

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»

На правах рукописи



Пономарь Мария Алексеевна

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ИОНООБМЕННЫХ
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ИХ
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Никоненко Виктор Васильевич

Краснодар – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Список обозначений и сокращений	4
Введение.....	8
1 Литературный обзор	16
1.1 Фторсодержащие ионообменные мембраны: ключевые производители, аналитические прогнозы, применение.....	16
1.2 Состав, структура и свойства перфторированных ионообменных мембран	20
1.3 Транспорт воды и ионов в ионообменных фторсодержащих полимерных мембранах	26
1.4 Теоретические модели связи «структура – свойства»	31
1.5 Перспективные направления развития фторсодержащих ионообменных мембран	34
1.5.1 Армированные перфторированные мембраны	34
1.5.2 Недостатки перфторированных сульфокислотных мембран и альтернативные материалы.....	41
2 Экспериментальная часть.....	47
2.1 Экспериментальные мембраны	47
2.1.1 Мембраны типа Aquivion® с короткими боковыми цепями.....	47
2.1.2 Мембраны на основе сополимера поливинилиденфторида и 3-сульфопропилакрилата	48
2.1.3 Мембрана на основе перфторсульфополимера с изотропной армирующей подложкой из поливинилиденфторида, полученной методом электропрядения.....	49
2.1.4 Мембраны, полученные методом заполнения пор перфторированным ионообменным полимером анизотропных трековых подложек из полиэтилентерефталата.....	50
2.2 Коммерческие мембраны	55
2.3 Растворы.....	57
2.4 Методы характеристики мембран	57

2.5 Микрогетерогенная модель.....	68
3 Сравнительный анализ свойств коммерческих мембран Nafion® и экспериментальных мембран типа Aquivion®	75
3.1 Физико-химические и структурные свойства	75
3.2 Транспортные свойства	80
3.3 Электрохимические свойства	88
4 Исследование влияния состава и структурной организации экспериментальных ионообменных мембран на основе привитых сополимеров ПВДФ на их физико-химические и транспортные свойства	96
4.1 Физико-химические и структурные свойства	96
4.2 Транспортные свойства	99
4.3 Электрохимические свойства	105
5 Исследование влияния армирования перфторированных сульфокислотных мембран на их транспортные характеристики	108
5.1 Физико-химические и структурные свойства порозаполненных экспериментальных мембран, полученных на основе трековых мембран в качестве анизотропных подложек	108
5.2 Транспортные свойства порозаполненных экспериментальных мембран	116
5.3 Электрохимические свойства порозаполненных экспериментальных мембран	125
5.4 Физико-химические и структурные особенности экспериментальной мембраны PF-ES с армирующей изотропной подложкой из ПВДФ, полученной методом электропрядения	127
5.5 Транспортные характеристики экспериментальной мембраны PF-ES	131
5.6 Электрохимические свойства экспериментальной мембраны PF-ES	133
Заключение	139
Список литературы	141

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Сокращения

АИБН – азобисизобутиронитрил;

АОМ – анионообменная мембрана;

ВАХ – вольтамперная характеристика;

ДМАА – диметилацетамид;

ДЭС – двойной электрический слой;

ИОМ – ионообменная мембрана;

ИПС – изопропиловый спирт;

КО – камера обессоливания;

КОМ – катионообменная мембрана;

КК – камера концентрирования;

МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние;

ПА – полиамид;

ПВДФ – поливинилиденфторид;

ПЗМ – порозаполненная мембрана;

ПО – полиолефин;

ПФГ – 1Н, 1Н, 2Н-перфтор-1-гексен;

ПФСР – перфторированный сульфополимер;

ПЭТФ – полиэтилентерефталат;

СПА – 3-сульфопропилакрилат;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ЭК – электродная камера;

ТМ – трековая мембрана;

LSC – перфторированные мембраны с длинными боковыми цепями;

SSC – перфторированные мембраны с короткими боковыми цепями.

Нижние индексы:

a – указывает, что данная величина относится к набухшему состоянию мембраны;

app – относится к кажущемуся значению величины;

av – среднее значение величины;

dry – указывает, что данная величина относится к сухому состоянию мембраны;

min – минимальное значение величины;

max – максимальное значение величины;

+ и *A* относятся к противоионам, соответственно.

Верхние индексы:

s и *g* указывают, что данная величина относится к фазе раствора или фазе геля в объеме мембраны;

exp – экспериментально определенное значение;

* указывает, что данная величина относится к мембране в целом;

Обозначения

Δ – соответствует изменению величины, следующей за данным знаком;

α – структурный параметр, отражающий взаимное расположение фаз геля и раствора;

β – эмпирическая константа, характеризующая наклон зависимости диффузионного потока от концентрации в билогарифмических координатах;

ε – поверхностная пористость мембран;

γ – доля объема пор мембраны;

$\gamma_{\pm}$ – среднеионный коэффициент активности;

κ – удельная электропроводность;

μ_i – электрохимический потенциал ионов сорта «*i*»;

λ – число гидратации мембраны;

ρ – плотность мембраны;

ρ_w – плотность воды;

ρ_a – плотность воздуха;
 φ – потенциал;
 ω – доля площади поверхности;
 Θ – угол смачивания поверхности;
 $a_{\pm}$ – среднеионная активность электролита;
 C – молярная концентрация раствора электролита;
 c_i – молярная концентрация ионов сорта « i »;
 c_{iso} – молярная концентрация электролита в точке изоэлектропроводности;
 d – толщина мембраны;
 d_p – диаметр пор;
 D – коэффициент диффузии электролита;
 D_i – коэффициент диффузии ионов сорта « i »;
 EC – энергозатраты;
 F – постоянная Фарадея;
 f_1 – объёмная доля гелевой фазы мембраны;
 f_2 – объёмная доля электронейтрального раствора в мембране;
 f_{2app} – кажущаяся объёмная доля электронейтрального раствора в мембране;
 g – фактор активности;
 h – расстояние между мембранами;
 I – сила тока;
 i – плотность тока;
 i_{lim}^{exp} – экспериментальная предельная плотность тока;
 i_{lim}^{Lev} – теоретическая предельная плотность тока, рассчитанная по уравнению Левека;
 j_i – плотность потока ионов сорта « i »;
 J_s – плотность диффузионного потока;
 J_w – плотность осмотического потока;
 K_D – константа равновесия Доннана;
 L – длина мембраны;
 L_i – феноменологические коэффициенты;

M – молярная масса;
 m – масса мембраны;
 m_{dry} – масса сухой мембраны в воздухе;
 m_w – масса набухшей мембраны в воде;
 N – поверхностная плотность пор;
 n – количество вещества;
 P – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости;
 P^* – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости;
 Q – обменная емкость;
 R_g – универсальная газовая постоянная;
 R – сопротивление мембраны;
 R_{m+s} – суммарное сопротивление мембраны и раствора электролита;
 R_s – сопротивление раствора электролита;
 S – площадь мембраны;
 T – температура;
 T_i – эффективное число переноса ионов сорта « i » в мембране;
 t – время эксперимента;
 t_i – число переноса ионов сорта « i » в растворе;
 t_i^* – число переноса ионов сорта « i » в мембране;
 t_{+app} – кажущееся число переноса противоионов;
 V – объем;
 v – линейная средняя скорость потока раствора;
 W, WU – влагосодержание;
 x – пространственная координата вдоль направления переноса.
 z_i – заряд ионов сорта « i ».

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Области применения ионообменных мембран (ИОМ) постоянно расширяются, а экономическая и экологическая эффективность процессов с их использованием возрастает. Согласно данным ряда аналитических компаний, прогнозируется устойчивый рост рынка ИОМ, обусловленный глобальными тенденциями внедрения новых экологических норм, перехода к зеленой энергетике и к развитию производств с замкнутыми технологическими циклами. Это создаёт долгосрочную потребность в технологиях водоочистки и преобразования энергии, в которых ИОМ являются критически важным компонентом. Важнейшим представителем фторсодержащих ИОМ являются перфторированные сульфокислотные мембраны Nafion[®], успешно применяемые во многих мембранных процессах. Их высокая проводимость и селективность, механическая прочность, а также химическая стойкость в агрессивных средах обусловили использование Nafion[®] в качестве эталона при разработке новых мембранных материалов. Вместе с тем стремление к совершенствованию, повышению эффективности и удешевлению ИОМ, а также опасения по поводу негативного экологического влияния процессов синтеза и утилизации перфторированных полимеров создают потребность в разработке новых менее дорогих мембран с лучшими свойствами и меньшими экологическими рисками. Это подтверждается как ростом числа научных публикаций, посвященных синтезу новых ИОМ, так и расширением и обновлением ассортимента ключевых производителей мембран. Успешное решение этой прикладной задачи сдерживается недостаточным пониманием фундаментальной связи между химическим составом, структурной организацией и транспортными свойствами ионообменных мембран.

Степень разработанности темы.

Фундаментальные работы T.D. Gierke, W.G. Grot, K.A. Mauritz, G. Gebel и K.D. Kreuer заложили основу представлений о микроструктуре мембран на

основе перфторированных сульфокислотных полимеров (ПФСП). Установлено, что их самоорганизация приводит к формированию наноразмерной системы кластеров и каналов, определяющей ион-проводящие свойства мембран, тогда как степень кристалличности полимера влияет на механические характеристики. В России значительный вклад в изучение транспортных и структурных свойств перфторированных ионообменных мембран внесли Н.П. Березина, А.Б. Ярославцев, Н.А. Кононенко, Е.Ю. Сафронова и другие исследователи.

Структура таких мембран существенно зависит от условий их получения и химического состава исходного полимера. В настоящее время коммерчески доступны материалы на основе ПФСП с различной длиной боковой цепи и эквивалентной массой. Отмечается, что ПФСП мембраны с короткой боковой цепью (например, Aquivion®) рассматриваются как перспективная альтернатива классическим мембранам Nafion®. Так, J. Li, K.D. Kreuer, А.Б. Ярославцев, С.М. Морозова и др. установили, что такие мембраны имеют более высокую проводимость, однако их система кластеров и каналов менее развита и упорядочена по сравнению с мембранами, содержащими длинные боковые цепи. При этом влияние условий изготовления мембран с короткими боковыми цепями на их свойства остается недостаточно изученным.

Для обеспечения более высокой эффективности электрохимических систем в последнее время разрабатываются все более тонкие гомогенные ПФСП мембраны. Однако по данным А. Kusoglu, А.З. Weber, М. Vinothkannan и других авторов уменьшение толщины мембран, наряду со снижением их стоимости и сопротивления, может приводить к снижению селективности и механической стабильности. Для преодоления этих ограничений, а также для уменьшения расхода дорогостоящих ПФСП разрабатываются специальные армированные композиты. М. Wessling, J. Saleem, U. Dalal, В. Wu и другие авторы подчеркивают, что при корректном подборе состава и структуры армирующего материала возможно получение тонких и прочных композитных мембран, не уступающих коммерческим образцам по проводимости и

селективности. Альтернативным подходом к созданию прочных тонких мембран является изготовление порозаполненных (pore-filling) мембран (ПЗМ), которые могут быть получены на основе трековых мембран (ТМ) с прямыми цилиндрическими порами. А.Б. Ярославцев, R. Gloukhovski и соавторы показали, что такие материалы характеризуются более низким сопротивлением по сравнению с традиционными ИОМ. Данный подход является перспективным путем получения новых эффективных мембран.

В связи с негативным воздействием ПФСП на окружающую среду, современные исследования многих ученых сосредоточены на снижении степени фторирования используемых полимеров. В качестве альтернативных вариантов рассматривается разработка ИОМ на основе сополимеров поливинилиденфторида (ПВДФ). Например, K. Li и Y. Gao отмечают, что такие мембраны дешевле, а их свойства легче варьировать при изготовлении. Переход к частично фторированным материалам может позволить сохранить химическую и механическую стабильность при одновременном снижении экологической нагрузки.

Целью работы является комплексное исследование физико-химических и транспортных свойств ряда экспериментальных и коммерческих ионообменных мембран на основе фторсодержащих полимеров для изучения связи «состав-структура-свойства».

Задачи исследования:

1. Провести сравнительный анализ структуры и свойств коммерческих мембран Nafion® и экспериментальных мембран типа Aquivion® для оценки влияния длины боковой цепи на физико-химические и транспортные характеристики перфторированных сульфокислотных ионообменных мембран;

2. Исследовать влияние состава и структурной организации экспериментальных ионообменных мембран на основе привитых сополимеров ПВДФ на их физико-химические и транспортные свойства;

3. Провести сравнительный анализ свойств экспериментальной мембраны с армирующими нитями из ПВДФ с коммерческими аналогами с целью установления влияния армирующей подложки на свойства перфторированных сульфокислотных ионообменных мембран;

4. Получить и исследовать композитные порозаполненные ионообменные мембраны на основе трековых подложек и перфторированного сульфокислотного полимера.

Научная новизна.

Впервые установлено, что для мембран типа Aquivion® в растворах NaCl характерно поведение, необычное с точки зрения известного компромисса «селективность – проводимость»: с ростом концентрации внешнего раствора (0.5–1.5 М) наблюдается одновременное увеличение удельной электропроводности мембраны и ее селективности в отношении переноса противоиона. Показано, что выявленный эффект может быть обусловлен отличающейся от Nafion® структурной перестройкой мембран типа Aquivion® в концентрированных растворах. Вследствие наличия более коротких боковых цепей снижение влагосодержания в мембранах Aquivion® может вызвать слияние соседних ионных кластеров. Этот эффект, сопровождаемый сужением межкластерных проводящих каналов, приводит к антибатному изменению эффективных коэффициентов диффузии противоиона и коиона в гелевой фазе мембраны.

Впервые показано, что мембраны на основе сополимера поливинилиденфторида и 3-сульфопропилакрилата формируют бипористую структуру, включающую макропоры, которые обеспечивают высокую ионную проводимость, и систему узких межкластерных каналов, определяющих селективность ионного транспорта. Установлено, что введение 1Н,1Н,2Н-перфтор-1-гексена в состав РМ-SPA-2 приводит к высокой степени сшивки и образованию закрытых пор, существенно ограничивающих ионный транспорт.

Установлено, что армирование перфторированных сульфокислотных мембран нановолокнами, полученными методом электропрядения, позволяет

получать тонкие композитные мембраны, сочетающие высокую механическую прочность с улучшенными транспортными характеристиками (сопротивление, селективность).

Впервые методом фильтрации под давлением получены порозаполненные ионообменные мембраны на основе трековых мембран с низким содержанием фторсодержащего полимера. Показано, что, несмотря на невысокую удельную электропроводность, обусловленную низкой пористостью подложки, такие мембраны характеризуются низким сопротивлением, высокой селективностью и высоким предельным током.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в развитии фундаментальных представлений о связи состава и структуры перфторированных сульфокислотных мембран с их транспортными свойствами.

Получены теоретические и экспериментальные результаты, доказывающие, что морфология мембран типа Aquivion® претерпевает изменения в концентрированных растворах электролита из-за снижения влагосодержания и сжатия матрицы мембраны, что является причиной отклонения поведения таких мембран от классического компромисса между селективностью и электропроводностью.

Разработана и апробирована эффективная методика получения тонких (менее 30 мкм) порозаполненных мембран на основе трековых подложек методом фильтрации под давлением, обеспечивающая заполнение пор полимером и формирование селективного слоя. Полученные мембраны демонстрируют низкое сопротивление и высокую селективность.

Продемонстрирована перспективность использования нановолоконных материалов из ПВДФ для создания армированных ионообменных мембран. Мембрана PF-ES, изготовленная на основе ПФСП с армирующими нитями, полученными методом электропрядения из ПВДФ, сочетает высокую механическую прочность (в 2.5 раза выше, чем у Nafion® NRE 211) с низким

электрическим сопротивлением (0.4 Ом см^2 в 0.5 М растворе NaCl), близким к сопротивлению мембраны $\text{Nafion}^{\text{®}}$ NRE 211 той же толщины, не содержащей армирующей ткани (0.3 Ом см^2). Установлено, что нановолоконная подложка обеспечивает высокую адгезию и отсутствие дефектных мезопор на границе фаз, что способствует сохранению высокой селективности ИОМ.

Показана эффективность мембраны PF-ES при электродиализной обработке растворов, содержащих многозарядные ионы Cr^{3+} . Установлено, что ее применение позволяет снизить энергозатраты на деминерализацию хромсодержащего раствора практически в 1.5 раза по сравнению с коммерческой армированной мембраной $\text{Nafion}^{\text{®}}$ N438.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методологической основой диссертационного исследования послужили современные теоретические представления о закономерностях переноса ионов в системах с ионообменными мембранами; научные результаты российских и зарубежных исследователей в области экспериментального исследования структурных, физико-химических, транспортных и электрохимических характеристик ионообменных мембран. В основе экспериментальной части диссертационного исследования лежат классические методы характеристики ионообменных мембран, а также подходы к их синтезу и модификации, разработанные в современных исследованиях в данной области.

Положения, выносимые на защиту:

1. Предполагаемая структурная перестройка мембран типа Aquivion[®], выражающаяся в сопряжённом увеличении размера ионных кластеров и сужении межкластерных каналов, объясняет одновременное увеличение удельной электропроводности и селективности в диапазоне концентраций NaCl $0.5\text{--}1.5 \text{ М}$.

2. Сополимеризация поливинилиденфторида с 3-сульфопропилакрилатом позволяет получить катионообменные мембраны с бипористой структурой. Открытые макропоры обеспечивают высокую ионную проводимость между отдельными макрофрагментами мембраны,

тогда как система узких наноканалов определяет селективность ионного переноса внутри этих фрагментов.

3. Армирование перфторированных сульфокислотных мембран нановолокнами, изготовленными методом электропрядения, приводит к получению тонких композитных мембран, сочетающих высокую механическую прочность с улучшенными транспортными характеристиками.

4. Заполнение пор трековых мембран, используемых в качестве подложек, дисперсией ПФСП методом фильтрации под давлением обеспечивает формирование ионообменных мембран с пониженным содержанием фторсодержащего полимера, низким сопротивлением и высокой селективностью.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных источников по теме диссертационного исследования; выполнении основной части экспериментальных работ по определению приводимых в диссертации физико-химических, транспортных и электрохимических свойств коммерческих и экспериментальных ионообменных мембран, а также в обработке, анализе и обобщении результатов. Разработка ионообменных мембран, полученных методом заполнения пор, проводилась совместно с канд. хим. наук В.В. Сарапуловой. Постановка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, формулирование выводов осуществлялись совместно с научным руководителем профессором, доктором химических наук В.В. Никоненко. Основные публикации по теме диссертации подготовлены в соавторстве.

Степень достоверности результатов проведённых исследований. Достоверность результатов, научных положений и выводов работы обеспечивается использованием современных экспериментальных методов и теоретических подходов. Полученные в работе результаты согласуются с независимыми литературными данными, опубликованными в рецензируемых научных изданиях.

Апробация работы.

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2024, 2025, 2026); Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023» (Москва, Россия, 2023); Конференция с международным участием «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, Россия, 2026).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ, 6 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы. Материал работы изложен на 164 страницах машинописного текста, включая 46 рисунков, 15 таблиц и список литературы из 231 наименования.

Плановый характер работы. Исследования по теме диссертации были поддержаны Российским научным фондом (проект № 23-79-01261) и Министерством науки и высшего образования РФ (проект № FZEN-2024-0002).

1 Литературный обзор

1.1 Фторсодержащие ионообменные мембраны: ключевые производители, аналитические прогнозы, применение

Известно, что в современном мире коммерческая значимость и экологическая эффективность основных областей применения ионообменных мембран (ИОМ) постоянно увеличиваются. По данным отчетов некоторых аналитических компаний (например, Mordor Intelligence, IDTechEx и Coherent Market Insights) прогнозируется рост продаж ионообменных мембран на уровне от 5.5 до 9.9 % в год. Уверенное развитие рынка ИОМ подкрепляется фундаментальными глобальными трендами, например, введением новых экологических норм, декарбонизацией, переходом к зеленой энергетике и к производствам с замкнутым циклом. Все это создаёт долгосрочную потребность в технологиях водоочистки и преобразования энергии, где ИОМ являются критически важным компонентом [1]. В таблице 1.1 приведены современные коммерчески доступные ИОМ мировых производителей.

Таблица 1.1 – Основные компании-производители современных ионообменных мембран

Производитель	Дата основания	Логотип	Продукция
The Chemours Company (ранее Dupont de Nemours), США	2015 1802 (Dupont de Nemours)		Nafion® серий NR 211, 212, 117, N438 и др.
AGC Inc., Япония	1907		Серии SELEMION™, SUNSEP™, FLEMION™ и др.
Fujifilm Holdings Corporation, Япония	1934		Fujifilm AEM и Fujifilm CEM серий от Type I до Type XII
Щекиноазот, Россия	1955		МА-40, МА-41, МА-41П, МК-40 и др.
Membranes International	1983		CMI-7000, AMI-7001 и др.
MEGA, Чехия	1985		Ralex CMH-PES, Ralex AMH-PES и др.

Продолжение таблицы 1.1

Производитель	Дата основания	Логотип	Продукция
Пластполимер, Россия	1993		МФ-4СК
Astom, Япония	1995		Neosepta AMX, ASE, CMX, CSE и др.
Hefei Chemjoy Polymer Material, Китай	-		От CJMA-2 до CJMA-X От CJMC-2 до CJMC-X
3M Company, США	1902		Серия Dyneon™
Hangzhou Lanran Technology (LANRAN), Китай	2009		CAM, CIM, AAM, ABM, AIM, CLE, CFC-1, ASC, ACH-1, NS-200 и др.
Syensqo (ранее Solvay), Бельгия	1863		Серия Aquivion®
Asahi Kasei, Япония	1931		Серия Aciplex™
Dongyue Group, Китай	1987		DF2809, DF2808, DF2807 и др.

Экономические оценки объема продаж ИОМ разнятся, так как аналитические агентства используют различные методики сбора данных. Тем не менее отмечается, что лидером по объему продаж является компания The Chemours Company (ответвление фирмы DuPont) [2–4]. Она производит наиболее известные перфторированные сульфополимерные (ПФСП) мембраны под торговой маркой Nafion® [5]. Согласно имеющимся оценкам [2,6], около 90 % мирового рынка ПФСП мембран приходится на долю трех производителей: The Chemours Company (Nafion®), Syensqo (Aquivion®) и Asahi Kasei (Aciplex™). Другими значимыми участниками являются AGC Inc. (FORBLUE™), LANRAN (NS-200) и 3M (Dyneon™).

Отличительные особенности состава и структуры ПФСП мембран обеспечивают высокую химическую и механическую стабильность, а также исключительные транспортные свойства [7–9]. Это сочетание характеристик предопределило их коммерческий успех.

История применения Nafion® началась в 1960-х годах в качестве твердых полимерных электролитов (сепараторов) для топливных элементов космических кораблей в рамках исследовательских программ DuPont,

выполнявшихся по заказу NASA [10]. Вскоре, в середине 1970-х годов, были запущены первые промышленные установки хлор-щелочного электролиза с использованием мембран Nafion[®], что позволило значительно повысить экологичность производства и его энергоэффективность [10].

Самой быстрорастущей сферой применения ПФСП мембран в настоящее время является энергетика. Эти мембраны выступают в качестве ключевого компонента топливных элементов [11,12] и электролизеров воды для производства «зеленого» водорода [13]. Помимо генерации энергии, ПФСП мембраны находят применение в системах хранения в качестве разделителей в проточных редокс-батареях [14,15]. Значительную роль данные материалы играют в технологиях водоподготовки и в природоохранных технологиях – для очистки сточных вод от опасных загрязнителей, включая ионы тяжелых металлов [16–18], а также для извлечения и концентрирования ценных компонентов из многокомпонентных растворов [19,20]. Тем не менее, традиционной и хорошо зарекомендовавшей себя областью остается химическая промышленность. Мембраны Nafion[®] стали отраслевым стандартом для мембранного электролиза при производстве хлора и каустической соды, а также в процессах синтеза озона [10]. Отдельного внимания заслуживает использование в аналитическом приборостроении и медицине. В потенциометрических сенсорах Nafion[®] и его композиты используют для определения ионов, аминокислот и лекарственных веществ. В частности, в работах А.В. Паршиной, А.Б. Ярославцева и соавторов исследованы мембраны Nafion[®], модифицированные ZrO₂, SiO₂, углеродными нанотрубками и проводящими полимерами, которые могут применяться для определения аминокислот, лидокаина и других биологически значимых соединений [21,22]. Благодаря биосовместимости и способности блокировать мешающие вещества, Nafion[®] применяется в сенсорах – например, в глюкометрах, где он служит защитным покрытием электрода [23–25]. В настоящее время Nafion[®] выступает в роли эталона: с показателями его производительности сравнивают свойства всех ионообменных мембран [9,26].

В России коммерческим аналогом Nafion® являются мембраны МФ-4СК, производимые компанией Пластполимер. МФ-4СК несколько уступают зарубежным аналогам по проводимости, однако кондиционирование позволяет существенно улучшить их свойства [27].

Мембраны Aquivion®, Dyneon™ и некоторые другие серии ИОМ позиционируются производителями как альтернативные классическому поколению материалы с короткими боковыми цепями (short side chain, SSC). Предполагается [28–30], что химическая структура SSC мембран обуславливает их более высокую термическую стабильность и проводимость по сравнению с классическими ПФСП мембранами с длинными боковыми цепями (long side chain, LSC), например, мембранами Nafion®. Важно отметить, что российскими учеными под руководством С.М. Морозовой (Московский физико-технический институт) в сотрудничестве с компанией «ИнЭнерджи» (Россия) разработана методика получения отечественных SSC ПФСП мембран типа Aquivion®, характеристики которых не уступают коммерческому Nafion® [31,32]. Обсуждение различий LSC и SSC мембран представлено в разделе 1.2.

Таким образом, рынок фторсодержащих ионообменных мембран демонстрирует устойчивую динамику роста, обусловленную актуальной экологической и экономической повесткой. Ключевые производители ПФСП мембран задают технологические стандарты, с которыми стремятся сравниться разработчики как коммерческих аналогов, так и лабораторных экспериментальных материалов. Спектр применения таких полимеров неуклонно расширяется. При этом стоимость продукции, поддерживаемая отсутствием полноценных альтернатив, сопоставимых по комплексу характеристик, остается высокой: цена мембраны Nafion® 117 достигала 4700 долл. США за м² [33]. Сложившаяся ситуация стимулирует активные исследования (рисунок 1.1), направленные на создание новых ИОМ, нередко с заданными для конкретной системы свойствами, а также поиск компромисса между высокими транспортными характеристиками, механической

прочностью мембран и их стоимостью. В свою очередь, это проявляется и в регулярном обновлении и расширении продуктовых линеек ведущих производителей.

