiO₂ composite membrane / C.-C. Ke, X.-J. Li., Q. Shen, S.-G. Qu, Z.-G. Shao, B.-L. Yi. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 3606-3613.
101. Kedem, O.A. Simple procedure for estimating ion coupling from conventional transport coefficients / O.A. Kedem, M. Perry // *Journal of Membrane Science*. – 1983. – P. 249-262.
102. Khalatur, P.G. Structural organization of water-containing Nafion: the integral equation theory / P.G. Khalatur, S.K. Talitskikh, A.R. Khokhlov // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2002. – V. 11. № 5. – P. 666-586.
103. Kononenko, N.A. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry / N.A. Kononenko, M.A. Fomenko,

- Y.M. Volfkovich. // *Advanced in Colloid and Interface Science*. – 2015. – V. 222. – P. 425-435.
104. Kreuer, K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells / K.D. Kreuer // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – V. 185. – P. 29–39.
105. Kuznetsova, E.V. Transport properties of hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated ion-exchange membranes and nanosized ceria / E.V. Kuznetsova, E. Y. Safronova, V.K. Ivanov, G.Y. Yurkov, A.G. Mikheev, D.V. Golubenko, A.B. Yaroslavtsev // *Nanotechnologies in Russia*. – 2013. – V. 8. – № 7–8. – P. 461–465.
106. Lakshminarayanaia, N. Transport phenomena in membranes / N. Lakshminarayanaiah // N.-Y., London: Academic Press, 1969. – 517 p.
107. Lakshminarayanaiah, N. Permeation of water through cation exchange membranes / N. Lakshminarayanaiah // *Biophysical Journal*. – 1967. – V.7. – P. 511-526.
108. Larchet, C. Approximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes / C. Larchet, B. Auclair, V. Nikonenko // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49. – P. 1711-1717.
109. Lee, J. Phosphoric acid-functionalized mesoporous silica/Nafion composite membrane for high temperature PEMFCs / J. Lee, Yi Cheol-Woo, K. Kim // *Bulletion of the Korean Chemical Society*. – 2012. – V. 33. – P. 1397-1400.
110. Li, X. Functionalized zeolite A– Nafion composite membranes for direct methanol fuel cells / X. Li, E.P.L. Roberts, S.M. Holmes, V. Zholobenko // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – P. 1248–1255.
111. Lvov, Y. Green and functional polymer - clay nanotube composites with sustained release of chemical agents / Y. Lvov, E. Abdullayev // *Bio-inorganic hybrid nanomaterials*. – 2013. – № 5. – P. 97.

112. Lvov, Y.M. Halloysite nanotubules, a novel substrate for the controlled delivery of bioactive molecules / Y.M. Lvov, R.R. Price // *Bio-inorganic hybrid nanomaterials*. – 2008. – № 14. – P. 454-480.
113. Mahreni, A. Nafion/silicon oxide/phosphotungstic acid nanocomposite membrane with enhanced proton conductivity / A. Mahreni, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, W.R.W. Daud, S.E. Iyuke // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – V. 327. – P. 32-40.
114. Majsztrik, P. Water permeation through Nafion membranes: the role of water activity / P. Majsztrik, A. Bocarsly, J. Benziger // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – V. 112. – № 51. – P. 16280–16289.
115. Manea, C. Characterization of polymer blends of polyethersulfone/sulfonated polysulfone and polyethersulfone/sulfonated polyetheretherketone for direct methanol fuel cell applications / C. Manea, M. Mulder // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – V. 206. – № 1. – P. 443-453.
116. Meares, P. The fluxes of sodium and chloride ions across a cation-exchange resin membrane. III. The application of irreversible thermodynamics / P. Meares // *Transactions of the Faraday Society*. – 1959. – V. 55. – P. 1970-1974.
117. Mohd Norddin, M.N.A. The effect of blending sulfonated poly(ether ether ketone) with various charged surface modifying macromolecules on proton exchange membrane performance / M.N.A. Mohd Norddin, A.F. Ismail, D. Rana, T. Matsuura, S. Tabe // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – V. 328. – P. 148–155.
118. Murgia, G. Electrochemistry and mass transport in polymer electrolyte membrane fuel cells: I. Model / G. Murgia, L. Pisani, M. Valentini, B. D’Aguanno // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2002. – V. 149. – № 1. – P. 31-38.