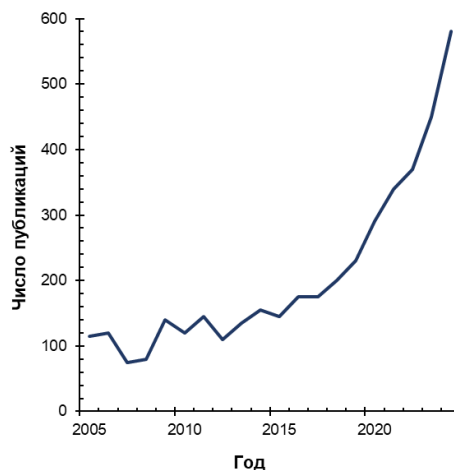


Рисунок 1.1 – Количество публикуемых научных статей в базе данных Scopus в тематике разработки новых ионообменных мембран в зависимости от времени

В этой связи особую актуальность приобретают фундаментальные исследования, направленные на установление корреляции между способом получения, составом, структурными характеристиками мембран и их транспортными свойствами.

1.2 Состав, структура и свойства перфторированных ионообменных мембран

Перфторированные сульфополимерные мембраны, как типа Nafion® (с длинными боковыми цепями), так и Aquivion® (с короткими боковыми цепями), синтезированы на основе аналогичных ключевых материалов. Основная цепь данных полимеров идентична и построена из звеньев тетрафторэтилена [7]. Для создания боковой цепи в синтезе используется перфторированный виниловый эфир с фторсульфонильной группой, который в случае короткоцепных аналогов имеет более простую структуру, лишенную

дополнительных эфирных звеньев и боковых $-\text{CF}_3$ -групп [7]. Далее из ПФСП методом экструзии или полива получают мембраны различной толщины [10]. Химическая структура LSC и SSC полимеров представлена на рисунке 1.2.

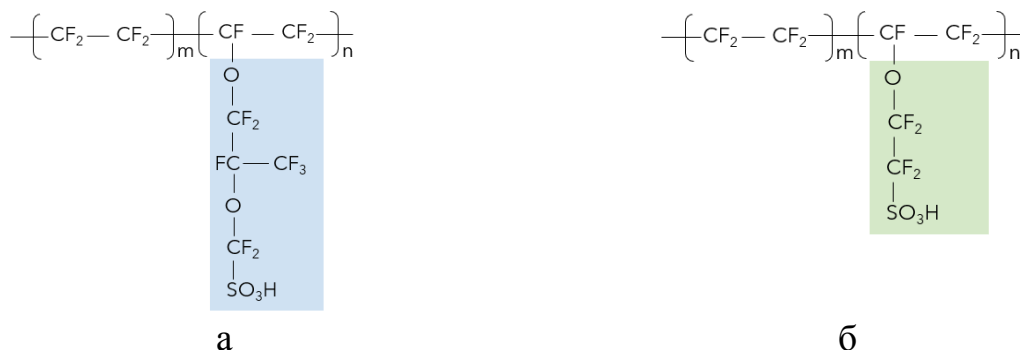


Рисунок 1.2 – Химическая структура перфторсульфополимера с длинными боковыми цепями (а) и короткими боковыми цепями (б)

Фторуглеродная матрица данных мембран определяет их высокую химическую, термическую и механическую стабильность [34]. Связь углерод - фтор обладает значительной полярностью и высоким дипольным моментом из-за неравного разделения электронной плотности [35,36]. Энергия связи $\text{H}_3\text{C}-\text{F}$ достигает 115 ккал/моль, что, например, на 30 % выше, чем энергия связи углерод – углерод [37]. Эта связь является одной из самых прочных одинарных связей в органической химии; она становится еще прочнее и короче по мере присоединения дополнительных атомов фтора к тому же атому углерода [35,36]. Вследствие этого фторорганические соединения, и особенно перфторированные материалы, часто называют «вечными химикатами», которые сложно разрушить [34]. Они проникают в почву и биоаккумулируются в живых организмах, в том числе в организме человека [38]. Небольшие количества этих веществ обнаруживаются в дожде, питьевой воде, сточных водах и даже в крови человека [38]. В связи с этим возросла обеспокоенность по поводу влияния данных веществ на здоровье людей и экологическое состояние природы, а использование перфторалкильных веществ теперь регулируется на международном уровне [34].

Боковая цепь ПФСП содержит сульфогруппу ($-\text{SO}_3^-$), которая придает этим материалам ионообменные свойства: функциональные группы обеспечивают преимущественный перенос положительно заряженных ионов через поры мембраны и являются причиной исключения из ее объема отрицательно заряженных ионов [7]. Количество функциональных групп (обменная емкость, эквивалентный вес) является одним из важнейших параметров, определяющих свойства полимера [7]. Следствием структурного отличия LSC и SSC мембран является более высокое значение обменной емкости последних, поскольку на одну $-\text{SO}_3^-$ группу приходится меньшая молекулярная масса боковой цепи. Перфторированная матрица основной цепи обеспечивает повышенную кислотность функциональных групп [39], которые, в свою очередь, обладают высокой энергией гидратации и поглощают воду из атмосферы и водных растворов, приводя к набуханию полимера.

Структура полимеров формируется путём самоорганизации в процессе полимеризации. Хотя этот процесс трудно контролировать, он критически важен для регулирования свойств ионообменной мембраны [40,41]. В основе этого процесса лежит явление микрофазового разделения, вызванное несовместимостью гидрофобного и гидрофильного компонентов [7,42]. В результате формируется сеть протонопроводящих каналов в гидрофобной полимерной матрице. Наличие фиксированных групп, сегментальная подвижность боковых цепей и их размер влияют на кристаллизацию полимера, формирование кластеров и каналов в структуре мембраны [43,44].

Существует множество морфологических моделей, описывающих структурные особенности ПФСП мембран. К наиболее известным относятся кластерно-канальная модель Гирке [45,46], структура ядро-оболочка Фуджимуры [47], ламеллярная модель Литта [48], модель Кройера [49], модель Хаболда [50] и стержневидная модель Рубатата [51]. Их основные особенности и противоречия подробно описаны в фундаментальной работе К.А. Mauritz и R.B. Moore [7]. В основе каждой из этих моделей лежит представление, что ионообменные группы определенным образом агрегируются в гидрофобной

фазе матрицы мембраны, образуя структуру, способную к переносу ионов и обеспечивающую набухание мембраны под действием полярных растворителей [7]. Тем не менее описываемая геометрия каналов и распределение ионных кластеров существенно различаются. Наиболее известным и общепринятым среди перечисленных представлений является модель Гирке, используемая для объяснения широкого спектра свойств мембран Nafion® [7].

Гирке и соавторы [45,46] предположили, что наличие сульфогрупп в цепи ПФСП приводит к организации упорядоченной сети сферических кластеров, инвертированных мицелл, соединенных между собой порами или каналами (рисунок 1.3) [7]. Гидратация ионов и гидрофильных участков полимерной матрицы приводит к изменению структуры мембраны, вызывает ее набухание и рост диаметра кластеров. Гидрофобный фторуглеродный каркас, в свою очередь, формирует жесткую матрицу, ограничивающую степень набухания мембраны. Согласно данной модели, основанной на результатах метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), средний диаметр кластера в набухом состоянии составляет 3-5 нм, а диаметр межкластерных каналов – порядка 1 нм [7]. Методом контактной эталонной порометрии [52–54] также был определен средний диаметр пор в мембранах Nafion® порядка 3-5 нм.

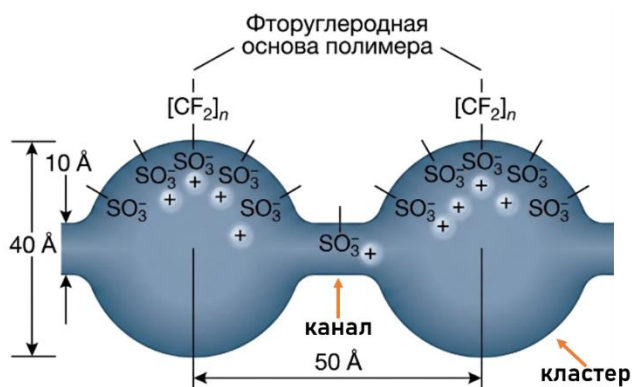


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение кластеров и каналов, соответствующее модели Гирке и соавт. [45,46]

Модель Гирке идеализирует структуру мембраны, предполагая строго периодическое расположение сферических кластеров и цилиндрических каналов, соединенных в перколяционную структуру, тогда как реальные мембраны характеризуются разбросом их размеров и наличием дефектов упаковки, а форма каналов более сложная и зависит от степени гидратации [55]. Тем не менее стоит отметить, что современные исследования [55,56] подтверждают общие положения модели относительно структурной организации мембран типа Nafion®. Модель Гирке остается полезной для описания транспортных свойств и часто используется для интерпретации новых экспериментальных данных.

Изменение химического состава полимера приводит к изменению формируемой наноструктуры. Считается, что укорачивание боковой цепи в SSC мембранах (рисунок 1.2б) приводит к снижению мобильности сульфогрупп, изменению морфологии пор и каналов, а следовательно, и изменению транспортных характеристик по сравнению с LSC. Исследования K.D. Kreuer и T. Li и соавторов [28,29] показали, что иономеры с короткими боковыми цепями обладают большей кристалличностью и стабильностью при повышенных температурах и демонстрируют более высокую эффективность в топливных элементах по сравнению с мембранами Nafion®. Economou N. и соавторы [57] показали, что мембраны с короткими боковыми цепями лучше удерживают воду, что может быть причиной их более стабильного поведения при увеличении рабочей температуры. Отмеченное повышение кристалличности подтверждается увеличением модуля Юнга [58]. Кроме того, L. Ghassemzadeh и соавторы исследовали ПФСП мембраны в тесте Фентона и показали, что SSC мембраны менее подвержены химической деградации [59], что связано с отсутствием некоторых химически уязвимых фрагментов боковой цепи [60]. Е.Ю. Сафронова и соавторы на примере мембран Aquivion® с различным эквивалентным весом показали, что укорачивание боковой цепи действительно приводит к повышению степени кристалличности, однако

решающее значение имеет компромисс между эквивалентным весом, влагосодержанием и морфологией ионных каналов [61].

Способ изготовления оказывает значительное влияние на процесс самоорганизации полимера. Множество исследований подтверждает, что технология получения, например, экструзия или полив, включая условия (выбор растворителя, температуру и влажность процесса), влияет на кинетику формирования непрерывной полимерной цепи, степень кристаллизации и размер кластеров и каналов [7]. При отжиге ПФСП мембран отмечается увеличение степени кристалличности и механической прочности с увеличением температуры или времени [62–64]. Отжиг изменяет размеры и распределение гидрофильных каналов, определяющие транспорт воды и протонов [65]. Кроме того, не менее важна стадия предподготовки мембран (предварительного кондиционирования) перед исследованиями [27,66]. Несмотря на большое число исследований, влияние технологии формирования мембран на пространственную организацию гидрофильных каналов изучено слабо.

Таким образом, баланс между гибкими фторуглеродными аморфными фазами, жесткими кристаллитными доменами и ионными фазами, контролируемый составом полимера, эквивалентным весом и способом изготовления, определяет химическую и механическую стабильность и транспортные свойства ПФСП [67]. Связи в системе «состав – способ изготовления – структура – свойства» обобщены в схеме (рисунок 1.4), которая наглядно показывает многопараметрическую природу формирования итоговых характеристик мембраны.



Рисунок 1.4 – Связь «способ изготовления – состав – структура – свойства» перфторированных ионообменных мембран. На основе схемы Kusoglu A. и соавт. [9]

Следует отметить, что большинство работ, посвященных исследованию связи «структура – свойства» ПФСП мембран, выполнено для мембран с длинными боковыми цепями. В то же время влияние условий формирования мембран с короткими боковыми цепями на их структурные особенности и транспортные характеристики изучено недостаточно. Морфология кристаллических и ионных доменов в ПФСП остается предметом активных исследований.

1.3 Транспорт воды и ионов в ионообменных фторсодержащих полимерных мембранах

Эффективность работы ионообменных мембран в таких процессах, как электродиализ, топливные элементы и проточные редокс-батареи, определяется двумя взаимосвязанными процессами – переносом ионов и молекул воды. Ключевым параметром, определяющим транспортные свойства ИОМ, является их влагосодержание, которое характеризуется числом гидратации λ (моль H_2O /моль SO_3^-) [7]. Набухание мембраны представляет собой баланс между (1) энергией сольватации фиксированных групп и разницей химических потенциалов, побуждающих внешние молекулы воды

присоединяться к гидрофильным ионным группам мембраны, и (2) упругой деформацией гидрофобной полимерной матрицы, противодействующей набуханию [9,68]. В результате вода, заключенная в гидрофильных кластерах, вместе с сульфокислотными группами образует непрерывную фазу, обеспечивающую транспорт ионов [41].

Величина λ зависит от эквивалентного веса полимера [69–71], температуры и длительности сушки [28,70,72], предподготовки мембраны [27], а также природы противоиона [7,68]. Для перфторированных сульфокислотных мембран, например, таких как Nafion[®], значение λ может варьироваться и достигать 18-20 в полностью гидратированном состоянии [9,42]. При $\lambda < 4$ в объеме мембраны формируются изолированные водные кластеры [7,9]. При увеличении числа гидратации ($\lambda > 4$) происходит рост и коалесценция кластеров, что приводит к формированию перколяционной сети гидрофильных каналов и сопровождается резким ростом ионной проводимости. Формирование структуры с чрезмерным значением λ приводит к снижению механической прочности мембраны.

Структура воды в ИОМ неоднородна (рисунок 1.5). Согласно экспериментальным исследованиям, в частности методам атомно-силовой микроскопии и инфракрасной спектроскопии, в перфторированных мембранах выделяют два типа воды: связанную воду, кластеризованную в доменах вблизи сульфогрупп, и свободную, образующую транспортные каналы [73]. На рисунке 1.5 представлено схематическое изображение внутренней структуры поры ионообменной мембраны. Дифференциальная сканирующая калориметрия показывает [74], что связанная вода делится на незамерзающую воду, прочно ассоциированную с сульфогруппами через ион-дипольные взаимодействия, и замерзающую воду, слабо связанную с полимером или с первым гидратным слоем. При $\lambda \approx 4-5$ значительная часть воды находится в незамерзающем состоянии, однако это значение зависит от природы противоиона [9,41].

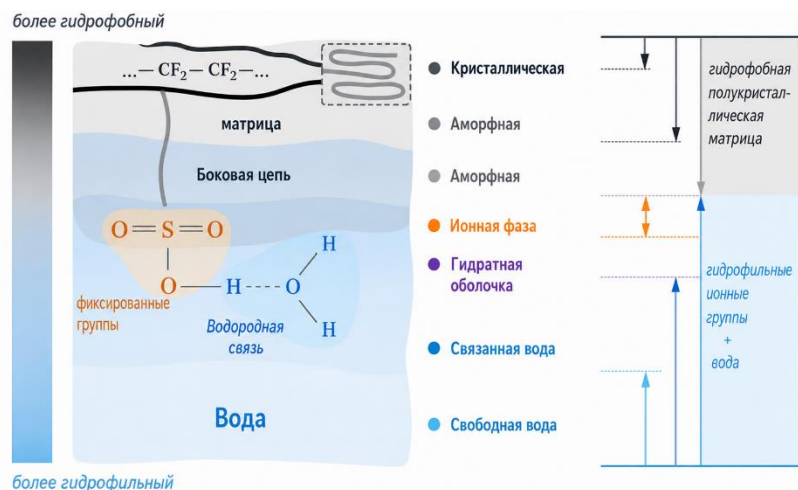


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение внутренней структуры поры ионообменной мембраны [9]

А.Р. Sunda и А. Venkatnathan [75] с помощью метода классической молекулярной динамики показали, что архитектура полимерной цепи влияет на характер нанофазного разделения и степень набухания ИОМ. Авторы заключают, что длинная боковая цепь в мембранах Nafion[®], содержащая дополнительный эфирный атом кислорода, способна проявлять гибкость, что приводит к образованию гидросферных полостей с сильносвязанной водой (рисунок 1.6). Это отличие может влиять на подвижность ионов, однако вопрос о его доминирующем влиянии на транспортные характеристики остается дискуссионным. Так, R. Devanathan и M. Dupuis [76] указывают, что укорачивание боковых цепей при сохранении той же основной цепи не должно приводить к существенному преимуществу для транспорта ионов, поскольку более длинная боковая цепь изгибается при любом уровне гидратации и становится фактически эквивалентной SSC, а любое улучшение проводимости SSC мембран связано с увеличением концентрации кислотных групп.

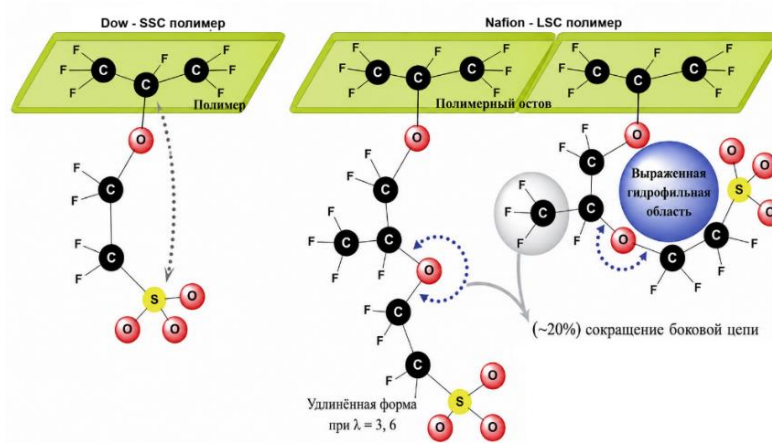


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение внутренней структуры поры ионообменной мембраны. Адаптировано из [75]

По мере поглощения воды функциональные группы диссоциируют в водном растворе, что приводит к формированию двойного электрического слоя (ДЭС) вблизи стенок пор и кластеров, а так называемый электронейтральный раствор располагается в центрах пор [40]. В результате внутри каналов мембраны концентрируются преимущественно противоионы, заряд которых противоположен заряду фиксированных групп, тогда как концентрация коионов оказывается низкой вследствие эффекта Доннановского исключения [68]. Степень исключения коионов возрастает с увеличением концентрации фиксированных групп и уменьшается при повышении концентрации внешнего электролита [68]. Селективность разделения ионов определяется способностью ИОМ подавлять транспорт коионов при сохранении высокой подвижности противоионов [68]. Поэтому даже для одной и той же мембраны селективность зависит от условий эксплуатации и состава обрабатываемого раствора.

Перенос воды через мембраны осуществляется за счет нескольких механизмов, включающих самодиффузию молекул воды, осмотический и электроосмотический перенос [9,77]. Методами импульсного градиентного ядерного магнитного резонанса было показано, что коэффициент самодиффузии воды возрастает с увеличением λ , что связано с расширением транспортных каналов и уменьшением доли связанной воды [78]. При высокой

степени гидратации свойства воды в центральной части кластеров и каналов постепенно приближаются к свойствам объемной жидкости [78]. В условиях наложения электрического поля перенос ионов через мембрану сопровождается переносом гидратной оболочки иона, что приводит к возникновению электроосмотического потока воды [77,79], который зависит от содержания воды, температуры и природы противоиона [77,78,80].

Перенос ионов в ИОМ определяется двумя движущими силами: градиентом концентрации (диффузия) и градиентом потенциала (миграция) [81,82]. Количественными характеристиками этих процессов являются диффузионная проницаемость и удельная электропроводность [82]. Характерной особенностью мембран является снижение коэффициентов диффузии противоионов на 1-2 порядка по сравнению с объемным раствором вследствие стерических ограничений в узких каналах и электростатического взаимодействия с фиксированными группами [81].

Соотношение между свободной и связанной водой определяет долю электронейтрального раствора в порах, которая оказывает ключевое влияние на транспортные свойства [41]. Увеличение гидратации приводит к увеличению размера кластеров и каналов и к росту объема гидрофильной фазы, что повышает ионную проводимость [40,41]. Однако это увеличение связано в том числе с неселективным переносом ионов, содержащихся в электронейтральном растворе (в первую очередь, коионов), что снижает селективность мембраны [40,41]. Такой компромисс (trade-off) между селективностью и проводимостью демонстрируют почти все синтетические ионообменные мембраны: чем выше селективность, тем ниже ее проводимость, и наоборот [83]. На рисунке 1.7 приведено схематическое представление взаимосвязи характеристик ионообменных мембран.



Рисунок 1.7 – Схематическое представление взаимосвязи характеристик ионообменной мембраны. Стрелками обозначено направление увеличения соответствующего параметра. Адаптировано из [84]

Таким образом, достижение высоких транспортных характеристик требует формирования хорошо развитой и непрерывной гидрофильной сети, обеспечивающей быстрый транспорт противоионов, при одновременном сохранении высокой плотности фиксированных зарядов, препятствующих проникновению коионов [81].

1.4 Теоретические модели связи «структура – свойства»

Поскольку одной из целей настоящей работы является анализ влияния структуры мембран на их транспортные свойства, особый интерес представляют модели, позволяющие непосредственно связать структурные характеристики мембраны с коэффициентами переноса.

Современное описание связи между структурой и свойствами ионообменных мембран базируется на комплексе теоретических подходов, объединяющих физико-химические модели и современные методы компьютерного моделирования. В основе большинства представлений лежит идея о том, что транспортные свойства мембраны определяются главным образом формированием надмолекулярной структуры, которая возникает в результате самоорганизации полимерной системы.

Существующие модели можно условно разделить на две большие группы. Первая рассматривает мембрану как квазигомогенную среду с эффективными транспортными коэффициентами (solution-diffusion models). Вторая описывает транспорт непосредственно внутри пор и гидрофильных каналов (pore-flow models). Кроме того, существует промежуточный класс моделей эффективной среды, учитывающих многокомпонентную структуру мембраны. Такая классификация является общепринятой и подробно рассмотрена в современном обзоре С.А. Мареева и соавт. [85], где показано, что выбор модели определяется уровнем детализации структуры, который необходимо учитывать.

Исторически первой моделью, связывающей структуру и транспортные свойства заряженных мембран, стала модель Теорелла-Мейера-Сиверса [86]. Она рассматривает мембрану как однородный гель, содержащий неподвижные заряженные группы и раствор электролита. Транспорт ионов описывается системой уравнений Нернста-Планка совместно с уравнениями Доннана. Главным достоинством модели является простота и возможность аналитического описания мембранного потенциала, селективности и электропроводности. Именно эта модель легла в основу большинства последующих теорий мембранного транспорта. Несмотря на ее фундаментальное значение, она не позволяет анализировать влияние морфологии мембраны на транспортные свойства, что существенно ограничивает ее применение при исследовании мембран.

Развитие методов исследования структуры мембран показало, что реальные материалы являются существенно неоднородными. Гидрофильные области, обеспечивающие транспорт ионов, чередуются с гидрофобной полимерной матрицей. Для описания подобных материалов были разработаны модели эффективной среды.

Наиболее известной является микрогетерогенная модель [87–89]. Согласно этой модели, мембрана состоит из двух взаимопроникающих фаз: гелевой фазы, содержащей фиксированные заряды и связанную воду, и

межгелевого раствора, свойства которого близки к свойствам свободного раствора электролита. Объемные доли фаз, их проводимость и геометрия их взаимного расположения определяют суммарные транспортные характеристики мембраны. Ключевым достоинством микрогетерогенной модели является возможность связывать измеряемые структурные параметры - влагосодержание, обменную емкость, пористость и объемные доли фаз - с электропроводностью, коэффициентами диффузии и селективностью. Благодаря этому микрогетерогенная модель получила широкое распространение при анализе транспортных свойств современных ионообменных мембран.

Сходные идеи о наличии в структуре мембраны нескольких фаз (областей), отличающихся составом и проводимостью, лежат в основе трехпроводной [90] и ячеечной [91] моделей эффективной среды. Они учитывают различные варианты взаимного расположения проводящих и непроводящих областей и позволяют описывать влияние макронеоднородностей, характерных прежде всего для гетерогенных мембран. Такие модели успешно применяются для расчета проводимости композиционных мембран и анализа влияния армирующих компонентов.

При уменьшении размеров гидрофильных каналов до нескольких нанометров влияние электрических двойных слоев становится определяющим. В этом случае применяются модели пространственного заряда или проточных пор (space-charge или pore-flow models) [92–94]. В отличие от TMS-модели, транспорт описывается непосредственно внутри отдельной поры, при этом учитывается заряженный двойной электрический слой (ДЭС) на стенках поры. Обычно используются совместно уравнения Нернста-Планка, Пуассона и Навье-Стокса, позволяющие учитывать одновременно диффузию, миграцию и конвекцию в условиях наличия пространственного заряда. Главным структурным параметром становится отношение радиуса поры к дебаевской длине. Такие модели позволяют рассчитывать проводимость, селективность, перенос электролитов и воды, однако

численные сложности при таком подходе весьма значительны. При перекрытии электрических двойных слоев концентрация коионов резко уменьшается, вследствие чего возрастает селективность мембраны. Напротив, увеличение диаметра пор приводит к росту проводимости, но одновременно снижает селективность. Именно таким образом данные модели объясняют известный компромисс между проницаемостью и селективностью мембран.

Современные «space-charge» модели могут учитывать конечный размер гидратированных ионов, изменение диэлектрической проницаемости воды вблизи стенок пор, а также зависимость коэффициентов диффузии от расстояния до поверхности [85]. Благодаря этому они наиболее полно отражают физическую природу транспорта в наноструктурированных мембранах. Недостатком является высокая вычислительная сложность и необходимость знания большого числа трудно определяемых структурных параметров.

Отмечается, что в настоящее время исследования все чаще сочетают различные уровни моделирования: морфологические модели используются для определения структурных характеристик мембран, модели эффективной среды - для расчета эффективных транспортных коэффициентов, а «space-charge» модели - для анализа локальных механизмов переноса. Такой многоуровневый подход рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений прогнозирования свойств новых ионообменных мембран и их рационального проектирования [85,95].

1.5 Перспективные направления развития фторсодержащих ионообменных мембран

1.5.1 Армированные перфторированные мембраны

На протяжении длительного времени в топливных элементах и мембранных электролизерах, особенно для получения хлора и щелочи,

применялись перфторированные сульфополимерные мембраны толщиной 180-300 мкм [96]. Стремление к снижению энергетических потерь и повышению эффективности электрохимических систем обусловило переход к созданию все более тонких мембран. Эта тенденция прослеживается как среди коммерческих ПФСП (например, от Nafion® 117 толщиной 175 мкм к Nafion® NRE 211 толщиной 25 мкм), так и при разработке экспериментальных материалов.

Уменьшение толщины мембраны позволяет снизить омическое сопротивление, сократить расход дорогостоящего фторированного полимера и, соответственно, уменьшить стоимость мембраны. Однако снижение толщины пленок также сопровождается рядом нежелательных эффектов, включая снижение селективности, увеличение проницаемости для газов и ухудшение механической стабильности [97–100]. Тонкие мембраны обладают меньшей прочностью на разрыв и склонны к деформации, что затрудняет их эксплуатацию в составе электрохимических устройств. Существенным фактором является также возникновение механических напряжений, вызванных многократными циклами набухания и усадки при изменении степени гидратации мембраны, что ускоряет ее механическое разрушение. Для преодоления этих недостатков активно разрабатываются армированные мембраны. Исследователи из компании Johnson Matthey показали шестикратное увеличение долговечности мембранно-электродных блоков с мембранами, включающими полимерную подложку, в условиях ускоренных испытаний по сравнению с неармированными мембранами [101].

Тонкие армированные мембраны чаще всего представляют собой пористую подложку, пропитанную перфторированным сульфополимером. Мембраны, полученные таким способом, в некоторых случаях также называют порозаполненными мембранами. На рисунке 1.8 представлены некоторые типы пористых подложек, используемых для создания армированных мембран.

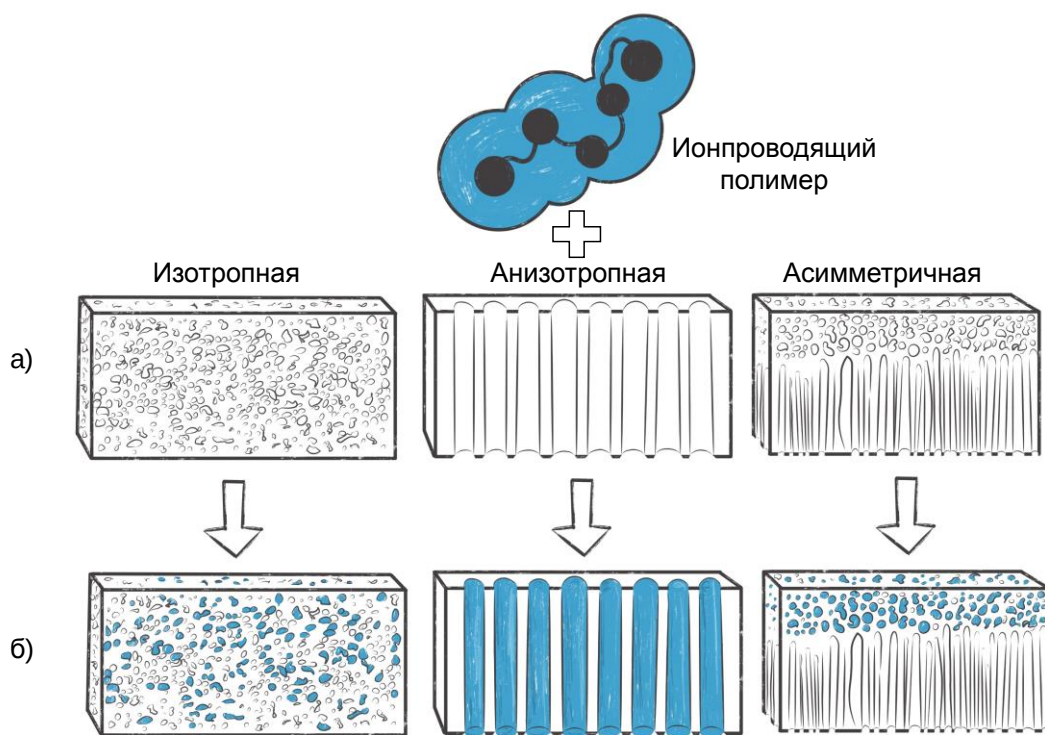


Рисунок 1.8 – Схематичная иллюстрация типов пористых подложек (а) и изготовленных на их основе мембран (б)

Подложка придает мембране дополнительную механическую прочность, но снижает ее удельную электропроводность [102]. Выигрыш в электрическом сопротивлении (и снижение энергозатрат) в этом случае достигается благодаря возможности уменьшить толщину мембран при сохранении высокой механической прочности. Кроме того, за счет снижения влагосодержания может быть достигнута механическая прочность, необходимая для различных режимов работы как топливных элементов, так и электролизных ячеек [100,103,104].

Существует коммерческий вариант тонкого армированного Nafion® – мембрана Nafion® XL [100]. Она представляет собой мембрану толщиной около 27 мкм, состоящую из трех слоев – внутреннего микропористого слоя политетрафторэтилена и двух внешних слоев гомогенного перфторсульфополимерного материала [100]. Мембрану Gore Select (толщиной от 8 до 25 мкм) аналогичного строения на основе подложки из вспененного политетрафторэтилена и полиперфторсульфокислоты представляла также компания W.L. Gore [105]. Следует отметить, что данные

армированные мембраны демонстрируют общую концепцию повышения ресурса перфторированных мембран за счет введения тонкой механически прочной пористой подложки. Отмечается, что прочность на разрыв Nafion® XL выше в два раза, чем у Nafion® 211, обладающей сопоставимой толщиной [106]. Robert M. и соавторы [107] показали более высокую устойчивость Nafion® XL по отношению к химической деградации по сравнению с Nafion® 211.

Для создания тонких армированных мембран были исследованы подложки различного химического состава, в том числе из политетрафторэтилена, поливинилиденфторида, поливинилового спирта и полиэтилена [108–113]. В работе Yildirim M. и соавт. [109] было обнаружено, что мембрана, аналогичная по строению Nafion® XL, но имеющая в качестве внутреннего микропористого слоя полиэтиленовую подложку (Solupor® film), обладает низким уровнем кроссовера и высокой стабильностью. Saleem J. и соавторы [111] продемонстрировали, что мембрана на основе изотропной подложки из полиэтилена, пропитанной ПФСП, может быть изготовлена в виде тонкой пленки (толщиной ~ 13 мкм) с улучшенной ионной проводимостью и механической прочностью.

Помимо выбора инертного полимера для создания армирующего материала, важно также подобрать его оптимальную структуру и морфологию [96,114,115]. Например, использование нитей (сеток) с полотняным или перевивочным переплетением может вызвать определенные трудности при получении тонких мембран, так как образуются большие участки без армирующей ткани [96]. Применение метода электроформования (электропрядения, электроспиннинга) для получения нетканых подложек, представляющих собой трехмерную структуру из переплетенных нановолокон, дало новый виток исследований в области разработки инновационных тонких мембран. Возможность контролировать пористость, размер пор, диаметр волокна, толщину, смачиваемость и механическую

прочность получаемых пористых нановолоконных подложек привлекла большое внимание исследователей [116].

Например, в работе [117] авторами показано, что с увеличением числа нановолоконных подложек одинаковой толщины в композите (ПВДФ/Nafion) при его фиксированной толщине (80 мкм) наблюдается снижение протонной проводимости и диффузионной проницаемости по отношению к метанолу. Введение армирующих подложек повысило термическую, механическую и окислительную стабильность мембраны. Ху Т. и соавторы [118] показали, что протонная проводимость мембран толщиной порядка 100-170 мкм, представляющих собой сульфированный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (SPPO) армированный подложкой из бромометилированного поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида), полученной методом электропрядения, оказывается сопоставимой с электропроводностью коммерческой Nafion® 212.

В работе Choi et al. [119] проводимость мембран (толщиной 100-110 мкм в сухом состоянии), полученных путем заполнения пористой ПВДФ нановолоконной подложки дисперсией Nafion® в изопропанолу, была на порядок ниже по сравнению с неармированной мембраной Nafion® N115. Аналогичная ситуация описана в работе [110]: при относительной влажности свыше 80 % проводимость мембран (толщина 19-50 мкм) на основе Nafion® и поливинилспиртовых нановолоконных подложек также была ниже проводимости Nafion® 212. Однако при относительной влажности ниже 40 % проводимость экспериментальных мембран, особенно наиболее тонких, достигает значений, близких к наблюдаемым для неармированного Nafion® 212. Проводимость композитной мембраны (толщина 27 мкм), полученной в работе [120] и представляющей собой сочетание изотропного нетканого ПВДФ и частично фторированных ароматических иономеров, оказалась ниже проводимости иономера без армирования, но при этом выше проводимости коммерческих неармированной Nafion® 211 и армированной Nafion® XL.

Кроме того, отмечается, что армирующие волокна в композитной мембране могут не только повышать механическую прочность, но и быть протонпроводящими. Например, фосфонированные нановолокна позволяют одновременно укрепить мембрану, существенно снизить водородный кроссовер и сохранить характеристики топливного элемента практически на уровне чистого Nafion® [121].

Carbone A. и соавторы [122] использовали альтернативный вариант получения прочных образцов, заключающийся в горячем прессовании нановолокон, полученных методом электропрядения из дисперсии Nafion® с поливинилпирролидоном и полистиролом в диметилацетамиде. Авторы показали, что такие мембраны обладают сопоставимой проводимостью с мембраной Nafion®, полученной методом полива, и большей механической стабильностью.

Анализ публикаций показывает, что влияние армирования на транспортные свойства определяется не только химической природой армирующего полимера, но и его морфологией [123]. Наибольшее влияние оказывают пористость подложки, распределение размеров пор, степень их взаимосвязи, ориентация каналов относительно направления переноса протонов, качество заполнения пор иономером, а также степень адгезии между полимерами. Даже при использовании одинакового перфторированного иономера изменение структуры армирующей подложки может приводить как к снижению, так и к сохранению высокой проводимости. Это объясняет значительный разброс опубликованных результатов и отсутствие универсальных закономерностей при сравнении различных армированных мембран.

С целью оптимизировать расположение каналов проводимости в получаемых мембранах, в качестве перспективных рассматриваются армирующие подложки с упорядоченной пористостью (анизотропные), поры в которых ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности. Считается, что сопротивление образцов, полученных на основе таких

подложек, должно быть низким, а электропроводность – высокой, что связано с выравниванием проводящей микрофазы и созданием более короткого и менее извилистого пути для переноса протонов [114,124–127].

В основном в качестве таких подложек используют трековые мембраны, представляющие собой тонкие пленки (10-25 мкм) со сквозными порами, форма которых близка к цилиндрической [124,128,129]. Трековые мембраны обладают механической стабильностью, близкой к гомогенным ионообменным мембранам [130]. Высокая термостойкость трековых мембран (рабочие температуры до 120-150 °С) позволяет использовать их для создания ИОМ, предназначенных для эксплуатации при повышенных температурах.

В работе [129] Gloukhovski R. и соавторы предложили подход к созданию армированных мембран, основанный на заполнении пор трековой поликарбонатной мембраны иономером Nafion®. Авторы показали, что благодаря ограничению набухания иономера в подложке и более упорядоченной организации сульфокислотных доменов композитные мембраны характеризуются высокой протонной проводимостью при одновременном снижении проницаемости для метанола и солей. Голубенко Д.В. и соавторы [124] получили композитные мембраны на основе трековых мембран из поливинилиденфторида и сульфированного сшитого полистирола, проводимость которых превосходила проводимость мембраны Nafion® 212 в 3 раза. Однако газопроницаемость полученных материалов также возросла.

Успешная разработка новых мембран, предназначенных для использования в топливных элементах и электролизерах, невозможна без понимания связи «структура-свойства» ионообменных армированных материалов. Известны всего несколько работ, в которых авторы попытались оценить, как армирование влияет на структуру и транспортные свойства получаемых мембран [41,126,131,132]. Влияние инертного связующего (полиэтилена) и армирующей сетки (политетрафторэтилен, нейлон 6 и др.) с различным шагом ячейки на проводимость гомогенных перфторированных

мембран типа Nafion® исследовано в работе Фалиной И.В. и соавт. [131]. Показано, что с увеличением плотности ткани (увеличением числа нитей) проводимость мембран падает. Введение инертного материала приводит к частичному экранированию рабочей поверхности мембраны и снижению влагосодержания. Авторы работы с использованием расширенной трехпроводной модели [102] пришли к выводу, что внедрение инертного материала приводит к реорганизации проводящих каналов, что в свою очередь приводит к снижению переноса противоионов.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что армирование является одним из наиболее эффективных подходов к созданию тонких перфторированных мембран, сочетающих низкое электрическое сопротивление и высокую механическую прочность. Изучение связи способа изготовления, морфологии армирующей структуры, степени заполнения пор иономером и особенностей транспорта ионов в таких мембранах представляет как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку позволяет сформулировать принципы рационального проектирования новых армированных мембран для современных электрохимических технологий.

1.5.2 Недостатки перфторированных сульфокислотных мембран и альтернативные материалы

Несмотря на выдающиеся эксплуатационные характеристики, перфторированные полимеры обладают рядом недостатков. Одним из наиболее актуальных является экологический аспект производства, эксплуатации и утилизации перфторированных материалов, относящихся к классу PFAS (per- and polyfluoroalkyl substances) [133,134]. В последние годы требования к контролю содержания таких соединений в окружающей среде постоянно ужесточаются, а вопросы их жизненного цикла и безопасной утилизации становятся предметом повышенного внимания со стороны регулирующих органов и научного сообщества [133,134]. Кроме того,

мембраны на основе ПФСП характеризуются высокой стоимостью, которая в значительной степени определяет себестоимость мембранных электрохимических устройств [15,135]. Это обусловлено использованием дорогостоящих фторированных мономеров, многостадийностью синтеза полностью фторированных полимеров, а также необходимостью применения специализированного оборудования, устойчивого к воздействию химически агрессивных фторорганических соединений.

Ограничения ПФСП проявляются и непосредственно в процессе эксплуатации электрохимических устройств. Одним из основных недостатков является снижение протонной проводимости при низкой относительной влажности, обусловленное уменьшением степени гидратации ионных кластеров [60,136–138]. Наблюдается постепенная химическая и механическая деградация полимерной структуры в процессе длительной эксплуатации [139]. Основной причиной разрушения считается атака образуемыми в электрохимической системе гидроксильными ($\bullet\text{OH}$) и гидропероксильными ($\bullet\text{OOH}$) радикалами наиболее уязвимых участков полимерной цепи, что вызывает снижение протонной проводимости и деструкцию кластерной структуры [139].

Эти недостатки ПФСП-мембран, наряду с необходимостью снижения стоимости электрохимических систем и возрастающими экологическими требованиями к фторсодержащим материалам, стимулировали интенсивное развитие исследований, направленных на поиск альтернативных материалов, способных обеспечить высокую протонную проводимость, низкую газопроницаемость, высокую химическую и механическую стабильность, а также длительную работу в широком диапазоне температур [140].

Следует отметить, что создание универсальной мембраны, превосходящей ПФСП одновременно по всем эксплуатационным характеристикам, до настоящего времени остается нерешенной задачей. Как правило, улучшение одного свойства сопровождается ухудшением другого. В связи с этим современные исследования направлены не столько на полную

замену ПФСП, сколько на поиск оптимального баланса между электрохимическими, механическими, термическими и экономическими характеристиками мембран [136].

В настоящее время в качестве альтернатив ПФСП рассматривается широкий спектр мембран, различающихся химической природой, способом получения и механизмом транспорта протонов. К основным направлениям относятся частично фторированные мембраны, мембраны на основе углеводородных полимеров, органо-неорганические гибридные материалы, кислотно-основные полимерные комплексы, а также мембраны, полученные методом радиационной прививки функциональных групп [140–142]. Каждое из этих направлений обладает собственными преимуществами и ограничениями, что определяет области их потенциального применения.

Углеводородные мембраны, например на основе сульфированного поли(эфирэфиркетона) (SPEEK), поли(ариленэфирсульфонов) (SPAES) и полиимидов, характеризуются более низкой стоимостью и отсутствием полностью фторированной матрицы, однако часто уступают ПФСП по химической стойкости и долговременной стабильности в условиях эксплуатации топливных элементов [143–146]. Органо-неорганические гибридные мембраны позволяют повысить механическую прочность и удержание воды, тогда как кислотно-основные комплексы представляют интерес благодаря возможности реализации транспорта протонов при повышенных температурах [146]. Вместе с тем ни один из перечисленных классов материалов пока не обеспечивает одновременного достижения высокой проводимости, химической стабильности и длительного ресурса, характерных для коммерческих ПФСП-мембран [9].

Одним из эффективных подходов к улучшению свойств является введение различных функциональных добавок. В качестве модификаторов широко исследуются ионные жидкости [147,148], неорганические оксиды [149,150] и другие наполнители [151,152], способные повысить механическую прочность, термическую и химическую стабильность, а также улучшить

транспортные характеристики мембран. Кроме того, некоторые модификаторы выполняют функцию ловушек свободных радикалов, замедляя химическую деградацию полимерной матрицы и увеличивая срок службы мембран. Подробный анализ влияния различных модифицирующих добавок на свойства ПФСП-мембран представлен в обзоре [26].

Среди большого разнообразия перспективных материалов особое внимание в последние годы привлекают частично фторированные мембраны на основе сополимеров поливинилиденфторида [153–159]. Интерес к данному классу материалов обусловлен удачным сочетанием сравнительно невысокой стоимости, высокой химической и механической стойкости, а также широкими возможностями химической модификации структуры полимера [153,154,160]. В отличие от полностью фторированных ПФСП, сополимеры ПВДФ позволяют гибко регулировать состав, степень функционализации и морфологию мембраны, что открывает возможности для целенаправленного управления ее транспортными и эксплуатационными характеристиками.

Например, Li и соавторы [161] предложили способ получения катионообменных мембран, включающий предварительную радиационную прививку стирола к ПВДФ и последующее сульфирование. Несмотря на то что по ряду характеристик полученные мембраны уступали коммерческой Nafion® NRE 212, предложенная технология обеспечивала равномерное распределение привитых полистиролсульфокислотных цепей по толщине мембраны и формирование стабильных образцов. В работе [162] также получали привитые сополимеры ПВДФ и стиролсульфоната натрия. Авторы отметили формирование взаимосвязанных субмикронных ионных каналов, которые обеспечили высокую протонную проводимость и удельную мощность топливного элемента. Характеристики данных мембран были сопоставлены с Nafion® NR 211 и признаны перспективными, хотя однозначного превосходства над коммерческой мембраной показано не было.

В связи с этим исследование закономерностей формирования структуры и транспортных свойств мембран на основе сополимеров ПВДФ представляет

значительный научный и практический интерес и является одним из активно развивающихся направлений современной мембранной науки.

Заключение литературного обзора

Проведенный анализ литературных данных показывает, что в настоящее время перфторированные сульфокислотные мембраны остаются наиболее изученным и широко применяемым классом ионообменных мембран благодаря высокой химической стойкости, механической прочности и комплексу транспортных характеристик. Современные представления позволяют связать свойства этих материалов с особенностями их химического состава, надмолекулярной организации и условиями формирования мембран. Показано, что определяющее влияние на транспортные характеристики оказывают эквивалентный вес полимера, степень гидратации, морфология гидрофильных доменов, кристалличность полимерной матрицы.

Вместе с тем анализ опубликованных работ свидетельствует о том, что существующие представления о связи состава, структуры и транспортных свойств мембран нельзя считать исчерпывающими. Большинство исследований выполнено для коммерческих перфторсульфокислотных мембран типа Nafion[®], тогда как сведения о мембранах с короткими боковыми цепями существенно менее многочисленны.

Отсутствуют систематические исследования, позволяющие в одинаковых условиях проследить влияние армирования ПФСП мембран на их физико-химические и транспортные свойства. Кроме того, имеется лишь ограниченное количество работ, посвященных исследованию альтернативных материалов, основанных на сополимерах поливинилиденфторида в качестве матрицы ионообменных мембран.

Таким образом, проведенный анализ литературы свидетельствует о необходимости комплексного исследования связи «состав - структура - свойства» для различных классов фторсодержащих ионообменных мембран. Решение этой задачи позволит уточнить существующие представления о

механизмах формирования транспортных свойств и определить закономерности, необходимые для разработки новых мембран с заданным комплексом характеристик.

2 Экспериментальная часть

2.1 Экспериментальные мембраны

2.1.1 Мембраны типа Aquivion® с короткими боковыми цепями

Перфторированные сульфокислотные ионообменные мембраны AQ-1, AQ-2, AQ-3, AQ-4 разработаны под руководством кандидата химических наук Морозовой С.М. (Московский физико-технический институт, Москва, Россия) в сотрудничестве с компанией «ИнЭнерджи» (Россия) [31] на основе полимера типа Aquivion® с короткими боковыми цепями и предоставлены для исследования.

На рисунке 2.1 показаны этапы получения мембран. Мембраны формировали из дисперсии полимера в форме H^+ в N,N-диметилацетамиде (ДМАА) методом полива, после чего сушили при 60 °C и подвергали отжигу при различных условиях (продолжительности и температуры).

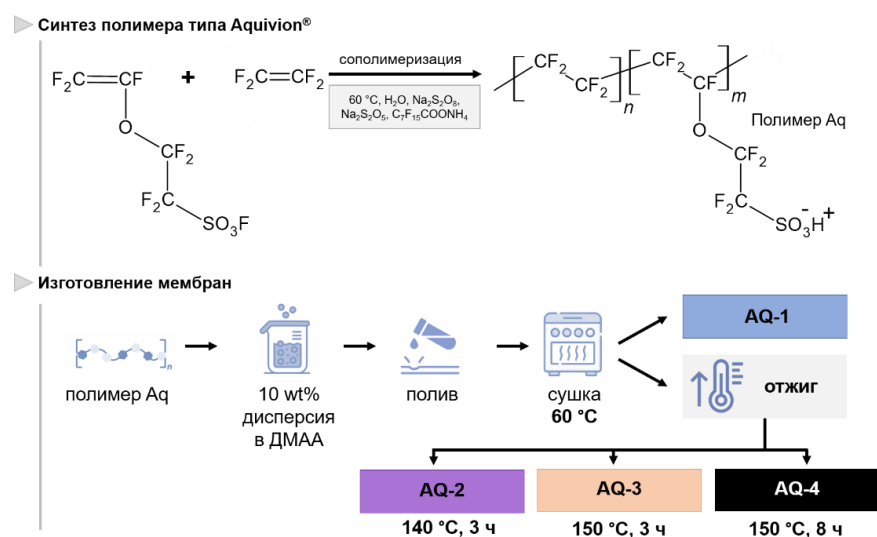


Рисунок 2.1 – Схема изготовления мембран типа Aquivion®

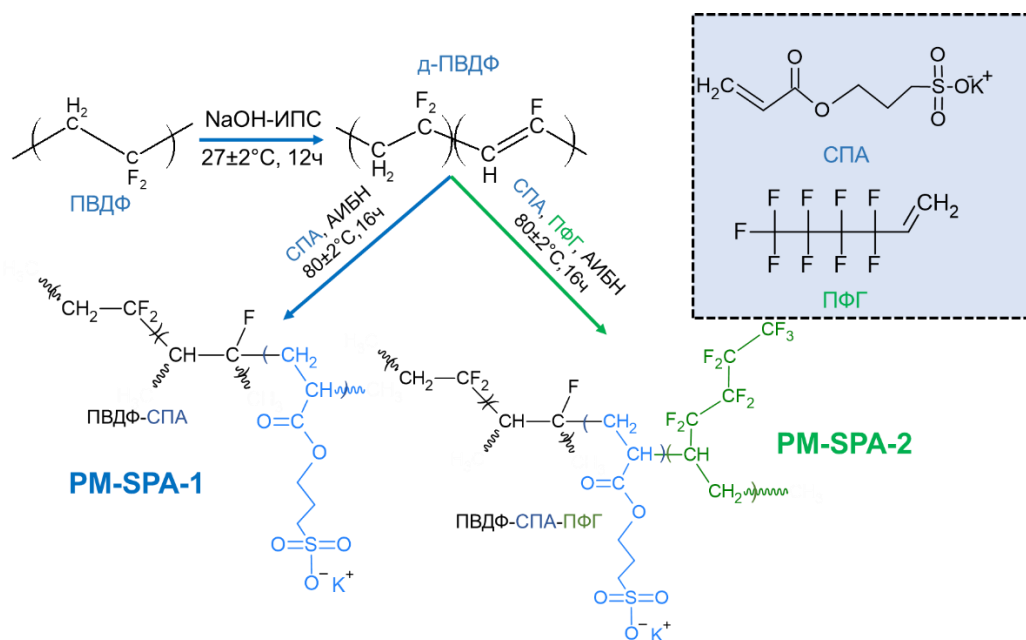
В данной работе исследованы четыре различных образца: мембрана AQ-1 была высушена при 60 °C и не подвергалась отжигу; мембрана AQ-2 была отожжена при 140 °C в течение 3 часов; мембраны AQ-3 и AQ-4 были

отожжены при 150 °С в течение 3 и 8 часов, соответственно. Известно [163], что отжиг может влиять на структуру мембраны, поскольку температура в данном процессе близка к температуре фазового перехода полимера. Изучение этих образцов позволит оценить, как отжиг, а также длина боковой цепи ПФСП влияют на структурные, транспортные и физико-химические характеристики образцов.

2.1.2 Мембраны на основе сополимера поливинилиденфторида и 3-сульфопропилакрилата

В качестве альтернативных материалов с меньшим содержанием фтора были исследованы мембраны на основе поливинилиденфторида (PM-SPA-1, PM-SPA-2), полученные под руководством профессора V. Kulshrestha (Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, Бхавнагар, Индия) при сополимеризации с 3-сульфопропилакрилатом (СПА) и 1Н, 1Н, 2Н-перфтор-1-гексеном (ПФГ).

Для получения мембран осуществлялось дегидрофторирование поливинилиденфторида в щелочной среде [155,164] и его последующая сополимеризация с 3-сульфопропилакрилатом и 1Н, 1Н, 2Н-перфтор-1-гексеном под действием радикальной инициации [164]. Синтезированные сополимеры растворяли в ДМАА. Полученную смесь сополимеров наносили методом ракельного нанесения до желаемой толщины и сушили в течение 24 часов для получения мембран. На рисунке 2.2 показаны основные этапы получения исследуемых мембран.



АИБН - азобисизобутиронитрил; ИПС - изопропиловый спирт; д-ПВДФ – дегидрофторированный ПВДФ, черный и зеленый цвет обозначают гидрофобный компонент (ПВДФ и ПФГ), синий цвет обозначает гидрофильный компонент сополимера (СПА)

Рисунок 2.2 – Схема синтеза, использованная для получения PM-SPA-1 и PM-SPA-2

2.1.3 Мембрана на основе перфторсульфополимера с изотропной армирующей подложкой из поливинилиденфторида, полученной методом электропрядения

В качестве армированного композита в данной работе была исследована перфторированная сульфокислотная мембрана PF-ES. Данная мембрана изготовлена под руководством кандидата химических наук Коржовой Е.С. на базе промышленного партнера «Краснодарский компрессорный завод» (Россия) и предоставлена для исследования. PF-ES [165] представляет собой комбинацию гидрофобной подложки (трехмерная структура из переплетенных нановолокон) и полимера на основе перфторсульфоновой кислоты. Инертная 3D изотропная подложка изготовлена методом электропрядения из поливинилиденфторида. Она имеет исходную толщину 100 ± 5 мкм, высокую пористость (91–93 %) и средний диаметр пор 1 мкм. Средний диаметр электропряденого волокна 0.15 мкм. Заполнение пор инертного субстрата

осуществляется путем вымачивания нановолокнистой подложки в ионообменном полиэлектролите ЛФ-4СК (ОАО «Пластполимер», Россия). Он представляет собой дисперсию полимера перфторсульфоновой кислоты в изопропиловом спирте (7 мас. %, эквивалентный вес 980). ЛФ-4СК перед использованием подвергается дегазации и дополнительному диспергированию в ультразвуковой ванне. Полученный композит выдерживается при комнатной температуре в течение 24 часов, далее подвергается сушке при температуре 100 °С до полного испарения изопропилового спирта. После сушки мембрана прессуется при удельном давлении 30 кг/см² и температуре 110 °С в течение часа.