119. Narebska, A. Ions and water transport across charged Nafion membranes. Irreversible thermodynamics approach / A. Narebska, S. Koter, W. Kujawski // *Desalination*. – 1984. – V. 51. – № 1. – P. 3-17.
120. Newman, J. S. *Electrochemical Systems* / J. S. Newman. – Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991.
121. Novikova, S.A. Influence of incorporated nanoparticles on MF-4SC membrane ion conductivity / S.A. Novikova, E.Y. Safronova, A.A. Lysova, A.B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Communications*. – 2010. – V. 20. – P. 156–157.
122. Oda, Y. On the electroosmotic water transport through cation-exchange resin membranes / Y. Oda, T. Yawataya // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1955. – V. 28. – № 4. – P. 263-269.
123. Park, K.T. ZrO₂-SiO₂/Nafion composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells operation at high temperature and low humidity / K.T. Park, U.H. Jung, D.W. Choi, K. Chun, H.M. Lee, S.H. Kim // *Journal Power Sources*. – 2008. – V. 177. – P. 247-253.
124. Paterson, R. Comparison of the transport properties of normal and expanded forms of a cation-exchange membrane by use of an irreversible thermodynamic approach. Part 1. Membranes in the sodium form in 0.1 M sodium chloride / R. Paterson, C. Gardner // *Journal of the Chemical Society (A)*. – 1971. – P. 2254-2261.
125. Porozhnyy, M. Mathematical modeling of transport properties of proton-exchange membranes containing immobilized nanoparticles / M. Porozhnyy, P. Huguet, M. Cretin, E. Safronova, V. Nikonenko // *International journal of hydrogen energy*. – 2016. – V. 41. – P. 15605 – 15614.
126. Prapainainar, C. Surface modification of mordenite in Nafion composite membrane for direct ethanol fuel cell and its characterizations: Effect of types of silane coupling agent / C. Prapainainar, S. Kanjanapaisit, P.

- Kongkachuichay, S.M. Holmese, P. Prapainainar // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2016. – V. 4. – P. 2637–2646.
127. Prikhno, I.A. Synthesis and study of hybrid materials based on Nafion membranes, hydrated silica, phosphotungstic acid, and its acid salts / I.A. Prikhno, E.Y. Safronova, A.B. Yaroslavtsev, W. Wu // *Petroleum Chemistry*. – 2014. – V. 54. – № 7. – P. 556–561.
128. Reinholdt, M.X. Silicalite-1/SPEEK composite membranes: influence of the zeolite particles loading or size on proton conductivity and water uptake / M.X. Reinholdt, S. Kaliaguine, R. Che // *New Journal of Chemistry*. – 2011. – V. 35. – P. 2573–2583.
129. Rouquerol, J. Recommendations for the characterization of porous solids / J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger // *Pure and Applied Chemistry*. – 1994. – V. 66. – № 8. – P. 1739-1758.
130. Rowe, A. Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells / A. Rowe, X. Li // *Journal of Power Sources*. – 2001. – V. 102. – № 1-2. – P. 82-96.
131. Safronova, E.Y. Asymmetry of ion transport in hybrid MF-4SC membranes with a gradient distribution of hydrated zirconia / E.Y. Safronova, I.A. Prikhno, G. Pourcelly, A.B. Yaroslavtsev // *Petroleum Chemistry*. – 2013. – V. 53. – № 8. – P. 632–636.
132. Safronova, E.Y. Nafion-type membranes doped with silica nanoparticles with modified surface / E.Y. Safronova, A.B. Yaroslavtsev // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 221. – P. 6–10.
133. Safronova, E.Y. Nanocomposite membrane materials based on Nafion and cesium acid salt of phosphotungstic heteropolyacid / E.Y. Safronova, I.A. Prikhno, G.Y. Yurkov, A.B. Yaroslavtsev // *Chemical Engineering Transactions*. – 2015. – V. 43. – P. 679-684.

134. Safronova, E.Y. Relationship between properties of hybrid ion-exchange membranes and dopant nature / E.Y. Safronova, A.B. Yaroslavtsev / *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 251. – P. 23–27.
135. Safronova, E.Y. Theoretical and experimental investigation of diffusion permeability of hybrid MF-4SC membranes with silica nanoparticles / E.Y. Safronova, A.B. Yaroslavtsev, A.N. Filippov / *Journal of Membrane Science*. – 2014. – V. 471. – P. 110–117.
136. Safronova, E.Y. Synthesis of MF-4SC composite membranes exhibiting an anisotropic distribution of zirconia and ion transport asymmetry / E.Y. Safronova, A.B. Yaroslavtsev // *Petroleum Chemistry*. – 2015. – V. 55. – № 10. – P. 862–865.
137. Sata, T. Studies on cation-exchange membranes having between cations in electro dialysis / T. Sata, T. Sata, W. Yang // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – V. 206. – P. 31-60.
138. Schlogl, R. Zur theorie der anomalen osmose / R. Schlogl // *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*. – 1955. – V. 3. – P. 73-102.
139. Schwenger, B. Correlation of structural differences between Nafion/polyaniline and Nafion/polypyrrole composite membranes and observed transport properties / B. Schwenger, S. Kim, M. Vijayakumar, Z. Yang, J. Liu // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 372. – P. 11–19.
140. Shao, Z.G. Composite Nafion/polyvinyl alcohol membranes for direct methanol fuel cell / Z.G. Shao, X. Wang, I.M. Hsing // *Journal Membrane Science*. – 2002. – V. 210. – № 1. – P. 147-153.
141. Shao, Z.G. Preparation and characterization of hybrid Nafion-silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells / Z.G. Shao, P. Joghee, I.M. Hsing // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 229. – P. 43-51.