Исследование характеристик PF-ES и коммерческих армированных и неармированных гомогенных ПФСП мембран позволит оценить влияние армирующей подложки на структурные, транспортные и физико-химические характеристики ИОМ.

2.1.4 Мембраны, полученные методом заполнения пор перфторированным ионообменным полимером анизотропных трековых подложек из полиэтилентерефталата

В данной работе проведено изучение возможности получения порозаполненных ионообменных мембран на основе трековых подложек из ПЭТФ, поры которых заполняли перфторированным сульфополимером. В качестве пористых мембран-подложек были апробированы трековые мембраны (ТМ) 120, 543 и 24, предоставленные профессором, доктором химических наук П.Ю. Апелем (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия). В качестве катионообменного модифицирующего агента для заполнения пор мембран-подложек использовали дисперсию полимера перфторсульфоновой кислоты в протонной форме в изопропиловом спирте ЛФ-4СК (ОАО «Пластполимер», Россия, 10 мас.%, эквивалентный вес 980).

В таблице 2.1 представлены физико-химические характеристики мембран-подложек. Получены СЭМ изображения поверхности и срезов (рисунок 2.3), с помощью которых определены диаметр пор, пористость и тип пор. Выходы пор стохастически распределены по поверхности. Визуализируемые на срезах поры (сечением более 0.5 мкм) являются цилиндрическими и в основном ориентированы перпендикулярно поверхности. Из литературных источников известно [129], что поры меньшего размера имеют менее регулярную геометрию.

Таблица 2.1 – Некоторые характеристики используемых в работе анизотропных мембран-подложек

Показатель	ТМ 24	ТМ 543	ТМ 120
Материал матрицы	ПЭТФ		
Толщина сухой мембраны, мкм	22	12	11
Влагосодержание, %	2.5	3.9	2
Диаметр пор, d_p , нм	1340 ± 10	580 ± 5	140 ± 3
¹ Поверхностная плотность пор, N , 10^{-7} см^{-2}	1	7	89
² Поверхностная пористость, ε , %	12 ± 1	19 ± 1	14 ± 1
Обменная емкость, ммоль / г сух. мб.	0.010	0.023	0.045
Сопротивление в 0.5М растворе NaCl, Ом·см ²	0.44	0.17	0.25

ПЭТФ – полиэтилентерефталат; 1 - число треков (пор) на единицу поверхности; 2 - суммарная площадь пор, нормированная на единицу поверхности мембраны; оценена с помощью уравнения $\varepsilon = \frac{1}{4}\pi N d_p^2$ [166].

В процессе изготовления ТМ на поверхности пленки ПЭТФ образуются концевые карбоксильные и гидроксильные группы, придающие поверхности отрицательный заряд. При этом у стенок пор имеется проводящий «разрыхленный» слой (или гель) толщиной около 5 нм, обладающий слабыми ионообменными свойствами [167].

Для внедрения ПФСП агента в поры мембран-подложек анизотропной структуры рассматривается способ прямого заполнения имеющихся пор. Для достижения данной цели применяли четыре авторские методики.

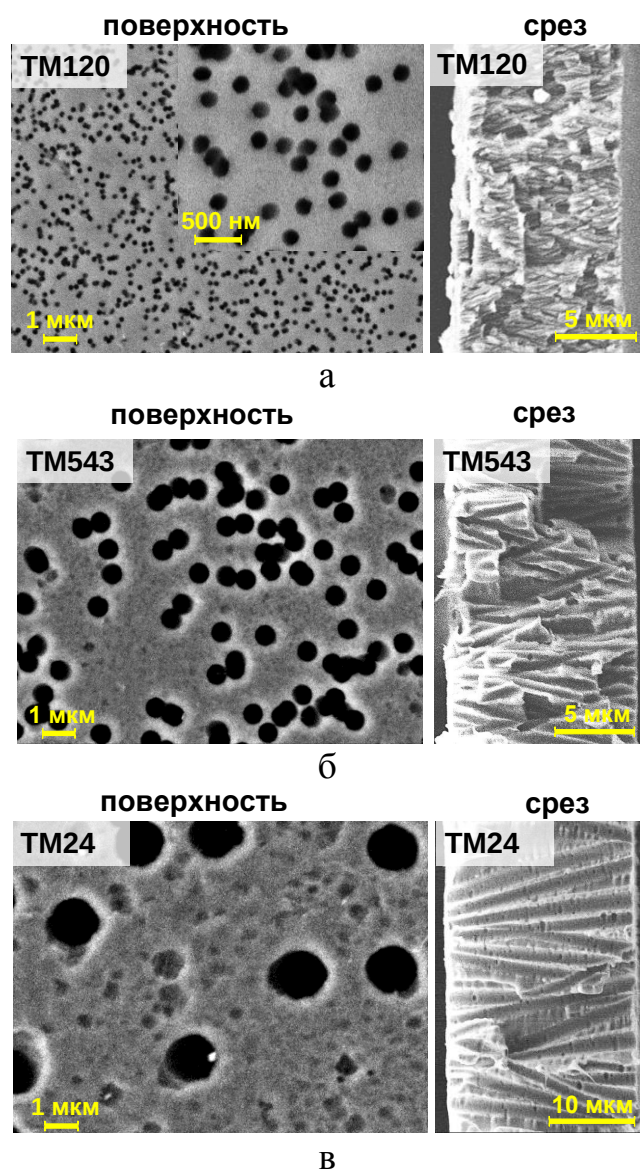


Рисунок 2.3 – СЭМ изображения поверхности и среза трековых мембран 24, 120 и 543, используемых в качестве подложек

Методика 1 (M1) основана на применении вакуумной фильтрации, при которой движущей силой проникновения дисперсии иономера в пористую структуру подложки является градиент давления. Мембрану-подложку устанавливали в держатель фильтра (устройство для вакуумного фильтрования, рисунок 2.4) на силиконовую прокладку (толщина 1 см) с мелкими отверстиями (диаметр 1.5 мм). На поверхность подложки наносили дисперсию ЛФ-4СК (5.0, 2.5 или 1.5 мас. %), после чего герметично закрывали установку. Воздух из нижней части системы откачивали с помощью вакуумного насоса. При этом удаление воздуха из порового пространства и

возникающий перепад давления способствовали проникновению дисперсии иономера в поры подложки. Об успешности заполнения модифицирующим раствором пор подложки судили по появлению капель раствора на нижней поверхности мембраны, обращенной к части установки с пониженным давлением. После этого вакуумный насос отключали, образец осторожно извлекали из установки, а избыток дисперсии с поверхности удаляли фильтровальной бумагой. Отфильтрованные мембраны сушили в вакуумной печи при температуре 80 °С в течение 3 часов.

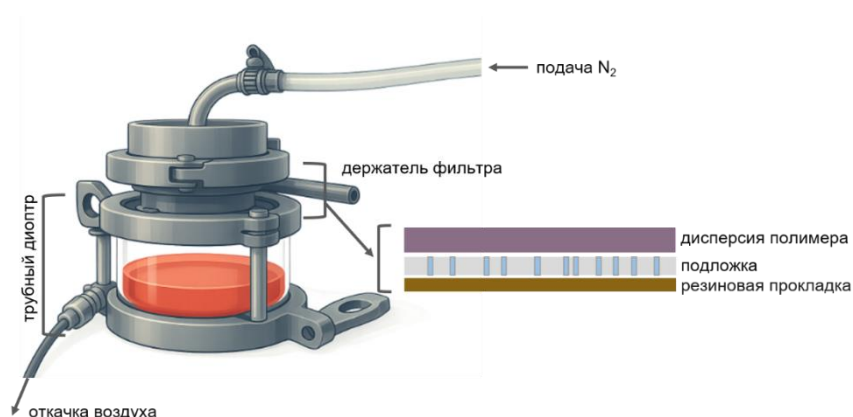


Рисунок 2.4 – Устройство для вакуумного фильтрования

Внедрение иономера в поры мембраны с использованием вакуумной фильтрации встречается в литературе. Например, Park et al. [168] использовали вакуумную фильтрацию для нанесения Nafion® на нанопористую мембрану из анодного оксида алюминия (AAO) с целью регулирования ее ион-транспортных свойств. Внедрение Nafion® в пористые подложки с целью получения порозаполненных мембран встречается в работах Gloukhovski et al. [114,169]. Однако авторы отмечают, что попытки заполнения нанопор коммерческими дисперсиями Nafion® методом вакуумной фильтрации могут быть неэффективными вследствие образования крупных агрегатов иономера, размеры которых сопоставимы с размером пор или превышают его. В качестве подхода, позволяющего повысить эффективность заполнения пор, рассматривается снижение концентрации Nafion® в дисперсии и использование метода «through-the-membrane evaporation of Nafion solution

under vacuum» - направленного испарения растворителя из раствора Nafion® через пористую подложку в условиях вакуума. С учетом данного подхода используется *методика 2 (M2)*, в которой предпринята попытка поддержать баланс скорости испарения растворителя и выхода раствора через поры мембраны под действием поверхностного натяжения и силы тяжести. В рамках данного подхода мембрану устанавливали в небольшую испарительную ячейку, изготовленную из держателя фильтра и трубного диоптра. Дисперсия ЛФ-4СК (5.0, 2.5 или 1.5 мас. %) помещалась на поверхность мембраны и выпаривалась в сушильном шкафу при 60 °С и атмосферном давлении в течение 15 часов. Испарительную ячейку закрепляли над диоптром, заполненным дистиллированной водой, чтобы замедлить испарение и снизить возможность растрескивания мембраны. После испарения мембраны, наполненные ЛФ-4СК, снимали с держателя фильтра, зажимали между двумя блоками с отверстиями и сушили в течение 3 часов при 80 °С.

С целью оценить успешность заполнения пор с использованием наиболее технически простой *методики 3 (M3)* пропитку подложек осуществляли путем вымачивания в X %-ном растворе ЛФ-4СК/изопропанол (X=5.0, 2.5 или 1.5 мас %) в течение 24 часов при комнатной температуре. Далее образцы извлекали из модифицирующего раствора, удаляли остатки полимера с поверхности, чтобы минимизировать толщину образующегося на поверхности модифицирующего слоя, и сушили в печи при 80 °С в течение трех часов.

Методика 4 (M4) включала внедрение перфторсульфополимера в поры подложки методом фильтрации под давлением (0.1 МПа). Процесс осуществляли аналогично *M1*, однако вместо вакуума прикладывали избыточное давление в верхней части установки над мембраной, чтобы ускорить процесс заполнения пор. Для создания избыточного давления использовали автоматическую систему дозирования азота (время подачи зависело от диаметра пор и пористости подложки). Об успешности заполнения модифицирующим раствором пор подложки судили по появлению капель

раствора на нижней поверхности. Мембрану осторожно извлекали из установки и с помощью фильтровальной бумаги убирали остатки полимера с поверхности. Образцы сушили в вакуумной печи при температуре 80 °С в течение 3 часов.

Сходный подход к заполнению пор под действием перепада давления был использован в работе [170]. Авторы применяли полипропиленовую мембрану Merck Millipore AN06 (размер пор 0.6 мкм). Через мембрану в фильтрационной ячейке под давлением азота пропускали реакционную смесь методом, обозначенным авторами как «injection method». В отличие от *M4*, в данном случае через пористую подложку пропускали не дисперсию готового ионообменного полимера, а раствор функциональных мономеров, сшивающего агента и инициатора. После введения реакционной смеси непосредственно на поверхности и внутри пор мембраны проводили *in situ* радикальную полимеризацию.

Изготовленные всеми методиками (*M1*, *M2*, *M3*, *M4*) образцы именовали PF-Y-X (где Y соответствует номеру подложки, а X – концентрации иономера) либо Y-M(1-4)-X, где M(1-4) соответствует методике изготовления.

2.2 Коммерческие мембраны

Наряду с экспериментальными мембранами, в данной работе для сравнения проведено исследование следующих коммерческих ионообменных мембран:

- гомогенные неармированные ПФСП мембраны Nafion[®] 117, Nafion[®] NRE 211 (The Chemours Company, США), МФ-4СК (Пластполимер, Россия);
- гомогенная неармированная мембрана CJMC-4 (Hefei Chemjoy Polymer Materials, Китай), основанная на поливинилиденфториде, функционализированном сульфоновыми группами и сшитом ароматическим агентом [171];

– квазигомогенная ПФСП мембрана Nafion® N438 TFRN (Teflon Fabric Reinforced Membrane) (The Chemours Company, США), армированная моноволокном (средний диаметр волокна ≈ 120 мкм) из политетрафторэтилена [96,172]. Мембраны этой серии разработаны специально для приложений, где основным требованием является их высокая механическая и химическая стойкость [96];

– квазигомогенная армированная мембрана CJMC-3 (Hefei Chemjoy Polymer Materials, Китай), основанная на поливинилиденфториде, функционализированном сульфоновыми группами [173];

– квазигомогенная композиционная мембрана Fujifilm CEM Type 1 (Fujifilm, Нидерланды), армированная изотропной подложкой из полиолефинового материала [174].

В таблице 2.2 приведены сведения о составе и методах изготовления мембран, исследованных для сравнения.

Таблица 2.2 – Состав и методы изготовления исследуемых коммерческих мембран

Мембрана	Метод производства	Матрица	Армирующий материал
Nafion® NRE 211	полив	Поли-тетрафтор-этилен	-
Nafion® 117	экструзия		-
Nafion® N438 TFRN	экструзия/ ламинирование		Политетрафтор-этилен
МФ-4СК	экструзия		-
CJMC-4	полив	ПВДФ	-
CJMC-3	полив	ПВДФ	Полиэстер
CEM Type 1	Метод заполнения пор инертной подложки ионообменным материалом	Полиамиды	Полиолефин (3D структура с хаотичным расположением волокон)

В качестве вспомогательных мембран при измерении электрохимических характеристик использовались мембраны МА-41 и МК-40 (Щекиноазот, Россия).

2.3 Растворы

В данном исследовании для приготовления растворов использовались: деионизованная вода (2.5 мкСм/см ; $\text{pH } 5.7 \pm 0.2$), родамин 6G, NaCl, $\text{CrCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ и стандарт-титры NaOH и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Реактивы предоставлены АО «ЛенРеактив» (Россия).

2.4 Методы характеристики мембран

Все мембраны перед исследованиями прошли стандартную солевую подготовку [175], общая схема которой изображена на рисунке 2.5.

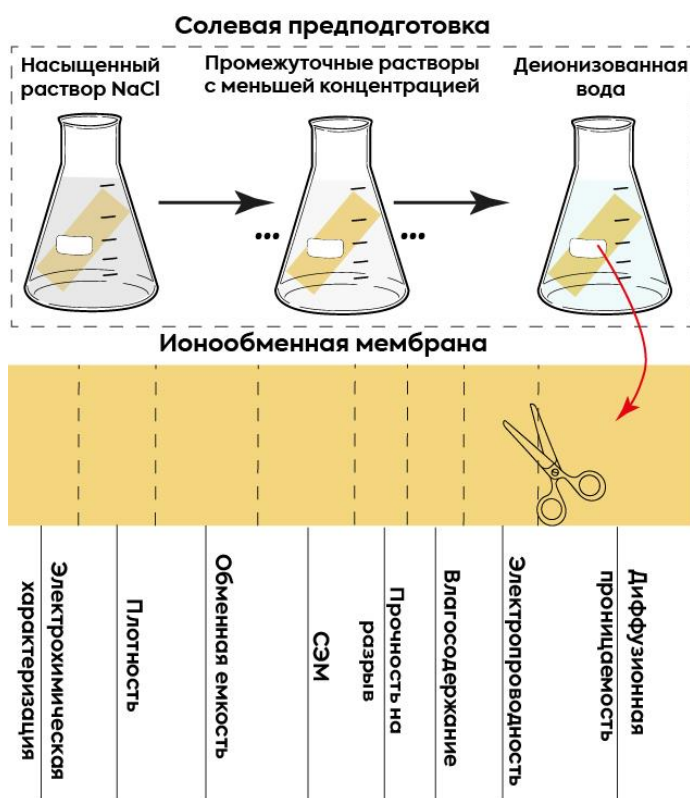


Рисунок 2.5 – Общая схема солевой подготовки мембран к исследованиям

Эксперименты по визуализации поверхности и срезов ИОМ с помощью сканирующей электронной микроскопии проводились на микроскопе Zeiss Crossbeam 550 (Германия) (представлены в главе 4, получены кандидатом

химических наук А.В. Марясевской (Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия)) и JEOL JSM-7500F (Япония) (представлены в главе 5, получены кандидатом химических наук С.Н. Иваниным (Кубанский Государственный Университет, Краснодар, Россия)). Образцы мембран покрывали методом серебряного напыления, прикрепляли к углеродной ленте и исследовали при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Углы смачивания набухших мембран (θ , °) определяли с помощью метода покоящейся капли [176]. Каплю дистиллированной воды помещали на поверхность воздушно-сухой мембраны, снимали с помощью оптического микроскопа и рассчитывали контактный угол с помощью программного обеспечения Rising View. Результат рассчитывали как среднее значение по 10 измерениям, проведенных в разных местах поверхности мембран.

На рисунке 2.6 представлена общая схема определения транспортных и физико-химических характеристик ионообменных мембран, применяемая в данном исследовании.

Плотность набухших мембран (ρ , г/см³) определяли методом гидростатического взвешивания с использованием аналитических весов Ohaus Pioneer (Ohaus Europe GmbH, Швейцария) с приставкой для измерения плотности [177]. Плотность рассчитывали с использованием следующей формулы:

$$\rho = \frac{m_a}{m_a - m_w}(\rho_w - \rho_a) + \rho_a, \quad (2.1)$$

где

m_a – масса набухшей мембраны в воздухе, г;

m_w – масса мембраны в воде, г;

ρ_w и ρ_a – плотности воды и воздуха при данной температуре, соответственно, г/см³.

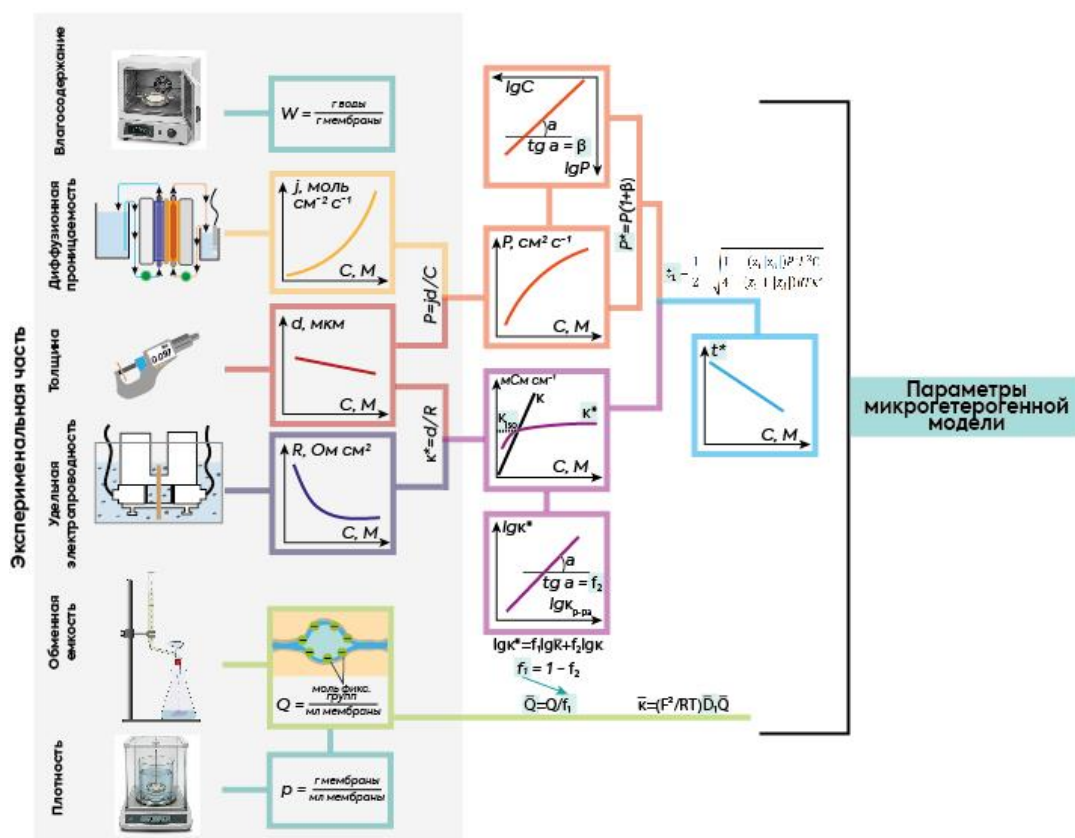


Рисунок 2.6 – Схема определения транспортных и физико-химических характеристик ионообменных мембран

Толщина набухших мембран (d , мкм) контролировалась электронным цифровым микрометром МКЦ-25 IP54 (Micron, Россия) с точностью до 1 мкм. Толщина мембраны была получена путем усреднения результатов 10 измерений, проведенных в различных точках исследуемого образца.

Прочность на разрыв мембран размером 25×15 мм в воздушно-сухом состоянии при разрыве определяли с помощью лабораторной испытательной машины SmartTest (Интелтест, Россия) при скорости растяжения 5 мм/мин при комнатной температуре и влажности. Измерения проведены кандидатом химических наук Н.А. Кутенко (Кубанский Государственный Университет, Краснодар, Россия).

Влагосодержание (W , г H_2O / г влажной мембраны, % или WU , г H_2O / г сухой мембраны, %) мембран определялось гравиметрическим методом [178]. Для этого образец в форме Na^+ , уравновешенный с деионизованной водой, взвешивали в набухом состоянии на аналитических весах (m_a). Затем его

помещали в анализатор влажности MB24 Ohaus (Ohaus Europe GmbH, Швейцария). Сушку мембран проводили при температуре 100 °С в воздушной атмосфере до постоянной массы образца (m_{dry}). Влагосодержание определяли по формуле:

$$W = \frac{m_a - m_{dry}}{m_a} \times 100\% \text{ или } WU = \frac{m_a - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100\% . \quad (2.2)$$

Обменная емкость (Q , ммоль/г мембраны) определялась кислотно-основным методом [175,179]. Мембраны переводили в форму H^+ и промывали дистиллированной водой. Подготовленные образцы взвешивали, разрезали на кусочки и помещали на 24 часа в раствор гидроксида натрия с концентрацией 0.1 М для замещения ионов H^+ ионами Na^+ . Далее определяли концентрацию избытка OH^- ионов кислотно-основным титрованием раствором титранта $H_2C_2O_4$ с использованием автотитратора EasyPlusTitrators (Mettler Toledo, США) с потенциометрическим детектированием. Расчет обменной емкости мембраны проводился по следующей формуле:

$$Q = \frac{C_{NaOH} V_{NaOH} - \frac{V_{ал}}{V_{NaOH}} C_t V_t}{m} , \quad (2.3)$$

где

C_{NaOH} , V_{NaOH} – концентрация и объем раствора NaOH, М и мл, соответственно;

$V_{ал}$ – объем аликвоты, отобранный для титрования, мл;

C_t , V_t – концентрация и объем раствора титранта, М и мл, соответственно;

m – масса мембраны, используемая для определения обменной емкости, которая может представлять собой m_a или m_{dry} , г.

Удельная электропроводность мембран (κ^* , мСм/см) определялась с помощью ячейки-пинцета с платиновыми электродами площадью 1 см² и измерителем импеданса GW INSTEK LCR-76002 (Good Will Instrument, Тайвань) при частоте переменного тока 1 кГц. Схема ячейки, методика проведения эксперимента и обработки полученных данных подробно описаны в [180,181]. Значение κ^* определялось по формуле:

$$\kappa^* = \frac{d_{mb}}{R_{m+s} - R_s}, \quad (2.4)$$

где

R_{m+s} – сопротивление мембраны и раствора, Ом см²;

R_s – сопротивление раствора, Ом см²;

Скорость диффузии электролита через мембрану определялась с помощью двухкамерной проточной ячейки [182]. Камеры были разделены исследуемой мембраной. Первоначально через одну из камер циркулирует деионизированная вода (тракт I), а через другую камеру – раствор NaCl с заданной концентрацией C_{II} (тракт II). Плотность диффузионного потока (J_s) определяется уравнением (2.5). Зависимость C_I от времени определяли путем измерения электропроводности раствора в этом тракте кондуктометрическим датчиком Эксперт-002 (Эконикс-Эксперт, Россия).

$$J_s = \frac{1}{S} \frac{d(C_I V_I)}{dt}, \quad (2.5)$$

где

V_I – объем деионизированной воды в тракте I, который может изменяться в результате осмотического переноса, см³;

C_I – концентрация NaCl в тракте I, возрастающая во времени вследствие диффузии электролита через мембрану, моль/см³;

t – время, с;

S – активная площадь мембраны, см^2 .

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости P определяется как:

$$P = \frac{J_s d}{C_{II}}. \quad (2.6)$$

Дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости, P^* , соответствующий концентрации C_{II} , рассчитывается из зависимости $P(C_{II})$ от концентрации [183]:

$$P^* = P \left[1 + \frac{d \lg P}{d \lg C_{II}} \right]. \quad (2.7)$$

Обычно экспериментальная зависимость $P(C_{II})$ описывается линейной функцией $\lg P$ от $\lg C_{II}$. Тогда P^* можно выразить следующим образом:

$$P^* = P(1 + \beta), \quad \beta = d \lg P / d \lg C. \quad (2.8)$$

Эксперимент по определению диффузионной проницаемости для одной мембраны проводился в течение 3 часов. В некоторых случаях одновременно с диффузией соли наблюдался осмотический перенос воды, направленный из тракта I в тракт II. Начальный объем деионизованной воды во всех экспериментах составлял 100 мл и уменьшался на ΔV (мл). Осмотический поток воды в таком случае, J_w , определяли как:

$$J_w = \frac{\Delta V}{St}. \quad (2.9)$$

Значения κ^* и P^* в растворах NaCl позволяют рассчитать число переноса коионов в мембране (t_A^*) с использованием соотношения, полученного путем сочетания уравнений переноса Кедема–Качальского и Онзагера [183]:

$$t_A^* = \frac{P^* F^2 C}{2R_g T \kappa^* t_{+app} g}, \quad (2.10)$$

где

C – концентрация электролита, М;

g – фактор активности, $g = \frac{d \ln a_{\pm}}{d \ln C} = 1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln C}$, где $a_{\pm}$ и $\gamma_{\pm}$ – среднеионные

активность и коэффициент активности, соответственно;

t_{+app} – кажущееся число переноса противоионов;

F – постоянная Фарадея, Кл моль⁻¹;

R_g – газовая постоянная, Дж (моль⁻¹ К⁻¹);

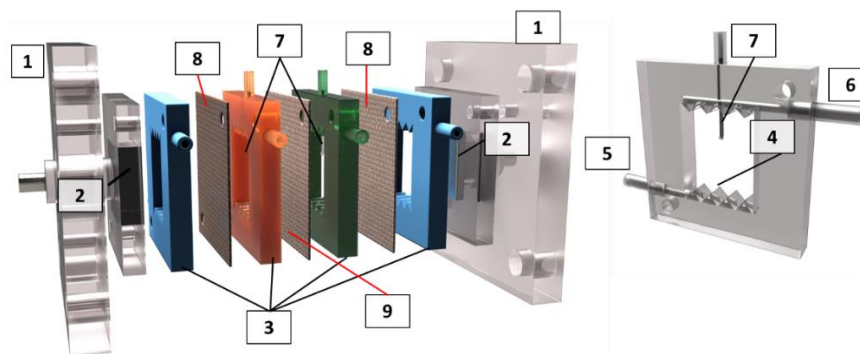
T – температура, К.

Предполагая в дальнейшем, что $t_{+app} \approx t_+^*$ и $g \approx 1$, уравнение (2.10) можно свести к приближённому уравнению, часто используемому для определения чисел переноса ионов в мембране [183,184]:

$$t_+^* = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{P(1+\beta)F^2 C}{2R_g T \kappa^*}}, \quad t_A^* = 1 - t_+^*. \quad (2.11)$$

Вольтамперные характеристики (ВАХ) и хронопотенциограммы мембран изучались в четырехкамерной проточной ячейке, представленной на рисунке 2.7. Камеры ячейки образованы исследуемой ионообменной мембраной (ИОМ*) (9) и вспомогательными катионообменной (МК-40) и анионообменной (МА-41) мембранами (8). Мембраны разделяют камеры, образованные пластиковыми рамками (3). Параметры камер ячейки были следующими: межмембранное расстояние 6.6 ± 0.1 мм и рабочая площадь

поверхности $7.56 \pm 0.05 \text{ см}^2$. Пластиковые рамки снабжены специальными направляющими (4), обеспечивающими ламинарный поток раствора. Скачок потенциала на исследуемой мембране измерялся с помощью двух вспомогательных хлорсеребряных электродов (Измерительная техника, Россия), соединенных с капиллярами Лuggина (7). Кончики капилляров находились на расстоянии 2.5 мм от поверхности исследуемой мембраны.

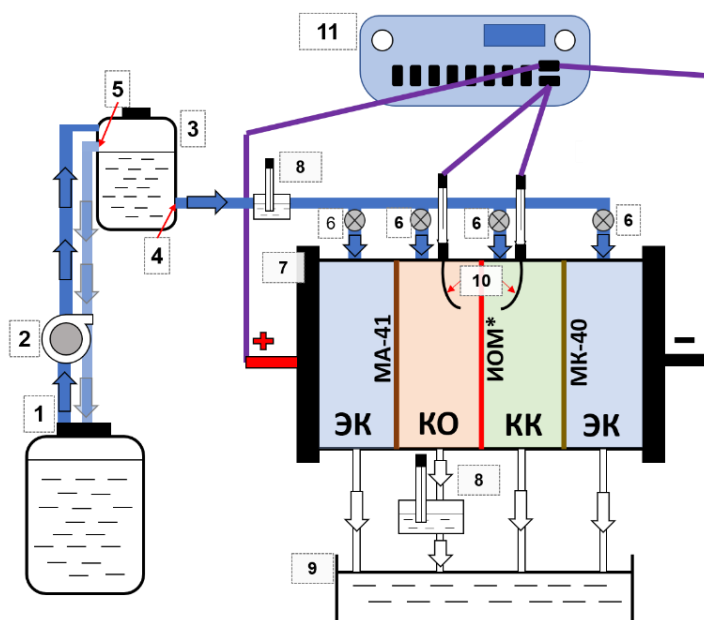


1 – прижимные плиты; 2 – платиновые поляризующие электроды; 3 – рамки из полиметилметакрилата; 4 – направляющие для формирования ламинарного потока раствора; 5,6 – входные и выходные коллекторы; 7 – капилляры Лuggина; 8 – вспомогательные мембраны; 9 – исследуемая мембрана.

Рисунок 2.7 – Схематическое изображение электрохимической ячейки

На рисунке 2.8 показана схема экспериментальной установки. Исходный раствор (0.02 М NaCl) перекачивается из резервуара (1) в резервуар (3) с помощью насоса (2). Через выходной коллектор (4) в резервуаре (3) раствор поступает в ячейку (7) и проходит через ее четыре камеры – электродные камеры (ЭК), камеру обессоливания (КО) и камеру концентрирования (КК). Затем раствор выводится во вспомогательный резервуар (9). Разность гидростатических давлений между резервуарами (3) и (9) является движущей силой потока раствора. Линейная скорость раствора в камерах ячейки постоянна (0.36 см/с) и регулируется клапанами (6). Постоянный уровень раствора в резервуаре (3) поддерживается путем выхода избытка раствора через выходной коллектор (5). Исходный раствор, а также раствор, вытекающий из КО, протекают через проточные ячейки (8), оснащенные

электродами для непрерывной регистрации pH. Использование резервуаров (1) и (3) позволяет подавать раствор без насосов, что уменьшает электрические помехи при измерении падения потенциала и исключает пульсацию жидкости внутри ячейки.



1 - резервуар с исходным раствором; 2 - насос; 3 - буферный резервуар с поступающим раствором; 4 - коллектор подачи раствора; 5 - коллектор для поддержания постоянного уровня раствора; 6 - клапаны; 7 - электрохимическая ячейка; 8 - проточные ячейки с pH-электродами; 9 - вспомогательный резервуар для отработанного раствора; 10 - вспомогательные электроды Ag/AgCl с капиллярами Луггина; 11 - Autolab PGSTAT 100

Рисунок 2.8 – Схема установки, используемой для определения электрохимических характеристик ИОМ

Для измерения скачка потенциала ($\Delta\phi$) и задачи плотности тока (i) использовался электрохимический комплекс Autolab PGSTAT-100N (Metrohm, США) (11). Вольтамперные характеристики измерялись в гальванодинамическом режиме со скоростью развертки тока 1.5×10^{-2} мА/с. Хронопотенциограммы измерялись в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока.

Массообменные характеристики мембран определяли в установке, схема которой аналогична представленной на рисунке 2.8. Эксперименты проводили

в процессе обессоливания растворов хлорида натрия и хлорида хрома (III). Отличие данной схемы заключалось в организации циркуляции растворов по контурам КО и КК. При проведении экспериментов в NaCl в камере обессоливания циркулировал раствор 0.03М (100 мл), в камере концентрирования – 0.02М (2 л); в случае растворов CrCl₃ – в камере обессоливания циркулировал раствор 0.0075М (100 мл), в камере концентрирования – 0.005М (2 л). В процессе экспериментов на выходе из обеих камер регистрировались значения электропроводности и pH с помощью соответствующих датчиков Эксперт-001 и Эксперт-002 (Эконикс-Эксперт, Россия). Эксперименты по обессоливанию растворов с использованием исследуемых мембран проводили в гальваностатическом режиме при силе тока 13.22 мА (в случае растворов NaCl) и 7.91 мА (в случае растворов CrCl₃) в течение времени, необходимого для достижения степени деминерализации, равной 50 %.

Для расчета теоретической предельной плотности тока, $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, в двумерном канале, образованном двумя плоскими мембранами, использовалось уравнение Левека [185] (уравнение 2.12), полученное в рамках конвективно-диффузионной модели.

$$i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 1.47 \frac{FDz_+C}{h(T_+ - t_+)} \left(\frac{h^2 v}{LD} \right)^{1/3}, \quad (2.12)$$

где

h и L – расстояние между мембранами и длина мембраны, м;

D – коэффициент диффузии электролита, см²/с;

z_+ – заряд противоионов;

t_+ – число переноса противоионов в растворе;

T_+ – эффективное число переноса противоионов в мембране;

v – линейная средняя скорость потока раствора, см/с.

Визуализация электроконвективных вихрей, возникающих в обедненном растворе вблизи поверхности мембран при заданной плотности тока проводилась с использованием миниатюрной электрохимической ячейки с длиной мембраны 5.1 мм [186]. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 2.9.

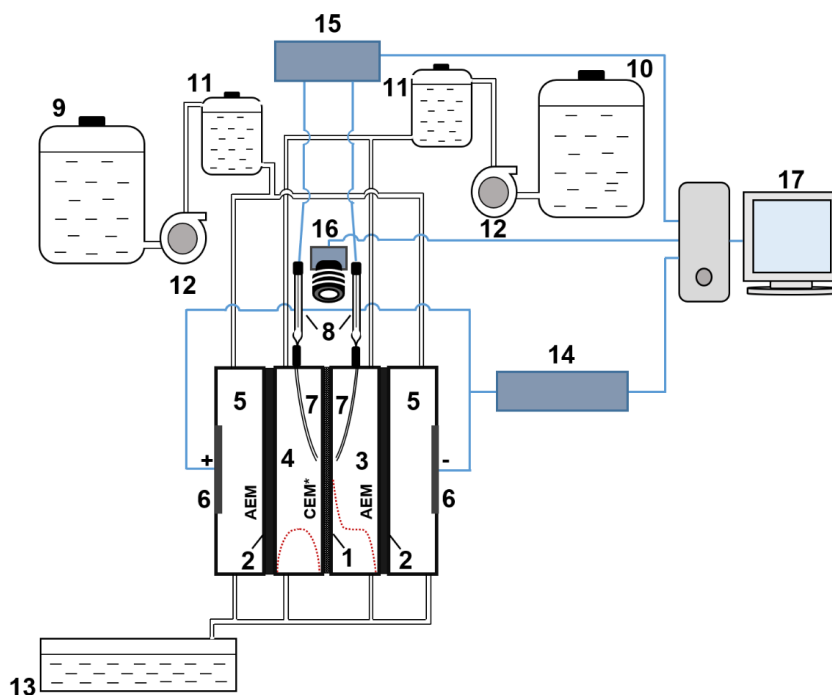


Рисунок 2.9 – Схема экспериментальной установки для визуализации электроконвективных вихрей на поверхности мембраны

Ячейка содержит исследуемую катионообменную мембрану (1) и вспомогательные анионообменные мембраны (2), образующие камеру обессоливания (3) и камеру концентрирования (4). Межмембранное расстояние в исследуемой камере составляло 3 мм. В электродных камерах (5) расположены платиновые поляризующие электроды (6). В электродных камерах циркулировал 0.02 М раствор NaCl, а в отсеках для КО и КК - раствор 0.02 М NaCl + 10 мкМ родамин 6G. Линейная скорость растворов составляла 0.07 см/с в КК и КО и 19 см/с в ЭК. Шприцевой насос Dixon Instilar 1428 (Dixon, Россия) (12) подает раствор электролита из резервуаров (9) и (10); буферные резервуары (11) предотвращают пульсацию раствора, которая может

быть вызвана использованием насоса; растворы, прошедшие через ячейку, перетекают в резервуар (13).

Капилляры Луггина (7) соединены с измерительными Ag/AgCl-электродами (8). Источник тока Keithley 2400 (Keithley, США) (14) устанавливает плотность тока в электрохимической ячейке; мультиметр Keithley 2010 (Keithley, США) (15) измеряет скачок потенциала между капиллярами Луггина. CMOS-камера оптического микроскопа (16), оснащенная люминесцентной приставкой и объективом, регистрирует вихри электроконвекции; компьютер (17) обеспечивает цифровую запись измеряемых характеристик. Размер вихревых структур оценивали по размеру темных зон [187]. Разрешение цифровой оптической системы позволяет регистрировать появление вихревых структур диаметром около 100 мкм и более. Результаты экспериментов по визуализации электроконвективных вихрей были получены И.А. Морозом (Кубанский Государственный Университет, Краснодар, Россия).

Все эксперименты по изучению транспортных и электрохимических характеристик проводились при температуре 25 °C.

2.5 Микрогетерогенная модель

Для количественного описания влияния структуры ионообменной мембраны на её транспортные характеристики в настоящей работе используется микрогетерогенная модель. Она позволяет установить взаимосвязь между структурой мембраны, её проницаемостью и селективностью, а также описывать транспорт ионов и воды на основе ограниченного набора структурных, термодинамических и кинетических параметров [85,87].

На рисунке 2.10 представлена схема структуры ионообменной мембраны, используемая в рамках микрогетерогенной модели. В её составе можно выделить полимерную матрицу с гидрофобными доменами,

микропоры, в которых происходит перекрывание электрических двойных слоёв, а также мезопоры, где двойные слои не перекрываются, однако по-прежнему занимают значительную часть объёма пор. В отличие от гомогенных мембран, гетерогенные ионообменные мембраны дополнительно содержат макропоры, которые, как правило, образованы пустотами между частицами ионообменной смолы и армирующим связующим материалом или тканью.

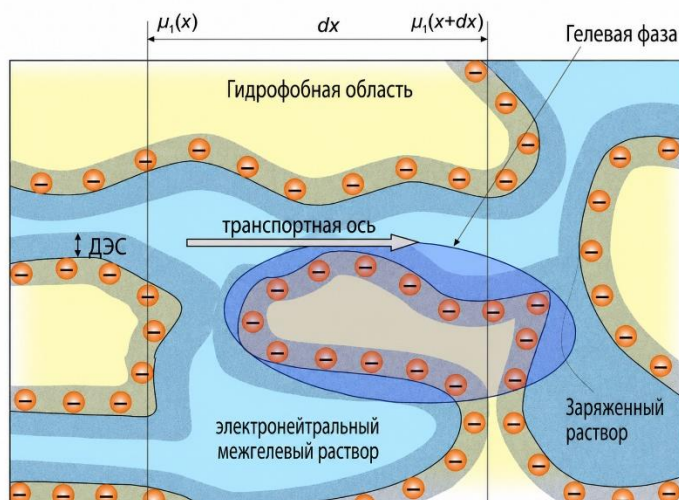


Рисунок 2.10 – Схематическое изображение структуры ионообменной мембраны и её основных элементов: фиксированные ионы, двойные электрические слои, сформированные на внутренних границах раздела, и электронейтральный раствор в центральной зоне межгелевых пространств. Гелевая фаза включает полимерную матрицу, несущую фиксированные ионы, и электрические двойные слои

В центральной части мезо- и макропор находится электрически нейтральный раствор, свойства которого (коэффициенты диффузии ионов и воды, диэлектрическая проницаемость) считаются идентичными свойствам внешнего раствора, находящегося в равновесии с мембраной. Поэтому в рамках микрогетерогенной модели этот раствор рассматривается как самостоятельная фаза, называемая фазой межгелевого электронейтрального раствора. Оставшаяся часть объёма мембраны образует гелевую фазу, представляющую собой гидратированную полимерную матрицу с фиксированными заряженными группами, заряд которых компенсируется подвижными противоионами. Гелевая фаза рассматривается как

микропористая среда, не содержащая электронейтрального раствора (рисунок 2.10).

В действительности чёткая граница между межгелевым электронейтральным раствором и электрическим двойным слоем у внутренних стенок пор отсутствует. Однако условное разделение материала мембраны на две фазы существенно упрощает математическое описание процессов переноса. В основе микрогетерогенной модели лежит предположение, что каждой из фаз можно приписать собственные физико-химические свойства, а эффективные транспортные характеристики мембраны определяются их совместным вкладом.

Для описания процессов переноса рассматривается представительный элементарный объём мембраны в виде слоя толщиной dx (рисунок 2.10). Размер этого слоя должен быть достаточно большим, чтобы он содержал все выделенные фазы мембраны. Предполагается, что в пределах слоя значения концентраций и электрического потенциала в каждой из фаз усредняются, а между фазами имеется локальное термодинамическое равновесие. При описании переноса ионов и воды задача состоит в получении эффективного коэффициента переноса L_i , который характеризует слой мембраны толщиной dx как функцию коэффициентов L_i^k (характеризующих отдельные фазы k) и структурно-геометрических параметров, характеризующих форму и взаимное расположение фаз.

Микрогетерогенная модель позволяет рассчитывать основные транспортные характеристики ионообменной мембраны, включая электропроводность, диффузионную проницаемость по отношению к электролиту, селективность (числа переноса ионов) и сорбцию электролита. Одним из её основных преимуществ является возможность количественного описания концентрационных зависимостей этих характеристик на основе единого набора структурных, термодинамических и кинетических параметров модели.

В рамках модели плотность потока ионов i через участок мембраны толщиной dx в гелевой фазе, j_i^g , или в растворе, j_i^s , согласно неравновесной термодинамике, может быть представлена следующим образом [85]:

$$j_i^g = -L_i^g \frac{d\mu_i^g}{dx}, \quad j_i^s = -L_i^s \frac{d\mu_i^s}{dx}, \quad (2.13)$$

где

L_i^g и L_i^s - феноменологические коэффициенты проводимости в геле и растворе соответственно;

$\frac{d\mu_i^g}{dx}$ и $\frac{d\mu_i^s}{dx}$ являются градиентами электрохимических потенциалов;

верхние индексы «g» и «s» относятся к фазе геля и фазе раствора соответственно.

Коэффициенты проводимости L_i^g и L_i^s пропорциональны значениям коэффициентов диффузии ионов D_i^s и D_i^g в соответствующих фазах [85,87]:

$$L_i^s = \frac{D_i^s c_i^s}{R_g T}, \quad L_i^g = \frac{D_i^g c_i^g}{R_g T}, \quad (2.14)$$

где

c_i^s и c_i^g представляют собой концентрации иона i в соответствующих фазах.

Эффективный коэффициент проводимости мембраны L_i при этом выражается следующим образом:

$$L_i = \left[f_1 (L_i^g)^\alpha + f_2 (L_i^s)^\alpha \right]^{1/\alpha}, \quad (2.15)$$

где

f_1 и f_2 представляют собой объемные доли гелевой фазы и межгелевого электронейтрального раствора ($f_1 = V^g/V^*$, $f_2 = V^s/V^*$, $f_1 + f_2 = 1$ (где V^g , V^s и V^* – объёмы геля, межгелевого раствора и мембраны соответственно);

α - структурный параметр, зависящий от положения фаз относительно оси переноса (при параллельном расположении фаз относительно этой оси $\alpha = 1$; при последовательном расположении $\alpha = -1$; в остальных случаях $-1 < \alpha < 1$).

Концентрации ионов в микропористом геле можно выразить через их концентрации в растворе, используя соотношение Доннана (приведенное ниже для случая катионообменной мембраны и электролита 1:1) [68]:

$$c_+^g c_-^g = K_D^g c_+^s c_-^s, \quad (2.16)$$

где

K_D – константа Доннана, характеризующая сродство коиона к матрице; индексы «-» и «+» обозначают анион (коион в общем случае) и катион (противоион) соответственно.

Кроме того, выполняется условие электрической нейтральности:

$$c_+^g = Q^g + c_-^g, \quad c_+^s = c_-^s = C, \quad (2.17)$$

где

Q^g – ионообменная емкость гелевой фазы (концентрация заряженных групп на единицу объема геля).

Q^g можно рассчитать, если известна общая обменная емкость мембраны, Q^* , а также объемная доля геля, f_1 , используя уравнение:

$$Q^g = \frac{Q^*}{f_1}. \quad (2.18)$$

Таким образом, для расчета в рамках микрогетерогенной модели, необходимо знать шесть основных входных параметров: два термодинамических – Q^s и K_D ; два структурных – f_l и α ; и два кинетических – D_+^g и D_-^g (коэффициенты диффузии противоиона и коиона в гелевой фазе). Предполагается, что коэффициенты диффузии катиона, D_+^s , и аниона, D_-^s , в межгелевом растворе, необходимые для расчетов, идентичны коэффициентам диффузии в свободном растворе.

Когда эти параметры известны, можно рассчитать коэффициенты L_i^k в фазе k ($k = g, s$). Характеристики транспорта (электропроводность, числа переноса ионов и диффузионная проницаемость) рассчитываются с использованием уравнений, связывающих коэффициенты проводимости Онзагера и Кедема-Качальского [85,188]:

$$t_+^* = \frac{z_+^2 L_+^g}{z_+^2 L_+^g + z_-^2 L_-^g} = \frac{z_+^2 L_i F^2}{\kappa} \quad (2.19)$$

$$\kappa = (z_+^2 L_+ + z_-^2 L_-) F^2 \quad (2.20)$$

$$P^* = (z_+ L_+ t_+^* + |z_-| L_- t_-^*) \frac{RT}{C} = \frac{2RT \kappa t_+^* t_-^*}{F^2 C}, \quad (2.21)$$

Важно отметить, что уравнения (2.19)–(2.21) применимы как в случае, когда мембрана находится в равновесии с внешним раствором, так и при наличии градиента концентрации по обе стороны мембраны (нулевой или ненулевой ток). В последнем случае уравнение выполняется локально для слоя мембраны, в котором концентрация виртуального раствора электролита равна C .

Также можно получить уравнения (2.22) и (2.23) [87]:

$$\kappa^* = \left(f_1(\kappa^g)^\alpha + f_2(\kappa^s)^\alpha \right)^{1/\alpha}, \quad (2.22)$$

$$P^* = \left(f_1(P^g)^\alpha + f_2(P^s)^\alpha \right)^{1/\alpha}. \quad (2.23)$$

В диапазоне молярных концентраций $0.1c_{iso} < C < 10c_{iso}$ (c_{iso} – концентрация, соответствующая точке изоэлектропроводности) и при условии, что параметр α достаточно мал ($|\alpha| \leq 0.2$), электропроводность ИОМ может быть выражена следующим образом:

$$\kappa = \left(\kappa^g \right)^{f_1} \left(\kappa^s \right)^{f_2}. \quad (2.24)$$

В этом случае зависимость $\lg \kappa$ vs. $\lg \kappa^s$, согласно уравнению (2.24), является линейной с угловым коэффициентом f_2 .

3 Сравнительный анализ свойств коммерческих мембран Nafion® и экспериментальных мембран типа Aquivion®

3.1 Физико-химические и структурные свойства

Исследуемые мембраны типа Aquivion® характеризуются выраженной неоднородностью поверхности, которая отчетливо наблюдается на оптических изображениях, представленных на рисунке 3.1. В отличие от коммерческой мембраны Nafion® 117, обладающей практически гладкой поверхностью, исследуемые образцы имеют развитый микрорельеф, включающий чередующиеся участки локальных углублений («долин», более светлых участков на рисунке 3.1) и локальных возвышений («холмов», более темных участков на рисунке 3.1). По-видимому, данная неоднородность формируется в процессе полива раствора полимера и обусловлена особенностями формирования структуры в процессе испарения растворителя и последующей термической обработки.

В таблице 3.1 приведены значения минимальной толщины мембраны, измеренной в области «долин», $d_{\min}$, максимальной толщины в области «холмов», $d_{\max}$, а также относительная площадь поверхности, приходящаяся на каждый из указанных типов участков.

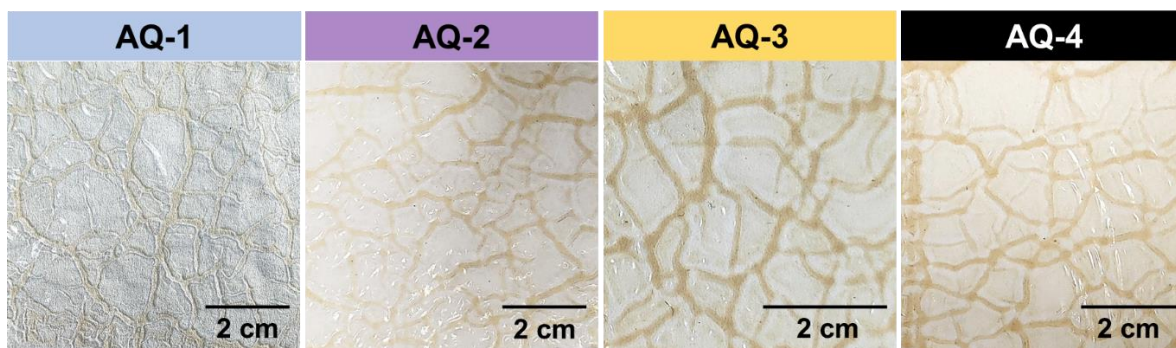


Рисунок 3.1 – Оптические изображения ионообменных мембран AQ-1, AQ-2, AQ-3, AQ-4

Полученные результаты показывают, что увеличение степени отжига, достигаемое как увеличением продолжительности, так и повышением температуры термообработки, сопровождается постепенным «сглаживанием» поверхности мембраны. При этом толщина мембраны, измеренная в «холмах», последовательно уменьшается, тогда как толщина, измеренная в области «долин», возрастает. Средняя толщина мембран, $d_{av} = \omega d_{min} + (1 - \omega) d_{max}$, незначительно уменьшается (рисунок 3.2). Таким образом, следствием отжига является перераспределение полимерной матрицы внутри мембраны, приводящее к более равномерному распределению толщины по поверхности.

Подобное изменение геометрии поверхности может быть связано с релаксацией внутренних механических напряжений. Аналогичный эффект выравнивания поверхности после термообработки ранее наблюдался для других перфторированных сульфокислотных мембран и связывался с процессами структурной релаксации и изменением степени фазового разделения гидрофильных и гидрофобных областей [189].

Таблица 3.1 – Толщина и доля площади поверхности холмов и долин

Мембрана	Отжиг		¹ ω , %	² $1-\omega$, %	³ d_{min} , МКМ	⁴ d_{max} , МКМ
	T, °C	Время, ч				
AQ-1	-	-	66	34	3.1±2.0	25±7
AQ-2	140	3	71	29	6.1±3.6	22±7
AQ-3	150	3	70	30	4.0±2.7	23±7
AQ-4	150	8	60	40	6.3±2.0	19±7
Nafion® 117	-	-	-	-	183±2	186±2

1 – доля площади поверхности «холмов»; 2 – доля площади поверхности «долин»; 3 – толщина мембраны, измеренная в «долинах» в равновесии с 0.5 М NaCl; 4 – толщина в «холмах» в равновесии с 0.5 М NaCl.

При последовательном уравнивании мембран с растворами NaCl возрастающей концентрации наблюдается постепенное уменьшение средней толщины мембран (рисунок 3.2), а также толщины, измеренной на холмах и на впадинах (рисунок 3.3).