142. Shirakawa, H. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$ / H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1997. – P. 578-580.
143. Smit, M.A. A modified Nafion membrane with in situ polymerized polypyrrole for the direct methanol fuel cell / M.A. Smit, A.L. Ocampo, M.A. Espinosa-Medina, P.J. Sebastian // *Journal of Power Sources*. – 2003. – V. 124. – № 1. – P. 59-64.
144. Springer, T.E. Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells / T.E. Springer, M.S. Wilson, S. Gottesfeld // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1993. – V. 140. – № 12. – P. 3513-3526.
145. Staiti, P. Hybrid Nafion-silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells / P. Staiti, A.S. Arico, V. Baglio, F. Lufrano, E. Passalacqua, V. Antonucci // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145. – № 1. – P. 101-107.
146. Tazi, B. Effect of various heteropolyacids (HPAs) on the characteristics of Nafion- HPAS membranes and their H_2/O_2 polymer electrolyte fuel cell parameters / B. Tazi, O. Savadogo // *Journal of New Materials for Materials for Electrochemical Systems*. – 2001. – V.4. – P. 187-196.
147. Thampan, T. PEM fuel cell as a membrane reactor / T. Thampan, S. Malhotra, J. Zhang, R. Datta // *Catalysis Today*. – 2001. – V. 67. – № 1. – P. 15-32.
148. Urata, S. Molecular dynamics simulation of swollen membrane of perfluorinated ionomer / S. Urata, J. Irisawa, A. Takada, W. Shinoda, S. Tsuzuki, M. Mikami // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – № 9. – P. 4269-4278.
149. Vasi'eva, V.I. Mathematical and experimental modelling of electrodialysis with ion-exchange membranes / V.I. Vasi'eva, V.A.

- Shaposhnik, O.V. Grigorchuk // *Advances in Chemistry Research*. – 2007. – V. 2. – P. 39-90.
150. Venkatnathan, A. Atomistic simulations of hydrated Nafion and temperature effects on hydronium ion mobility / A. Venkatnathan, R. Devanathan, M. Dupuis // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – № 25. – P. 7234-7244.
151. Volfkovich, Y.M. The standard contact porosimetry / Y.M. Volfkovich, V.S. Bagotzky, V.E. Sosenkin, I.A. Blinov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – V. 187–188. – P. 349-365
152. Wang, Y. Nafion/SiO₂/m-BOT composite membranes for improved direct methanol fuel cell performance / Y. Wang, G. Han, Z. Tian, M. Wang, J. Li, X. Wang // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – P. 47129–47135.
153. Weber, A.Z. Transport in polymer-electrolyte membranes. III. Model Validation in a Simple Fuel-Cell Model / A.Z. Weber, J. Newman // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151. – № 2. – P. 326-339.
154. West, A.C. Influence of rib spacing in proton-exchange membrane electrode assemblies / A.C. West, T.F. Fuller // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1996. – V. 26. – № 6. – P. 557-565.
155. Xiang, Y. Phosphotungstic acid (HPW) molecules anchored in the bulk of Nafion as methanol-blocking membrane for direct methanol fuel cells / Y. Xiang, M. Yang, J. Zhang, F. Lan, S. Lu // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 368. – P. 241-245.
156. Xie G. Pumping effects in water movement accompanying cation transport across Nafion 117 membranes / G. Xie, T. Okada // *Electrochimica Acta*. – 1996. – V. 41. – № 9. – P. 1569-1571.
157. Xing, P. Synthesis and characterization of sulfonated poly (ether ether ketone) for proton exchange membranes / P. Xing, G.P. Robertson, M.D.

- Guiver, S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 229. – P. 95-106.
158. Yamamoto, S. A computer simulation study of the mesoscopic structure of the polyelectrolyte membrane Nafion / S. Yamamoto, S. Hyodo // *Polymer Journal*. – 2003. – V. 35. – P. 519-527.
159. Yaroslavtsev, A.B. Ion transfer in composite membranes based on MF-4SC incorporating nanoparticles of silica, zirconia, and polyaniline / A.B. Yaroslavtsev, I.A. Stenina, E.Y. Voropaeva, A.A. Ilyina // *Polymers Advanced technologies*. – 2009. – V. 20. – № 6. – P. 566-570.
160. Yi, J.S. An along-the-channel model for proton exchange membrane fuel cells / J.S. Yi, T.V. Nguyen // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – V. 145. – № 4. – P. 1149-1159.
161. Zou, J. Preparation and properties of proton conducting organic–inorganic hybrid membranes based on hyperbranched aliphatic polyester and phosphoric acid / J. Zou, Y. Zhao, W. Shi. // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 245. – № 1-2. – P. 35–40.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н., в.н.с. Дёминой О.А. и к.х.н., доценту Шкирской С.А. за помощь в обсуждении экспериментальных данных и постоянное внимание к работе.