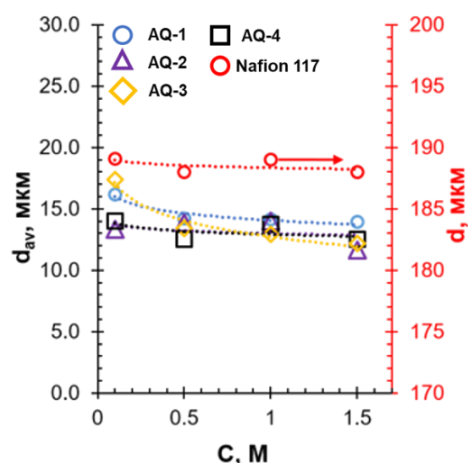


Рисунок 3.2 – Средняя толщина мембран AQ-1, AQ-2, AQ-3, AQ-4 (левая вертикальная ось) и эталонной мембраны Nafion® 117 (правая вертикальная ось) в зависимости от концентрации NaCl в растворе. Доверительный интервал для средней толщины составляет ± 3 мкм

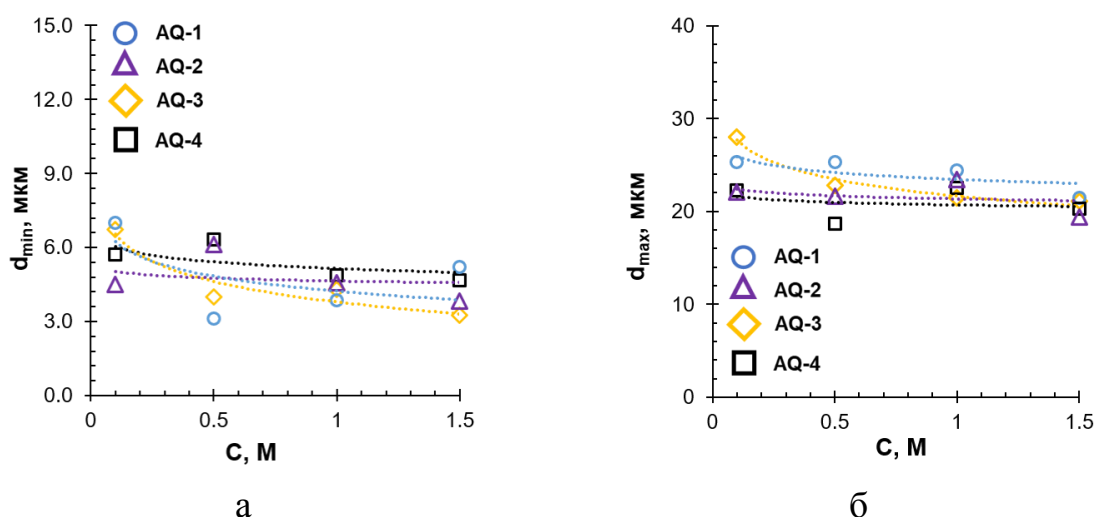


Рисунок 3.3 – Средняя толщина мембран AQ-1, AQ-2, AQ-3, AQ-4 в долинах (а) и холмах (б) в зависимости от концентрации раствора NaCl

Уменьшение толщины объясняется уменьшением результирующей силы растяжения, создаваемой разницей осмотического давления внутреннего и внешнего растворов, которая стремится растянуть матрицу [68,190]. По мере увеличения осмотического давления раствора, матрица мембраны сжимается, вытесняя часть воды из мембраны. Следует отметить, что уменьшение толщины мембраны сопровождается не только уменьшением ее размеров, но и изменением внутренней морфологии. Сжатие полимерной матрицы приводит к изменению взаимного расположения гидрофильных кластеров и соединяющих их каналов, что впоследствии оказывает существенное влияние

на транспортные характеристики мембран, рассмотренные в следующем разделе.

Физико-химические характеристики исследуемых мембран суммированы в таблице 3.2. В таблицу 3.2 также включены размеры пор для мембран типа Aquivion[®], определенные Голубковым С.С. и соавторами [31], и для мембраны Nafion[®] 117, определенные Gierke T.D. и соавторами [46], с использованием метода малоуглового рентгеновского рассеяния. Как следует из таблицы 3.2, термическая обработка оказывает комплексное влияние на физико-химические свойства исследуемых мембран.

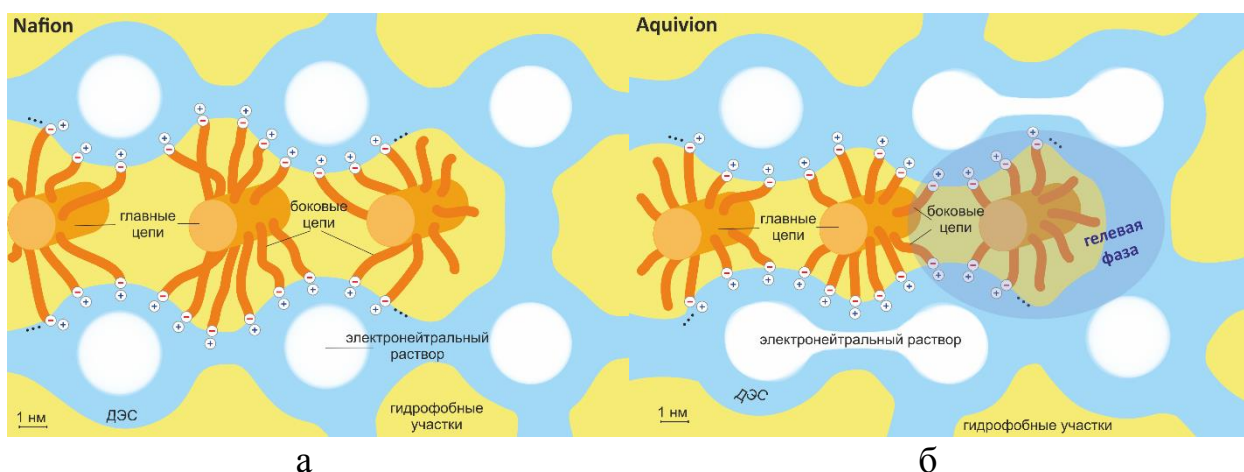
Таблица 3.2 – Некоторые физико-химические и структурные свойства экспериментальных мембран и референсной мембраны Nafion[®] 117

Мембрана	¹ ρ , г / см ³ наб. мб.	Q_{dry} , ммоль / г сух. мб.	² WU, %	³ R, Ω см ²	⁴ Размер пор, нм	
					Сухое состояние	Набухшее состояние
AQ-1	1.77	1.69±0.15	32.7	0.14±0.03	2.6	3.9
AQ-2	1.68	1.76±0.14	30.8	0.15±0.01	2.3	4.2
AQ-3	1.67	1.83±0.16	32.0	0.15±0.01	2.3	5.1
AQ-4	1.66	1.68±0.10	25.1	0.15±0.02	2.3	5.0
Nafion [®] 117	1.82	1.23±0.07	27.0	1.90±0.15	-	5.5

1 - доверительный интервал для плотности равен ± 0.04 ; 2 - доверительный интервал для влагосодержания равен $\pm 1.5\%$; 3 – в равновесии с 0.5M NaCl; 4 - данные для мембран типа Aquivion[®] были найдены по положению иономерного пика при МУРР, связанного с характерной длиной структурной периодичности [31]; характеристики Nafion[®] 117 определены как интервал Брэгга для мембраны Nafion[®] с $Q=1.2$ ммоль/г в работе [46].

Согласно измерениям МУРР [31,46], значения расстояния Брэгга [7,46], отражающие характерную длину структурной периодичности ионной фазы и интерпретируемые как среднее расстояние между соседними кластерами [46], в обоих типах мембран близки (таблица 3.2). Размер пор (гидрофильных доменов) в набухших AQ-1, AQ-2, AQ-3, AQ-4 увеличивается с отжигом от 3.9 нм (неотожженная AQ-1) до 5.0 нм (отжиг при 150°C в течение 8 часов, AQ-4). Известно, что более короткие боковые цепи в мембранах типа Aquivion[®]

ограничивают подвижность обменных SO_3^- групп по сравнению с более длинными боковыми цепями в Nafion[®], а также приводят к меньшей доле гидрофобного материала в составе мембраны. Можно предположить, что это должно привести к уменьшению длины каналов, соединяющих два соседних кластера и формированию более компактной системы кластеров и каналов в мембране (рисунок 3.4). Это также обуславливает более высокую концентрацию фиксированных ионов на единицу массы или объема мембраны в случае мембран типа Aquivion[®] (таблица 3.2). Подобные особенности строения могут способствовать повышению эффективности переноса противоионов без существенного увеличения проницаемости для коионов [9].



а б
Рисунок 3.4 – Схематическое изображение кластерно-канальной структуры мембран типа Nafion (а) и Aquivion (б)

Увеличение степени отжига мембран приводит к уменьшению их влагосодержания и толщины. В то же время AQ-1 (полученная без отжига) имеет самую высокую плотность по сравнению с другими образцами (таблица 3.2). Возможно, в процессе отжига происходит удаление какого-то компонента, что уменьшает плотность мембраны. Отметим, что Hensley и соавт. [62] и Li и соавт. [64] показали, что отжиг мембран из перфторсульфоновой кислоты при 165 °C не приводит к потере доступных функциональных групп.

Изменение влагосодержания мембран определяется конкуренцией нескольких факторов. С одной стороны, более высокая концентрация

фиксированных ионов вызывает большую движущую силу для набухания. С другой стороны, термическая обработка приводит к повышению жесткости полимерной матрицы, ограничивая возможность ее дальнейшего набухания, и уменьшению объема слабосвязанной воды, локализованной в межкластерных областях. В результате значение WU закономерно уменьшается в ряду $AQ-1 > AQ-2 \approx AQ-3 > AQ-4 \approx \text{Nafion}^{\text{®}} 117$.

3.2 Транспортные свойства

Экспериментальные зависимости удельной электропроводности, дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости и числа переноса противоионов исследуемых мембран от концентрации раствора NaCl представлены на рисунке 3.5. Интересно, что в случае всех исследованных образцов мембран типа Aquivion[®] с увеличением концентрации как электропроводность, так и селективность переноса противоионов в интервале концентраций от 1 до 1.5 М увеличиваются.

Следует отметить, что полученный результат существенно отличается от поведения большинства известных ионообменных мембран. Классически для ИОМ наблюдается известный компромисс: при увеличении электропроводности селективность уменьшается, и наоборот [83,191–193].

В случае Nafion[®] 117 электропроводность изменяется незначительно при изменении концентрации внешнего раствора, в то время как селективность снижается (рисунок 3.5а и 3.5в). Такое поведение хорошо согласуется с классическими представлениями о влиянии увеличения концентрации электролита на транспортные свойства ионообменных мембран. Рост концентрации внешнего раствора приводит к увеличению содержания коионов в мембране вследствие ослабления доннановского исключения, что сопровождается увеличением их вклада в общий перенос заряда и, как следствие, снижением селективности мембраны.

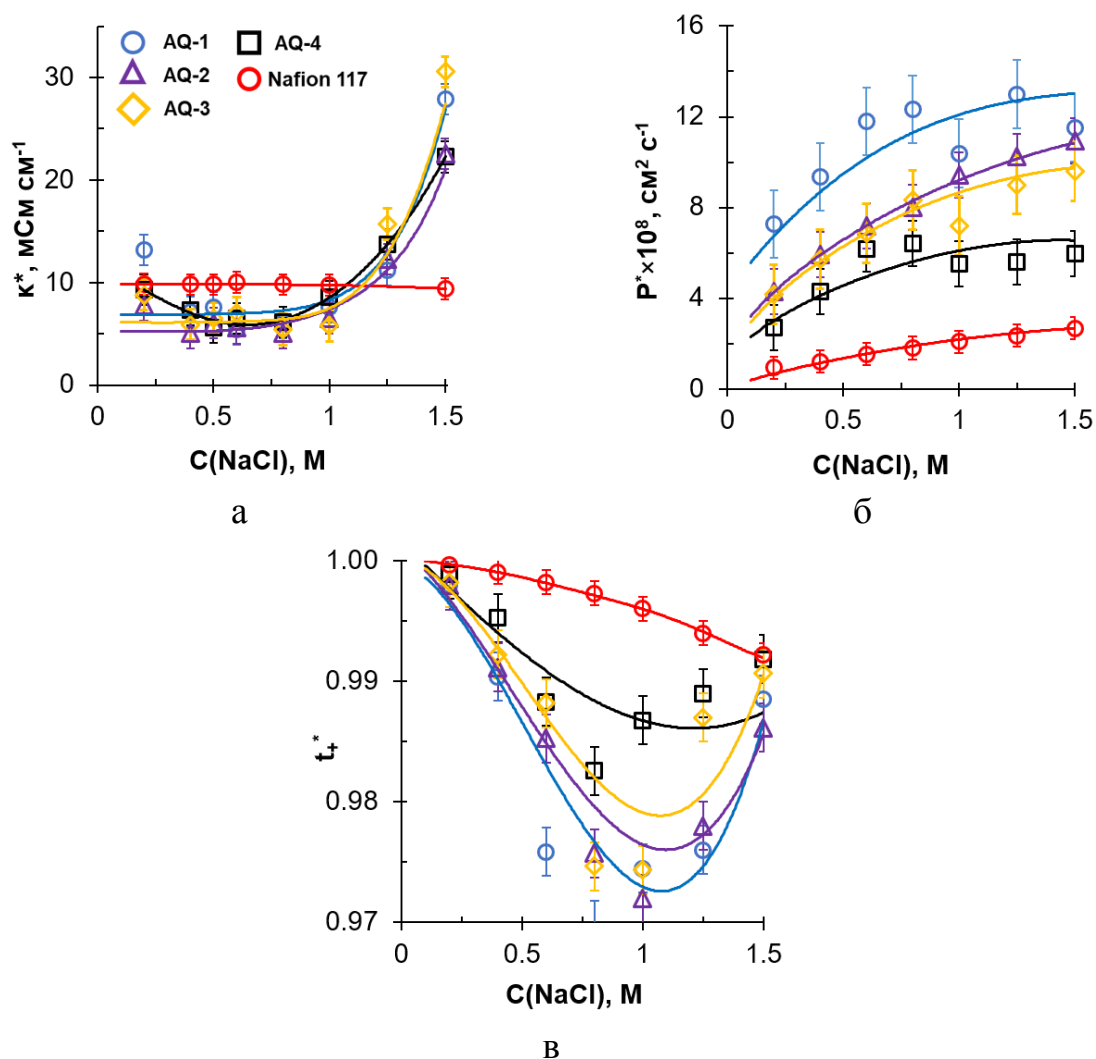


Рисунок 3.5 – Удельная электропроводность (а), дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости (б) и число переноса противоионов (в) исследуемых мембран в зависимости от концентрации NaCl. Маркеры соответствуют экспериментальным результатам; линии соответствуют расчетам с использованием микрогетерогенной модели

Необычное поведение мембран типа Aquivion® дает очень интересные данные для поиска путей преодоления компромисса между проводимостью и селективностью. Важно оценить, какие структурные изменения могут происходить в ионообменной мембране, что приводит к одновременному повышению как проводимости, так и чисел переноса противоионов.

Температура и продолжительность отжига оказывают значительное влияние на диффузионную проницаемость мембран типа Aquivion®. С увеличением степени отжига дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости снижается в ряду: AQ-1 > AQ-2 > AQ-3 > AQ-4. Закономерно,

в том же порядке увеличивается селективность образцов (числа переноса противоионов). Это связано с формированием более плотной и жесткой матрицы в результате отжига. Данные наблюдения являются прямой иллюстрацией связи «способ получения - структура - свойства».

Для обработки экспериментально наблюдаемого одновременного увеличения электропроводности и селективности мембран типа Aquivion® при повышении концентрации внешнего раствора была использована математическая модель, разработанная кандидатом химических наук Козмаем А.Э. и Кислым А.Г. (Кубанский Государственный Университет, Краснодар, Россия) на основе микрогетерогенной модели (раздел 2.5) [87]. Подробное математическое описание модели приведено в работе [32], тогда как в настоящем разделе основное внимание уделено физической интерпретации полученных результатов. Модель дает возможность определить, как именно должны изменяться параметры мембраны при увеличении концентрации внешнего раствора, чтобы расчет дал тот же вид концентрационной зависимости электропроводности, диффузионной проницаемости и числа переноса противоионов, что и эксперимент. Таким образом, результаты моделирования являются важным инструментом проверки сформулированных представлений о механизме транспорта в исследуемых мембранах.

В рамках разработанной модели для расчета κ^* , P^* и t_+^* необходимо указать 6 входных параметров мембраны, как и в классической микрогетерогенной модели (раздел 2.5). Входные параметры модели, предполагавшиеся независимыми от концентрации внешнего раствора, представлены в таблице 3.3. Значения α , f_1 и K_D были скорректированы для достижения наилучшего соответствия экспериментальным данным, принимая во внимание, что f_1 определяет наклон зависимости $\log \kappa^*$ vs. $\log C$, в то время как α и K_D в основном определяют наклон и положение зависимости $\log P^*$ vs. $\log C$ соответственно [87].

Таблица 3.3 – Входные параметры модели

Мембрана	${}^I Q^g$, ммоль/см ³ наб. геля	α	f_1	K_D
AQ-1	2.3	0.47	0.95	0.3
AQ-2	2.6	0.42	0.95	0.3
AQ-3	2.0	0.42	0.955	0.3
AQ-4	2.0	0.41	0.96	0.3
Nafion® 117	1.7	0.30	0.97	0.3

1 – Q^g – обменная емкость гелевой фазы, которая рассчитана в соответствии с формулой $Q^g = Q_{dry}^* \rho / [(1+W) f_1]$.

Как следует из данных таблицы 3.3, значения K_D и f_1 практически одинаковы для всех мембран, включая Nafion® 117. Значение f_1 довольно близко к 1, что означает, что доля объема, занимаемая электронеутральным раствором во всех исследованных мембранах, очень мала и не превышает 5 %. Подобный результат полностью согласуется с современными представлениями о структуре гомогенных перфторсульфокислотных мембран, не содержащих армирующей ткани или инертного связующего [87,89,175].

В отличие от структурных и термодинамических параметров модели, для кинетических параметров D_+^g и D_-^g не удалось подобрать постоянных значений, которые обеспечивали бы удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных концентрационных зависимостей одновременно для электропроводности, диффузионной проницаемости и числа переноса противоионов. Иными словами, перенос ионов не может быть описан в рамках модели, предполагающей неизменность кинетических характеристик гелевой фазы при изменении условий внешней среды. В то же время, если допустить, что D_+^g и D_-^g являются функциями концентрации внешнего раствора, представленными на рисунке 3.6, то результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными (сплошные линии, рисунок 3.5).

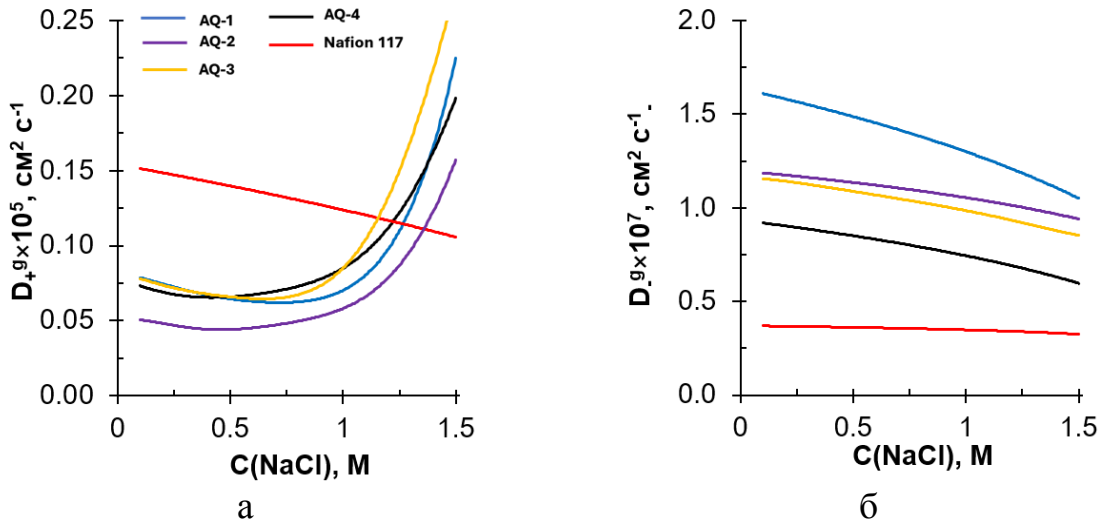


Рисунок 3.6 – Коэффициенты диффузии противоионов (а) и коионов (б) в гелевой фазе мембран в зависимости от концентрации внешнего раствора. Условные обозначения ко всем графикам приведены на панели (а)

Согласно микрогетерогенной модели (раздел 2.5), удельная электропроводность мембраны определяется электропроводностью как гелевой фазы, κ^g , так и межгелевого раствора, κ^s . Поскольку исследуемые мембраны являются гомогенными, а значение параметра f_1 близко к 0.95, основной вклад в перенос заряда вносит именно гелевая фаза. Следовательно, увеличение общей электропроводности мембраны с ростом концентрации раствора, например, от ~ 10 мСм/см при $C=1$ М до ~ 25 мСм/см при $C=1.5$ М, происходит в основном за счет увеличения проводимости гелевой фазы, в то время как вклад раствора значительно ниже.

Согласно модели, электропроводность мембраны определяется проводимостью гелевой фазы κ^g и межгелевого раствора κ^s , как показано в уравнении (2.22). Поскольку концентрация коионов в гелевой фазе низка, величиной L_-^g в уравнении (2.20) можно пренебречь по сравнению с L_+^g в первом приближении, тогда κ^g пропорциональна обменной емкости гелевой фазы Q^g и коэффициенту диффузии противоиона в этой фазе D_+^g , уравнение (2.14), то есть

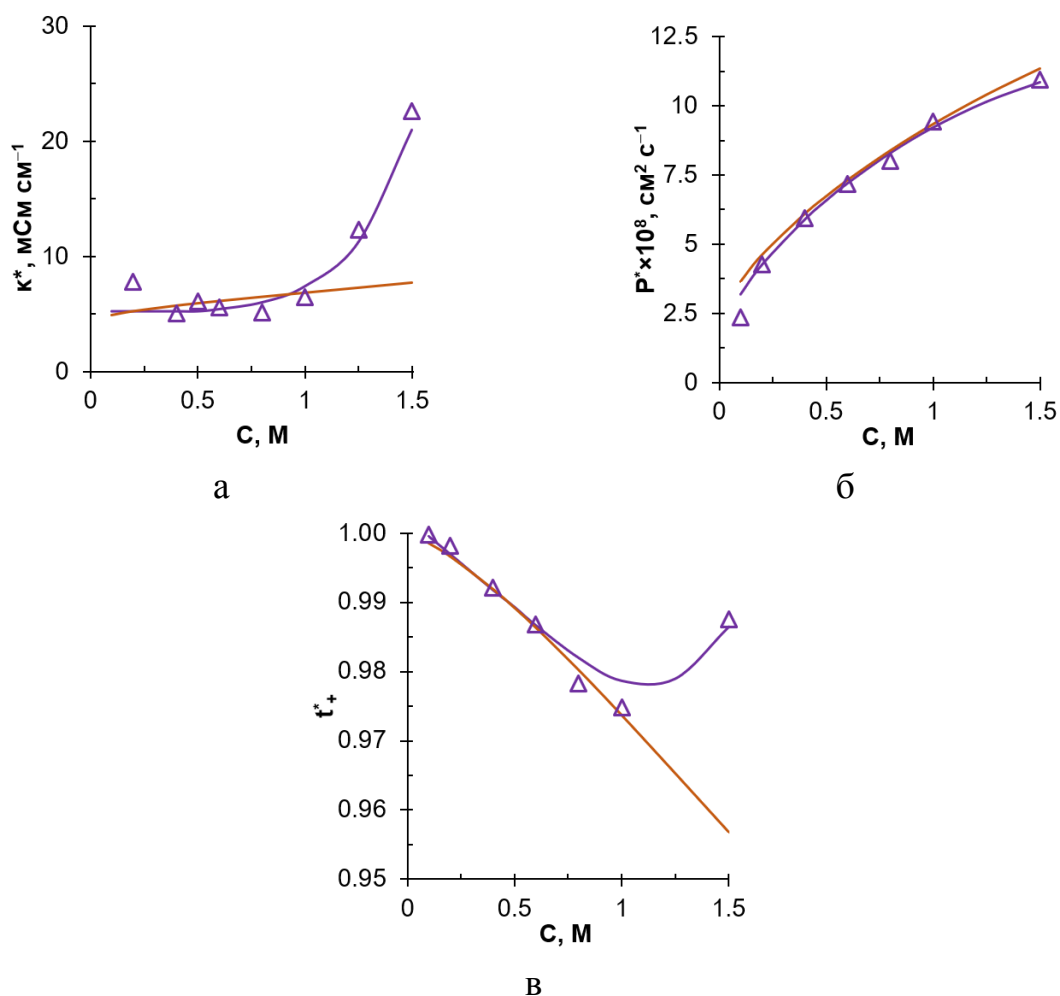
$$\kappa^g \approx D_+^g Q^g F^2 / RT \quad (3.1)$$

Уравнение (3.1) показывает, что проводимость гелевой фазы пропорциональна произведению $D_+^g Q^g$. Значение Q^g лишь незначительно увеличивается с увеличением концентрации из-за уменьшения влагосодержания (рисунок 3.2 показывает, что толщина мембраны уменьшается на 10–15 % в диапазоне 0–1.5 М). Изменение этого параметра оказывается недостаточным для объяснения почти двукратного увеличения электропроводности мембран Aquivion®. Следовательно, именно увеличение D_+^g вызывает рост электропроводности мембраны.

Аналогичный анализ позволяет интерпретировать изменение диффузионной проницаемости мембраны. Согласно уравнениям (2.14) и (2.21) (раздел 2.5) и с учетом того, что t_+^g очень близко к 1, коэффициент диффузионной проницаемости гелевой фазы, P^g , можно приблизительно представить как пропорциональный произведению коэффициента диффузии коиона и концентрации коиона в гелевой фазе:

$$P^g \approx 2D_-^g c_-^g / C \quad (3.2)$$

Предположение, что D_-^g остается постоянным, приводит к завышенной величине диффузионной проницаемости мембраны (оранжевые линии, рисунок 3.7б) и к заниженной оценке числа переноса противоионов в мембране (оранжевые линии, рисунок 3.7в) при $C=1.5$ М. Для получения хорошего соответствия между моделированием и экспериментом необходимо предположить, что D_+^g увеличивается, а D_-^g уменьшается с увеличением концентрации внешнего раствора (фиолетовые линии, рисунок 3.7).



Маркеры соответствуют экспериментальным результатам для мембраны AQ-2; оранжевые линии соответствуют расчетам с использованием модели с постоянными коэффициентами диффузии противоионов и коионов в гелевой фазе мембраны: $D_+^g = 4.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $D_-^g = 1.14 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; фиолетовые линии имеют то же значение, что и на рисунке 3.5

Рисунок 3.7 – Удельная электропроводность (а), дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости (б) и число переноса противоионов (в) в мембране как функции концентрации NaCl.

Очевидно, что сжатие матрицы мембраны при увеличении концентрации внешнего раствора, приводит к снижению влагосодержания и к общему уменьшению порового пространства. Однако, если ожидать, что это приводит только к уменьшению D_-^g , то увеличение электропроводности мембраны при концентрациях $>1 \text{ M}$ трудно объяснить без предположения об увеличении D_+^g , поскольку подвижность противоионов контролирует проводимость геля. Следовательно, наблюдаемые изменения транспортных характеристик должны быть обусловлены более сложной перестройкой внутренней

структуры мембраны. На рисунке 3.8 проиллюстрирована предполагаемая структурная перестройка в мембранах типа Aquivion[®], которая могла бы привести к такому поведению катионов и анионов в объеме мембраны.

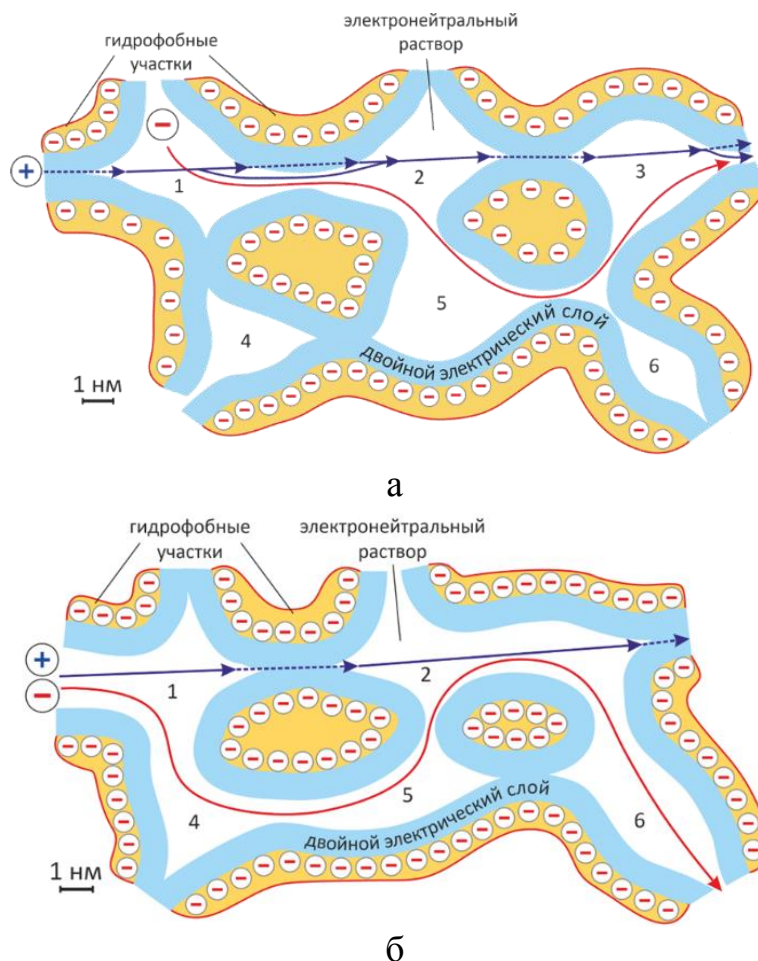


Рисунок 3.8 – Схематическое представление структурных изменений, происходящих в мембране типа Aquivion[®] при изменении концентрации внешнего раствора от более низкого (а) до более высокого (б) значения

По-видимому, уменьшение влагосодержания и сжатие мембраны с увеличением концентрации внешнего раствора приводит к слиянию двух соседних кластеров (2 и 3 на рисунке 3.8) в кластерно-канальной структуре мембран типа Aquivion[®], что устраняет один узкий межкластерный канал, препятствующий движению катионов. Устранение такого препятствия приводит к увеличению эффективной подвижности противоионов. Одновременно сжатие матрицы может привести к сужению некоторых межкластерных каналов, делая их практически непроницаемыми для коионов.

В результате траектория движения (фактор извилистости) коионов увеличивается, что снижает их эффективный коэффициент диффузии в мембране.

Для мембраны Nafion[®] результаты моделирования показывают уменьшение как D_+^g , так и D_-^g с увеличением концентрации внешнего раствора (рисунок 3.6). По-видимому, более длинные боковые цепи Nafion[®] и меньшая концентрация фиксированных ионов в этой мембране создают менее выгодные условия для локального объединения соседних гидрофильных доменов. В этом случае уменьшение влагосодержания приводит главным образом к общему сокращению гидрофильной фазы, сопровождающемуся снижением подвижности как противоионов, так и коионов.

Интересно отметить, что термический отжиг и увеличение концентрации внешнего раствора приводят к сходным изменениям транспортных характеристик исследуемых мембран. В обоих случаях наблюдаются уменьшение толщины и влагосодержания мембраны, увеличение размеров гидрофильных доменов (таблица 3.2) и повышение селективности переноса противоионов (рисунок 3.5). По-видимому, объяснение заключается в том, что в обоих случаях происходит снижение влагосодержания мембраны.

3.3 Электрохимические характеристики

Для всех исследуемых образцов были изучены электрохимические характеристики в растворе 0.02M NaCl. Особый интерес представляют величина предельной плотности тока и особенности перехода системы в сверхпредельный режим, поскольку именно эти параметры во многом определяют максимально достижимую производительность процесса и его энергетическую эффективность. Согласно классической теории, предельная плотность тока достигается в системе, когда концентрация ионов на поверхности мембраны близка к нулю [194–196]. Существуют две основные

причины, которые могут обеспечить наличие сверхпредельного тока: (1) генерация новых переносчиков тока, ионов H^+ и OH^- на границе раздела обедненный раствор/мембрана в результате каталитического расщепления воды [194,197–199], и (2) электроконвекция, которая усиливает перенос ионов из основного раствора к поверхности мембраны и способствует удалению обедненного раствора с поверхности мембраны в основной раствор [200–203]. Относительный вклад этих механизмов определяется структурными особенностями мембраны, химической природой ее поверхности и гидродинамическими условиями проведения процесса.

Вольтамперные характеристики исследуемых мембран, представленные на рисунке 3.9а, демонстрируют существенные различия между экспериментальными мембранами типа Aquivion® и коммерческой мембраной Nafion® 117.

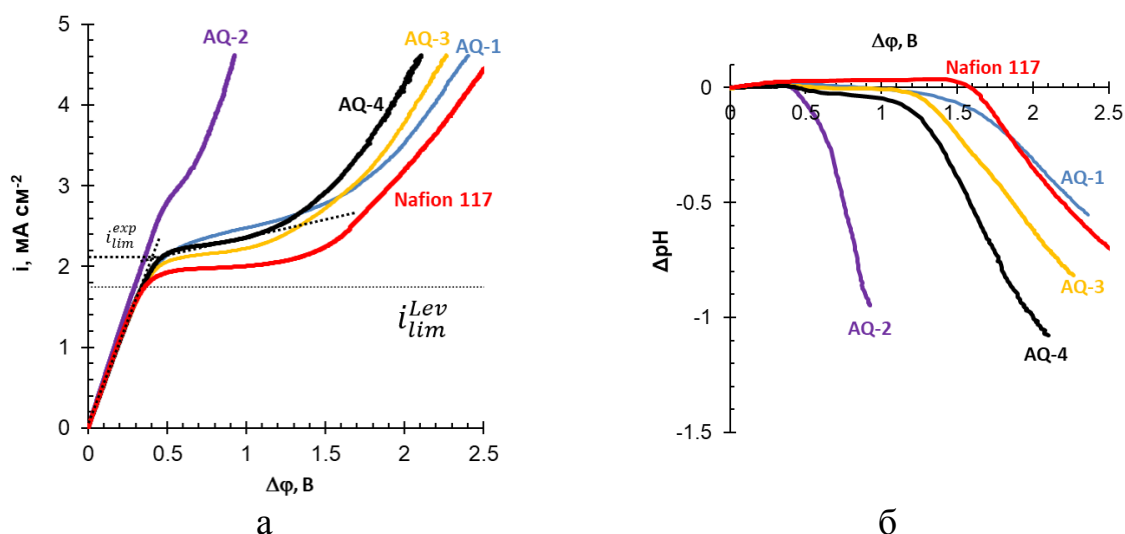


Рисунок 3.9 – Вольтамперные характеристики (а) и соответствующие им значения разницы рН на входе и выходе камеры обессоливания (б) в 0.02 М растворе NaCl

Для всех исследованных мембран Aquivion® наблюдаются более высокие значения предельной и сверхпредельной плотности тока по сравнению с Nafion® 117 при одинаковом скачке потенциала на мембране. Наиболее выраженный эффект наблюдается для мембраны AQ-2, которая

характеризуется минимальным скачком потенциала во всем исследованном диапазоне плотностей тока.

Для установления механизма, преимущественно определяющего особенности сверхпредельного переноса в исследуемых мембранах, была выполнена оценка скорости генерации H^+/OH^- ионов путем измерения ΔpH между раствором, выходящим из камеры обессоливания, и исходным раствором, подаваемым в камеру обессоливания (рисунок 3.9б). Отметим, что значение pH раствора, проходящего через КО, изменяется из-за реакций генерации H^+ и OH^- ионов, происходящих на границах раздела мембрана/обедненный раствор как катионообменной (исследуемой) мембраны, так и анионообменной (вспомогательной) мембраны, образующих эту камеру (рисунок 3.10). На границе раздела АОМ/раствор генерируются ионы H^+ , которые поступают в камеру обессоливания, в то время как ионы OH^- проходят через АОМ в соседнюю электродную камеру. На границе раздела КОМ/раствор расщепление воды приводит к образованию ионов OH^- , которые поступают в КО, а ионы H^+ проходят через КОМ в камеру концентрирования [198,204].

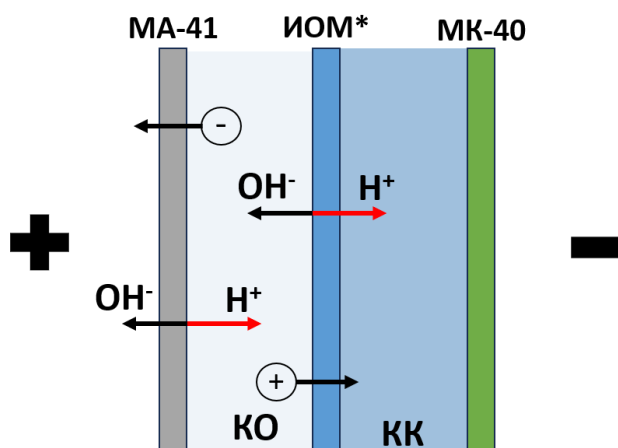
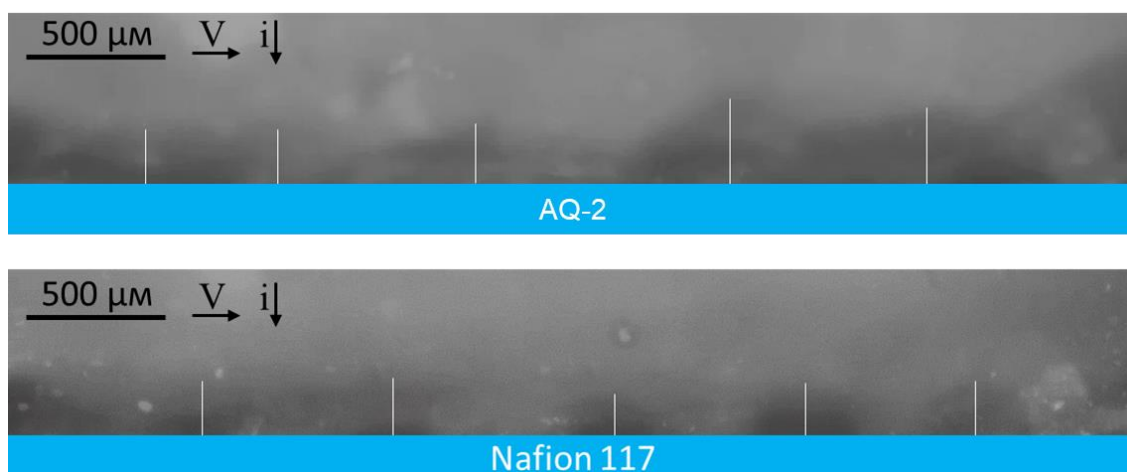


Рисунок 3.10 – Схема диссоциации воды, происходящей на поверхностях анионообменной (МА-41) и исследуемой катионообменной (ИОМ*) мембран, образующих камеру обессоливания

Поскольку во всех проведенных экспериментах значение pH раствора, выходящего из КО, меньше pH исходного раствора, можно сделать вывод, что

скорость расщепления воды на АОМ выше, чем на КОМ. Поэтому уменьшение величины ΔpH при замене исследуемой катионообменной мембраны отражает снижение ее собственного вклада в расщепление воды. Как следует из рисунка 3.9б, самая низкая скорость расщепления воды наблюдается на мембране AQ-2, и эта скорость увеличивается по мере продвижения по ряду: $AQ-2 < AQ-4 < AQ-3 < AQ-1 \approx \text{Nafion}^{\text{®}} 117$.

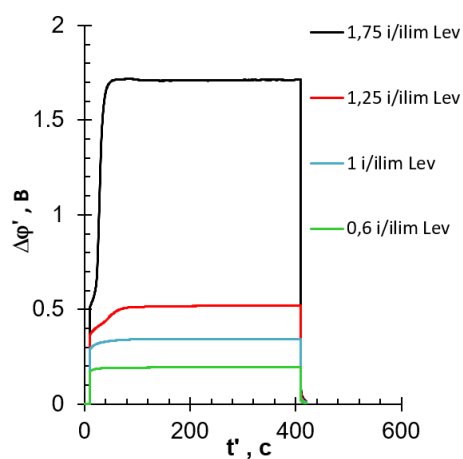
Следовательно, наблюдаемое увеличение сверхпредельного переноса в случае мембраны AQ-2 обусловлено механизмом электроконвекции [205]. Для проверки этого предположения была проведена прямая визуализация электроконвективных вихрей, возникающих вблизи поверхности исследуемых мембран. Полученные изображения электроконвективных вихрей представлены на рисунке 3.11. Результаты этого эксперимента показывают, что размер электроконвективных вихрей значительно больше вблизи мембраны AQ-2, чем вблизи $\text{Nafion}^{\text{®}} 117$, что свидетельствует о более слабом перемешивании приповерхностного слоя раствора в случае последней. Вероятно, определяющую роль в данном случае играет морфология поверхности исследуемых мембран. Как было показано в разделе 3.1, поверхность мембран AQ-серии характеризуется выраженной микрорельефностью и состоит из чередующихся участков локальных выступов и углублений. Такая поверхность существенно отличается от относительно гладкой поверхности мембраны $\text{Nafion}^{\text{®}} 117$. Согласно [201,206,207] геометрическая неоднородность поверхности ионообменных мембран способствует более раннему возникновению электроконвективной неустойчивости и увеличению интенсивности вихревых течений вблизи поверхности мембраны.



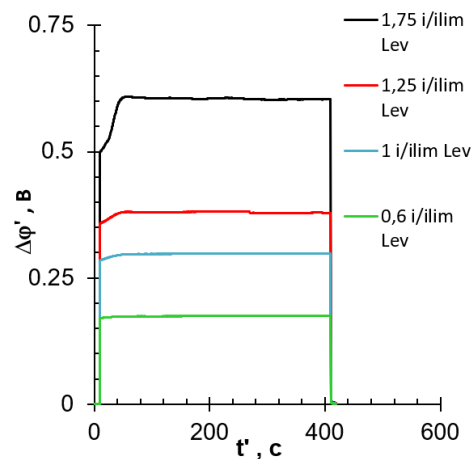
Вертикальные полосы предназначены для облегчения количественной оценки размера вихрей

Рисунок 3.11 – Снимки электроконвективных вихрей, возникающих в обедненном растворе на AQ-2 и Nafion® 117 при плотности тока $i = 1.1 \text{ mA cm}^{-2}$ ($8.6 i_{lim}^{Lev}$) и $t = 8.6 \pm 0.3 \text{ s}$ после включения тока

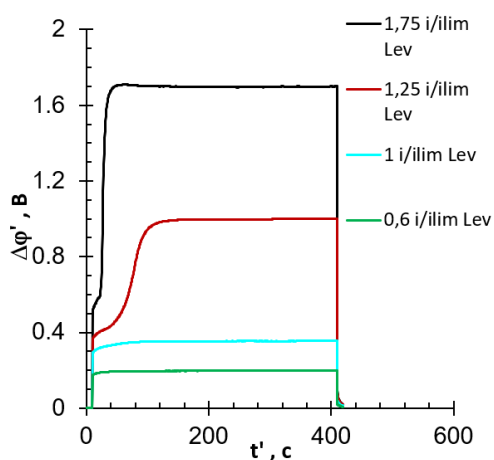
Дополнительная информация о механизмах массопереноса была получена методом хронопотенциометрии, одним из наиболее информативных методов исследования транспортных процессов в электромембранных системах [208,209]. Хронопотенциограммы исследуемых мембран представлены на рисунке 3.12. Сравнение хронопотенциограмм показывает, что при одинаковой плотности тока величина потенциала возрастает в следующем порядке: AQ-2 < AQ-4 < AQ-3 < AQ-1 < Nafion® 117. Интересно, что этот порядок почти идентичен порядку увеличения скорости генерации H^+/OH^- ионов. Следовательно, существует корреляция между скоростью расщепления воды и степенью электроконвекции: чем ниже скорость расщепления воды, тем интенсивнее электроконвекция. Эта антагонистическая корреляция также была отмечена ранее для ряда мембран типа Nafion® с внедренными наночастицами диоксида кремния [150] и для других мембран [210]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными вольтамперометрии (рисунок 3.9) и прямой визуализации электроконвективных вихрей (рисунок 3.11).



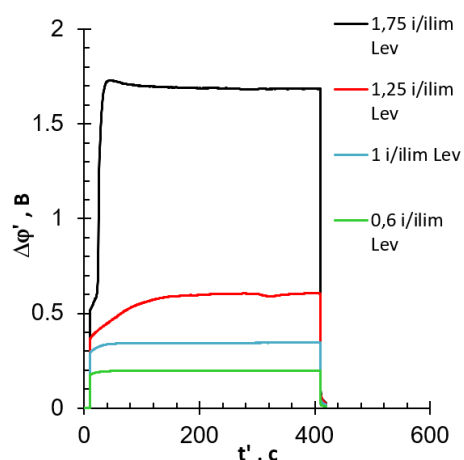
а



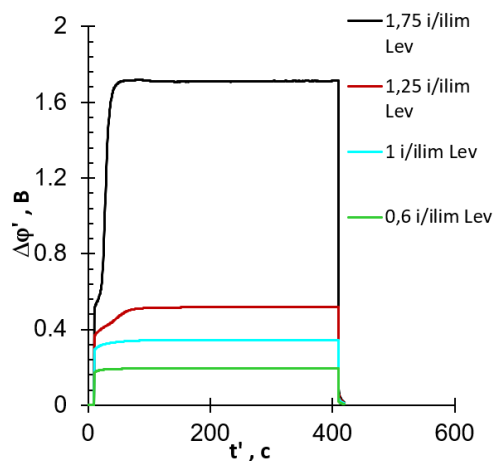
б



в



г



д

Рисунок 3.12 – Хронопотенциограммы мембран AQ-1 (а), AQ-2 (б), AQ-3 (в), AQ-4 (г) и Nafion® 117 (д) в растворе 0.02M NaCl при различных плотностях тока

Заключение к главе 3

В результате комплексного исследования структуры и транспортных свойств экспериментальных перфторированных сульфокислотных мембран типа Aquivion® установлено, что их поведение существенно отличается от поведения коммерческой мембраны Nafion® 117 и определяется особенностями морфологии, обусловленными короткими боковыми цепями полимера (SSC).

Впервые обнаружено, что в отличие от Nafion® и большинства других ИОМ, для мембран типа Aquivion® наблюдается одновременное увеличение электропроводности и селективности при росте концентрации внешнего раствора NaCl в интервале концентраций 0.5-1.5 М. Это необычное поведение служит примером прорыва в хорошо известном компромиссе между проводимостью и селективностью. Такое поведение можно объяснить комбинированным эффектом увеличения размера проводящих мезопор/ионных кластеров (подтвержденным измерениями МУРР [31]) и одновременным уменьшением размера межкластерных проводящих каналов. Эти изменения в структуре мембран, вероятно, обусловлены их короткими боковыми цепями и относительно лабильной структурой. Математическое моделирование показывает, что концентрационные зависимости удельной электропроводности, диффузионной проницаемости и числа переноса ионов могут быть количественно описаны только при предположении, что коэффициент диффузии противоионов в гелевой фазе увеличивается, а коэффициент диффузии коионов уменьшается с увеличением концентрации.

Показано, что термический отжиг приводит к уменьшению толщины и влагосодержания, увеличению характерного размера гидрофильных доменов при сохранении высокой обменной емкости. Отжиг мембран типа Aquivion® значительно снижает диффузионную проницаемость и повышает селективность этих мембран, не приводя к заметному снижению их проводимости. Влияние отжига на структуру мембраны качественно

аналогично влиянию, оказываемому увеличением концентрации внешнего раствора.

Показано, что мембраны типа Aquivion® характеризуются более высокими предельными плотностями тока по сравнению с Nafion® 117. Комплекс результатов вольтамперометрии, хронопотенциометрии, измерений рН и прямой визуализации электроконвективных вихрей свидетельствует, что увеличение сверхпредельного переноса обусловлено преимущественно более интенсивным развитием электроконвекции.

Таким образом, выполненное исследование позволило установить связь между способом получения, составом, формируемой структурой и транспортными свойствами мембран типа Aquivion®. Полученные результаты расширяют современные представления о механизмах переноса в SSC перфторированных сульфокислотных мембранах и могут служить основой для целенаправленной разработки новых ионообменных материалов с улучшенным сочетанием электропроводности и селективности.

4 Исследование влияния состава и структурной организации экспериментальных ионообменных мембран на основе привитых сополимеров ПВДФ на их физико-химические и транспортные свойства

4.1 Физико-химические и структурные свойства

Снимки поверхности мембран, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4.1), свидетельствуют о том, что оба исследуемых образца (PM-SPA-1, PM-SPA-2) обладают пористой структурой. Мембрана PM-SPA-1 характеризуется большей пористостью: диаметр пор изменяется в диапазоне 56-138 нм при их поверхностной плотности $1.4 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. Подобная морфология близка к структуре трековых мембран, для которых характерно хаотичное расположение выходов пор на поверхности [130]. Уменьшение размеров пор и снижение их поверхностной плотности в мембране PM-SPA-2, вероятно, связано с введением сшивающего агента, ограничивающего подвижность полимерных цепей при формировании структуры мембраны. В результате образуется более плотная полимерная матрица с меньшим количеством открытых пор.

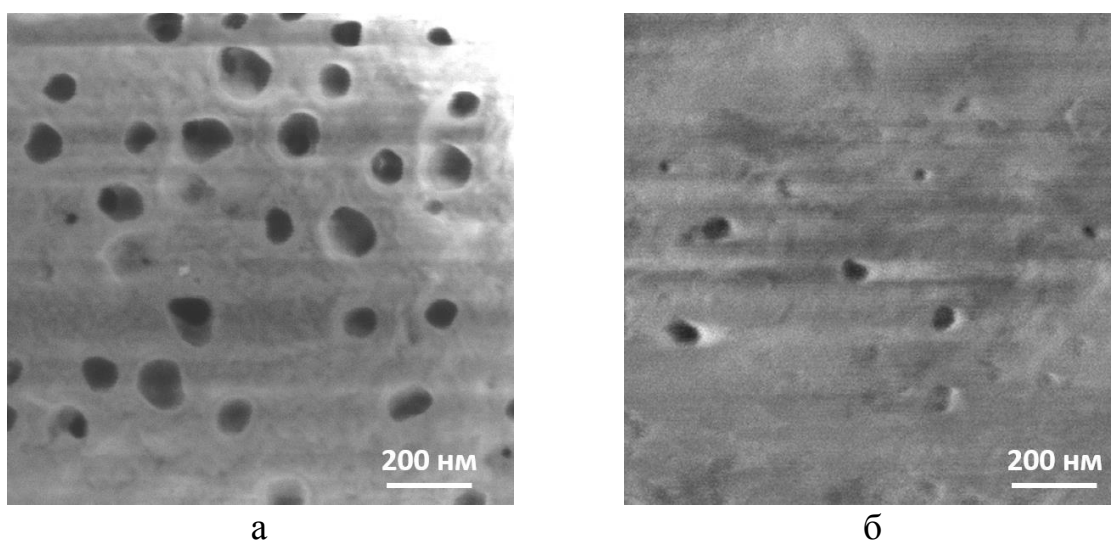


Рисунок 4.1 – Изображения поверхности PM-SPA-1 (а) и PM-SPA-2 (б), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

В таблице 4.1 приведены основные структурные характеристики исследуемых мембран, а также данные для трековой мембраны #811, имеющей сходную морфологию (данные получены Сарапуловой В.В. и соавторов [211]).

Таблица 4.1 – Структурные характеристики мембран

Мембрана	Диаметр пор, нм	Плотность пор, см ⁻²	Толщина мембраны, мкм
PM-SPA-1	56-138	1.4×10⁹	*29±2
PM-SPA-2	20-58	2.8×10⁸	*86±2
ТМ #811	50	3×10 ⁹	10±1

* - в равновесии с раствором 0.05 М HCl.

Сравнение физико-химических характеристик исследуемых мембран (таблица 4.2) показывает, что мембраны на основе ПВДФ (PM-SPA-1, CJMC-3, CJMC-4) характеризуются относительно высоким влагосодержанием, несмотря на сравнительно низкую обменную емкость мембран PM-SPA-1 и CJMC-3. Следует отметить, что Q мембран PM-SPA-1 и PM-SPA-2 существенно ниже, чем у коммерческих ионообменных мембран, например перфторированной сульфокислотной Nafion[®] 117 или CJMC-4, матрица которой основана на ПВДФ.

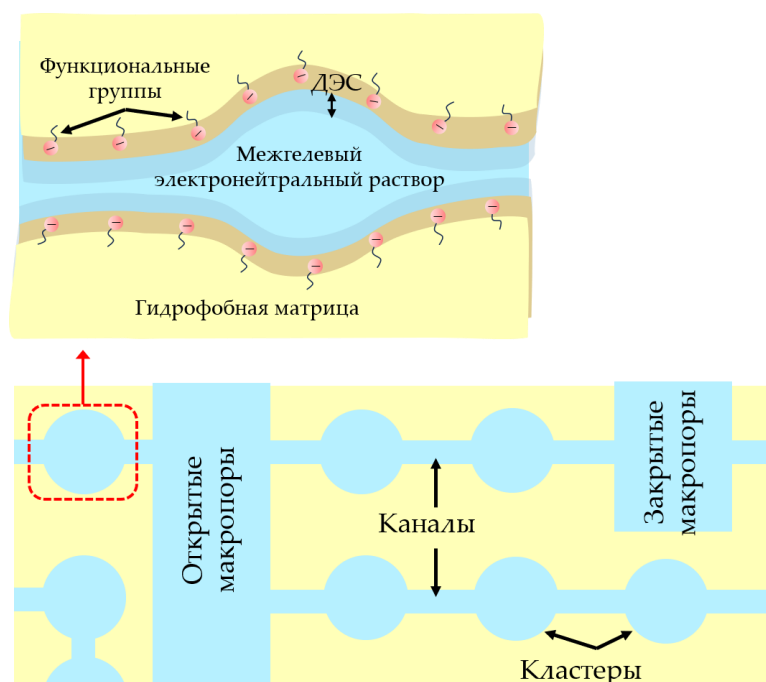
Мембрана PM-SPA-2, обладающая наименьшей обменной емкостью, характеризуется и самым низким влагосодержанием. В то же время для обеих экспериментальных мембран наблюдаются наиболее высокие значения числа гидратации функциональных групп. Для мембраны PM-SPA-1 повышенное влагосодержание может быть обусловлено сочетанием двух факторов. Во-первых, существенный вклад может вносить наличие открытых макропор относительно большого диаметра. Во-вторых, гидрофильные кислород- и сульфосодержащие фрагменты, специально введенные в полимерную матрицу (рисунок 2.2), способствуют удержанию воды и формированию развитой системы гидратированных каналов.

Таблица 4.2 – Некоторые физико-химические характеристики мембран

Мембрана	Q , ммоль Γ^{-1} наб мб.	*W , Γ_{H_2O} / Γ наб. мб., %	λ , моль $H_2O /$ моль функц. групп	3R , Ω cm^2	$^4f_{2app}$	Угол смачивани я, $^\circ$
PM-SPA-1	0.12 ± 0.02	$^1 26$	$^1 122$	0.90 ± 0.05	0.81	40 ± 2
PM-SPA-2	0.08 ± 0.01	$^1 7$	$^1 52$	571 ± 3	-	-
TM #811	0.064 ± 0.003 [211]	$^2 6.5$ [212]	$^2 43$ [212]	0.3 [211]	0.95 [211]	62 ± 3
Nafion [®] 117	0.93 ± 0.05	21	12	1.90 ± 0.15	0.03	75 ± 3
МФ-4СК	1.06 ± 0.05	16	8	3.7 ± 0.1	0.02	69 ± 1
CJMC-3	0.92 ± 0.05	$^2 27$	16	1.9 ± 0.1	0.19	$^5 51 \pm 2$
CJMC-4	1.10 ± 0.05	$^2 32$	16	2.1 ± 0.1	0.05	64 ± 1

1 – в H^+ форме; 2 – в Na^+ форме; 3 – в 0.5 М растворе NaCl; 4 – определенное как наклон зависимости электропроводности мембраны от электропроводности равновесного раствора в билогарифмических координатах; 5 – для шероховатой стороны; * - погрешность определения ± 2 %.

Можно предположить, что присутствие гидрофильных боковых цепей приводит к самоорганизации гидратированной фазы мембраны с образованием системы взаимосвязанных кластеров и межкластерных каналов, аналогичной описанной для перфторированных мембран типа Nafion[®] [46]. Предлагаемая структура мембраны PM-SPA-1 (рисунок 4.2) соответствует этим современным представлениям, однако дополнительно учитывает наличие открытых макропор, наблюдаемых методом электронной микроскопии.



ДЭС – двойной электрический слой

Рисунок 4.2 – Вероятная структура набухшей мембраны PM-SPA-1

Высокая гидрофильность поверхности мембраны PM-SPA-1 подтверждается наименьшим среди исследованных образцов значением краевого угла смачивания ($40 \pm 2^\circ$; таблица 4.2). Следует отметить, что мембрана CJMC-3 также характеризуется сравнительно низким углом смачивания, несмотря на невысокую обменную емкость. Вероятной причиной этого является наличие открытых протяженных макропор на поверхности мембраны [173].

4.2 Транспортные свойства

Для установления связи между структурными характеристиками мембран и их транспортными свойствами были исследованы зависимости удельной электропроводности, интегрального коэффициента диффузионной проницаемости и чисел переноса противоионов от концентрации внешнего раствора NaCl (рисунок 4.3).

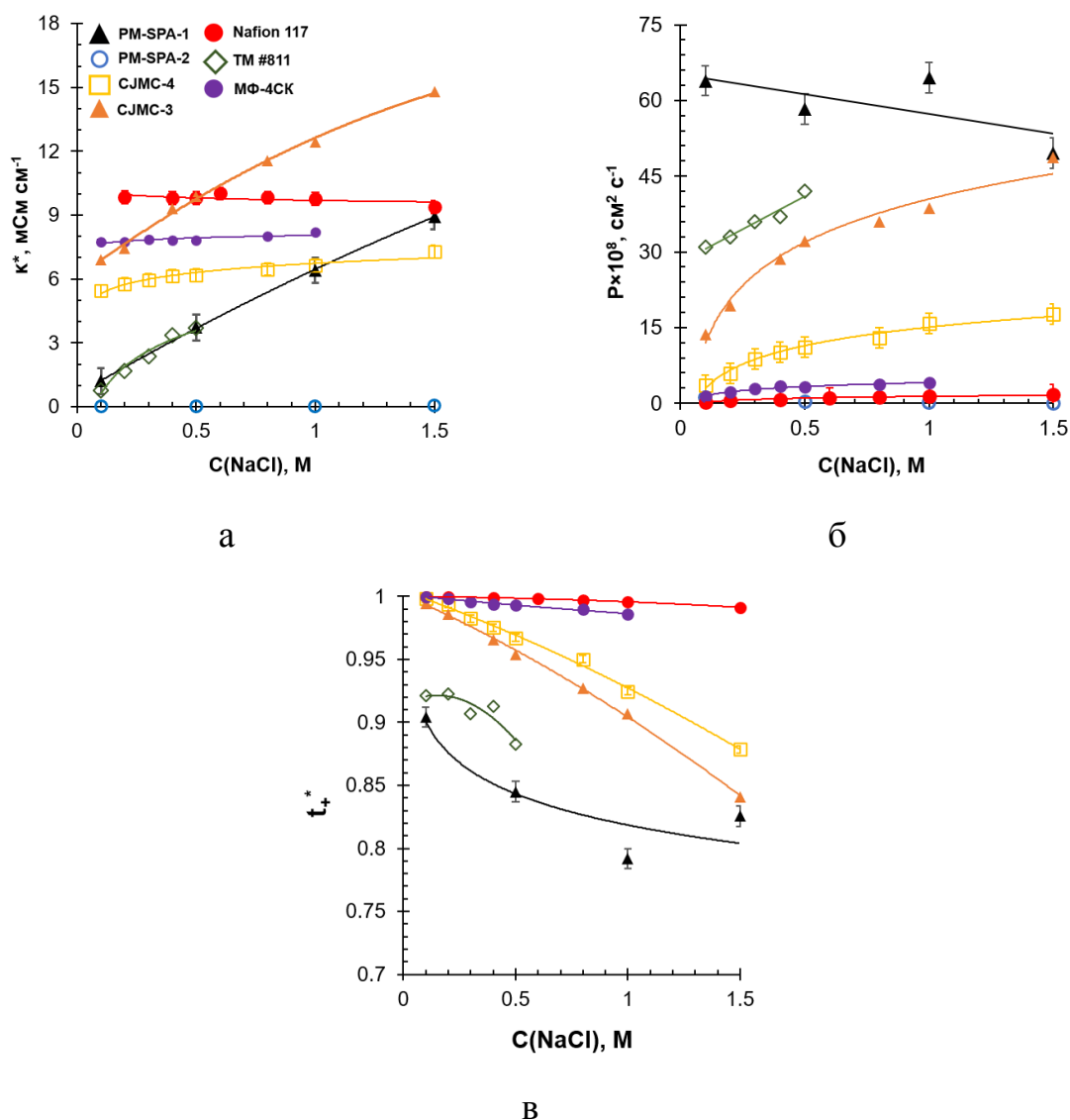


Рисунок 4.3 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а), интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) и чисел переноса противоионов (в) от концентрации. Условные обозначения ко всем графикам приведены на панели (а)

Согласно микрогетерогенной модели (раздел 2.5), в разбавленных растворах электропроводность определяется главным образом проводимостью гелевой фазы, тогда как с увеличением концентрации возрастает вклад межгелевого раствора. Более того, чем выше значение f_2 , тем значительнее этот вклад, что проявляется в увеличении наклона зависимости $\lg \kappa^*$ vs. $\lg \kappa$ (или $\lg \kappa^*$ vs. $\lg C$). Действительно, в области разбавленных растворов (около 0.1 М NaCl) удельная электропроводность мембран возрастает в ряду $\text{PM-SPA-2} < \text{TM \#811} \approx \text{PM-SPA-1} < \text{CJMC-4} < \text{МФ-4СК} <$

CJMC-3 < Nafion[®] 117 (рисунок 4.3а). В целом, указанная последовательность соответствует изменению обменной емкости исследуемых мембран (таблица 4.2).

Электропроводность РМ-SPA-2 оказывается очень низкой. Вероятно, введение сшивающего агента 1Н, 1Н, 2Н-перфтор-1-гексена в данную мембрану приводит к образованию закрытых пор, недоступных для транспорта ионов.

Увеличение концентрации внешнего раствора приводит к увеличению проводимости всех мембран. Наиболее выраженное увеличение удельной электропроводности наблюдается для мембран ТМ #811 и РМ-SPA-1, тогда как для Nafion[®] 117 и МФ-4СК зависимость имеет значительно меньший наклон. Для мембран ТМ #811 и РМ-SPA-1 наблюдается практически линейный рост электропроводности с увеличением концентрации NaCl, что, по-видимому, обусловлено наличием развитой системы открытых макропор, заполненных раствором электролита. По мере увеличения концентрации внешнего раствора проводимость электролита в этих порах возрастает, что приводит к увеличению общего вклада фазы межгелевого раствора в транспорт ионов.

Количественное определение истинной доли межгелевого раствора (f_2) в строгом соответствии с микрогетерогенной моделью затруднено вследствие необходимости использования узкого диапазона концентраций в области разбавленных растворов при измерении электропроводности, а также возможного отклонения реальной структуры мембран от идеализированных предположений модели. Поэтому для сравнительной оценки скорости роста электропроводности далее используется кажущаяся объемная доля межгелевого раствора [213], определяемая выражением:

$$f_{2app} = \frac{d \lg \kappa^*}{d \lg \kappa} \quad (4.1)$$

где

κ – электропроводность равновесного раствора NaCl, мСм/см.

Как показано в таблице 4.2, наибольшими значениями f_{2app} характеризуются ТМ #811 и РМ-SPA-1, обладающие наиболее развитой системой открытых пор. Тем не менее, в отличие от ТМ #811, для которой экстраполяция зависимости $\kappa^* - C$ проходит через начало координат, для РМ-SPA-1 наблюдается пересечение вертикальной оси при положительном значении κ^* . Это свидетельствует о наличии дополнительного вклада микропористой структуры, обладающей ненулевой проводимостью при любой концентрации внешнего раствора.

Для коммерческих мембран Nafion® 117 и МФ-4СК значение данного параметра составляет 0.03 и 0.02 соответственно, что свидетельствует о незначительном вкладе межгелевого электронейтрального раствора в электропроводность мембраны.

Мембрана CJMC-4 также имеет небольшое значение f_{2app} , тогда как для мембраны CJMC-3 наблюдается его существенное увеличение. Это связано с образованием макропор между полиэфирным армирующим волокном и матрицей мембраны [173]. Обменная емкость CJMC-3 практически в 8 раз выше, чем у РМ-SPA-1, что в совокупности с высоким значением f_{2app} , приводит к наибольшей электропроводности данной мембраны в сравнении с исследованными в данной работе.

Исходя из данных, представленных на рисунке 4.3б, среди исследованных мембран можно выделить две группы: группу (мембраны РМ-SPA-1, ТМ #811 и CJMC-3) с более низким значением обменной емкости гелевой фазы и высоким f_{2app} , которая характеризуется высокими значениями P , и группу (мембраны CJMC-4, МФ-4СК и Nafion® 117) с более высоким

значением Q_g и низким f_{2app} , которая обладает низкой диффузионной проницаемостью и более высокой селективностью.

С увеличением концентрации внешнего раствора эффект исключения коионов ослабевает, поскольку его движущей силой является потенциал Доннана (разность потенциалов в фазе геля мембраны и в равновесном растворе) [68], который в случае однозарядного противоиона приближенно равен:

$$\Delta\varphi_D = \frac{RT}{F} \ln Q^g / C \quad (4.2)$$

Таким образом, увеличение концентрации раствора должно приводить к уменьшению $\Delta\varphi_D$ и, следовательно, к увеличению диффузионной проницаемости мембраны, что наблюдается для всех исследованных мембран, за исключением PM-SPA-1 (рисунок 4.3б). Диффузионная проницаемость этой мембраны уменьшается с увеличением внешней концентрации. Поскольку количество фиксированных ионов в кластере практически не зависит от их средней концентрации в мембране, уменьшение их концентрации в первую очередь приводит к увеличению расстояния между кластерами [45,214]. Таким образом, длина каналов в мембране PM-SPA-1 должна быть больше, а их радиус меньше, чем соответствующие параметры в таких мембранах, как Nafion® 117 и МФ-4СК. Снижение влагосодержания с ростом концентрации внешнего раствора приводит к уменьшению радиуса межкластерных каналов [214]. Эти структурные изменения вызывают резкое снижение коэффициента диффузии, особенно коионов. Это явление обусловлено тем, что наряду с уменьшением радиуса кластеров и каналов при контакте с концентрированными растворами происходит увеличение концентрации фиксированных групп на объем воды, сорбированной мембраной [68,215,216].

Тот факт, что поры мембраны сужаются с увеличением концентрации внешнего раствора, подтверждается снижением осмотической проницаемости мембраны PM-SPA-1 по мере увеличения концентрации NaCl во внешнем

растворе. В таблице 4.3 показано уменьшение объема раствора (изначально деионизованной воды) в тракте I в экспериментах по определению диффузионной проницаемости, ΔV , которое становится незначительным, когда концентрация исходного раствора достигает 1.5 М.

Совокупность полученных результатов (морфология поверхности, высокая гидратация, изменение электропроводности и уменьшение коэффициента диффузионной проницаемости, снижение осмотической проницаемости при увеличении концентрации раствора) свидетельствует о формировании в мембране PM-SPA-1 бипористой структуры, в которой крупные поры обеспечивают быстрый перенос ионов между кластерами, тогда как узкие каналы в микропорах регулируют селективность мембраны.

Таблица 4.3 - Уменьшение объема изначально деионизованной воды в течение 3 часов измерения диффузионной проницаемости мембраны PM-SPA-1

C(NaCl), М	0.1	0.5	1	1.5
ΔV , мл	7	3	1	<0.5

Описанное явление сжатия матрицы мембраны в концентрированных растворах практически отсутствует в случае трековой мембраны ТМ #811, поскольку она основана на гидрофобном материале, мало склонном к набуханию.

Мембраны Nafion® 117 и МФ-4СК, не содержащие макропор и, по-видимому, обладающие хорошо сбалансированным сочетанием гидрофобных и гидрофильных компонентов ионообменной матрицы, а также достаточно высокой обменной емкостью, характеризуются очень высокой селективностью (рисунок 4.3в). Сочетание этих свойств обеспечивает лишь незначительное снижение селективности этих мембран с увеличением концентрации электролита во внешнем растворе. Значения чисел переноса противоионов в трековой мембране ТМ #811 и экспериментальном образце PM-SPA-1 более чувствительны к концентрации внешнего электролита. Однако в случае разбавленных (≤ 0.1 М) растворов t_+^* превышает 0.9.

4.3 Электрохимические свойства

На рисунке 4.4 показаны вольтамперные характеристики экспериментальных образцов, а также коммерческих ионообменных мембран. Значения плотности тока нормированы на теоретическую предельную плотность тока i_{lim}^{Lev} .

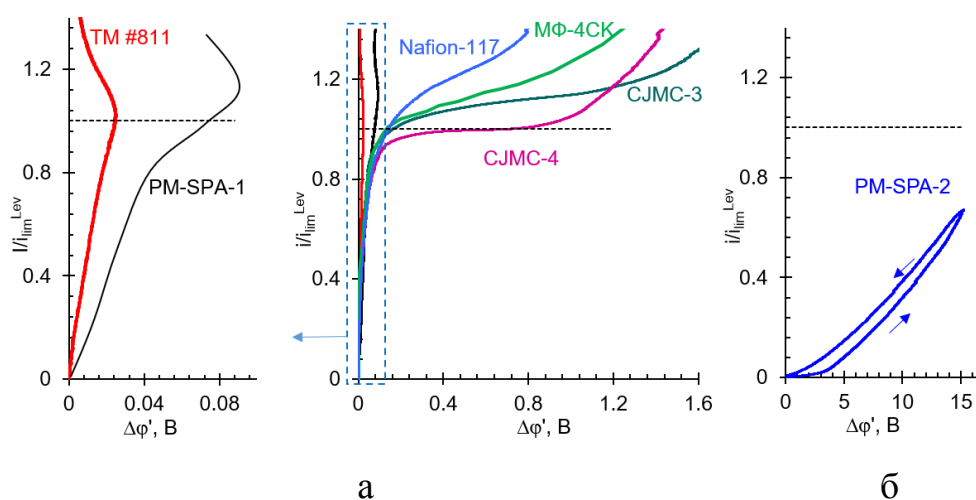


Рисунок 4.4 – Вольтамперные характеристики образца PM-SPA-1 и коммерческих ионообменных мембран (а), а также образца PM-SPA-2 (б). Вольтамперные характеристики мембран PM-SPA-1, PM-SPA-2, CJMC-3 и CJMC-4 измерены в растворах HCl концентрацией 0.05 М, а мембран Nafion® 117, МФ-4СК и TM #811 – в растворах NaCl концентрацией 0.02 М. Черная пунктирная линия соответствует i_{lim}^{Lev} . Синие стрелки указывают направление изменения тока во время измерения вольтамперной характеристики мембраны PM-SPA-2

Низкие характеристики ионного транспорта образца PM-SPA-2 обуславливают специфическую форму его вольтамперной характеристики, которая напоминает вольтамперные характеристики биполярных мембран [217]. Вольтамперные характеристики всех остальных мембран имеют форму, характерную для обычных ИОМ. Как видно из рисунка 4.4а, значение i_{lim}^{exp} для мембран достаточно хорошо согласуется с теоретической оценкой предельной плотности тока i_{lim}^{Lev} с использованием уравнения (2.12).

ВАХ мембраны РМ-SPA-1 имеет те же характерные области, что и у других ИОМ. Разница заключается в том, что область предельного плато более диффузная, ее наклон значительно больше, а длина значительно короче, чем у других мембран (за исключением ТМ #811). Только в случае РМ-SPA-1 и ТМ #811 наблюдается отрицательный наклон области сверхпредельного тока. Этот наклон соответствует отрицательному дифференциальному сопротивлению мембранной системы: при небольшом увеличении тока происходит уменьшение, а не увеличение падения потенциала. Такой эффект может быть вызван электроосмотическим транспортом растворенного вещества через открытые или расширенные поры раствора. Теоретическая возможность достаточно интенсивного электроосмоса через поры ТМ #811 обсуждалась в работе [218]. Электроосмотический транспорт через поры мембраны обусловлен действием внешней электрической силы на пространственный заряд, локализованный в двойном электрическом слое на поверхности стенок пор. Его скорость увеличивается с увеличением падения потенциала. Электроосмотический поток через поры мембраны приводит к поступлению «свежего» более концентрированного раствора из основного раствора в обедненный диффузионный слой. Этот «свежий» раствор приводит к снижению сопротивления мембранной системы и отрицательному дифференциальному сопротивлению.

Заключение к главе 4

В данной главе исследовано влияние состава и структурной организации экспериментальных катионообменных мембран на основе привитых сополимеров ПВДФ на их физико-химические, транспортные и электрохимические свойства.

Показано, что введение сшивающего агента приводит к существенному изменению морфологии мембран, сопровождающемуся уменьшением размеров и плотности открытых пор, снижением влагосодержания, обменной емкости и электропроводности. Мембрана РМ-SPA-1 характеризуется

развитой системой открытых макропор, высоким влагосодержанием и низким углом смачивания поверхности, что свидетельствует о формировании развитой гидрофильной структуры. Для мембраны РМ-SPA-1 установлен высокий вклад фазы межгелевого электронейтрального раствора в перенос ионов, а также выявлено снижение диффузионной проницаемости с ростом концентрации раствора. Совокупность результатов позволяет заключить, что мембрана РМ-SPA-1 обладает бипористой структурой, сочетающей систему открытых макропор и узких межкластерных каналов. Такая структура обеспечивает сочетание сравнительно высокой электропроводности с сохранением высокой селективности в разбавленных растворах электролитов.

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования привитых сополимеров ПВДФ для создания новых ионообменных мембран с регулируемой структурой и транспортными характеристиками.

5 Исследование влияния армирования перфторированных сульфокислотных мембран на их транспортные характеристики

5.1 Физико-химические и структурные свойства порозаполненных экспериментальных мембран, полученных на основе трековых мембран в качестве анизотропных подложек

Для получения порозаполненных мембран на основе трековых подложек были исследованы четыре методики внедрения перфторированного сульфокислотного иономера в поровое пространство (раздел 2.1.4). Их сравнение было направлено на выбор способа, обеспечивающего наиболее полное заполнение пор при минимальном образовании поверхностного полимерного слоя. Как следует из данных таблицы 5.1, применение любой из исследованных методик сопровождается увеличением толщины, обменной емкости и сопротивления композитных мембран относительно исходных трековых подложек.

Таблица 5.1 – Результаты первичной характеристики физико-химических свойств полученных порозаполненных мембран

Образец	d , мкм	1WU , %	Q , ммоль/г сух. мб.	2R (0.5M NaCl), Ом см ²
TM 120	11±1	2	0.05	0.25
120_M1_2.5	13±1	3	0.16	0.34
120_M2_2.5	53±3	10	0.41	1.70
120_M3_2.5	11±1	5	0.19	0.30
120_M4_2.5	19±2	6	0.11	0.50
TM 543	12±1	4	0.02	0.16
543_M1_2.5	17±1	11	0.06	0.60
543_M2_2.5	41±3	26	0.27	0.80
543_M3_2.5	13±1	9	0.10	0.20
543_M4_2.5	36±2	10	0.20	1.20

1- доверительный интервал измерения $\pm 2\%$; 2 – доверительный интервал измерения ± 0.05 Ом см².

Продолжение таблицы 5.1

Образец	d , мкм	1WU , %	Q , ммоль/г сух. мб.	2R (0.5M NaCl), Ом см ²
ТМ 24	22±1	3	0.01	0.44
24_M1_2.5	24±1	1	0.03	1.80
24_M2_2.5	41±3	1	0.24	0.60
24_M3_2.5	24±1	1	0.03	0.60
24_M4_2.5	26±2	3	0.03	1.40

1- доверительный интервал измерения $\pm 2\%$; 2 – доверительный интервал измерения ± 0.05 Ом см².

Следует отметить, что увеличение толщины мембраны само по себе не может рассматриваться как показатель эффективности заполнения пор. Рост толщины может быть обусловлен как проникновением полимера в объем порового пространства, так и образованием сплошной пленки на поверхности подложки. Поэтому для оценки эффективности каждой методики необходимо совместное рассмотрение данных по толщине, обменной емкости, влагосодержанию и транспортным характеристикам.

Методики *M2* (*выпаривание*) и *M4* (*фильтрация под давлением*) (раздел 2.1.4) дают наибольший прирост толщины. При этом можно отметить, что для подложки ТМ 120 толщина увеличивается с 11 до 53 мкм при использовании метода *M2* (рост почти в 5 раз), тогда как для метода *M4* - только до 19 мкм. Это свидетельствует о преимущественном формировании слоя перфторированного сульфополимера на поверхности мембран при *M2*, тогда как для методики *M4* существенная часть полимера локализуется непосредственно в объеме пор. Именно такое распределение полимера является предпочтительным с точки зрения создания тонких высокоселективных мембран. Эти рассуждения подтверждаются наибольшим приростом влагосодержания и обменной емкости в случае использования методики *M2*.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что сам факт увеличения содержания полимера в мембране еще не гарантирует повышения ее селективности (таблица 5.2). Ключевым фактором оказывается характер его

распределения в поровом пространстве и на поверхности. При недостаточном заполнении пор сохраняются непрерывные каналы, по которым осуществляется перенос электролита, вследствие чего селективность практически не изменяется.

Таблица 5.2 – Результаты первичной характеристики транспортных характеристик полученных порозаполненных мембран в 0.5 М NaCl

Образец	κ^* , мСм/см	$P \times 10^8$, см ² /с	t_A^*
TM120	4.2	25.0	0.059
TM120_M1_2.5	3.5	20.5	0.058
TM120_M2_2.5	2.3	23.4	0.099
TM120_M3_2.5	3.8	22.2	0.058
TM120_M4_2.5	4.0	12.4	0.029
TM543	6.9	-	-
TM543_M1_2.5	3.2	-	-
TM543_M2_2.5	5.6	61.6	0.114
TM543_M3_2.5	6.2	-	-
TM543_M4_2.5	3.1	9.5	0.030
TM24	5.2	-	-
TM24_M1_2.5	1.3	-	-
TM24_M2_2.5	5.6	26.5	0.046
TM24_M3_2.5	3.8	-	-
TM24_M4_2.5	1.7	18.3	0.110

Определяющим фактором, контролирующим селективность ПЗМ, является их диффузионная проницаемость. Определить диффузионную проницаемость для исходных ТМ 543 и 24, а также для ТМ, модифицированных методами *M1* и *M3*, не удалось, что говорит о слабой заполненности пор этих подложек, либо об образовании слоя, который оказывается нестабильным и вымывается из пор в процессе эксперимента. Сравнение данных по диффузионной проницаемости ПЗМ, полученных с помощью *M2* и *M4* (таблица 5.2) показывает, что диффузионная проницаемость образцов, полученных с помощью *M4*, стабильно оказывается ниже. Это говорит о более успешном внедрении иономера в поры мембраны,

что приводит к их более высокой селективности. Совокупность полученных данных позволяет заключить, что методика *M4* обеспечивает наиболее благоприятное сочетание объемного заполнения пор и минимального образования поверхностной пленки. Именно поэтому дальнейшие исследования были сосредоточены на мембранах, полученных данным способом.

Для подтверждения сделанных предположений о механизме заполнения пор была исследована морфология полученных мембран методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 5.1 представлены изображения срезов ТМ-подложек и изготовленных из них образцов PF-Y_X с помощью методики *M4*. Снимки поверхностей и структурные характеристики исходных ТМ-подложек представлены в разделе 2.1.4. Данные СЭМ подтверждают, что методика *M4* позволяет получить преимущественно объёмное заполнение подложек. Наиболее высокая степень заполнения полимером порового пространства ТМ-подложек наблюдается в случае образцов PF-Y_1.5, полученных при 1.5 мас. % концентрации ЛФ-4СК в ИПС.

На срезах образцов PF-Y_1.5 (рисунок 5.1б, д, и) видно, что полимер ЛФ-4СК проникает вглубь ТМ от поверхности I, на которую был нанесен раствор во время изготовления (рисунок 2.4). Глубина проникновения полимера увеличивается в ряду $PF-120_1.5 < PF-543_1.5 < PF-24_1.5$, то есть растет с увеличением диаметра пор ТМ-подложки. Такая закономерность полностью соответствует ожидаемому увеличению капиллярной проницаемости подложек с ростом диаметра пор. В том же направлении снижается толщина слоя ЛФ-4СК, образующегося на поверхности мембраны.

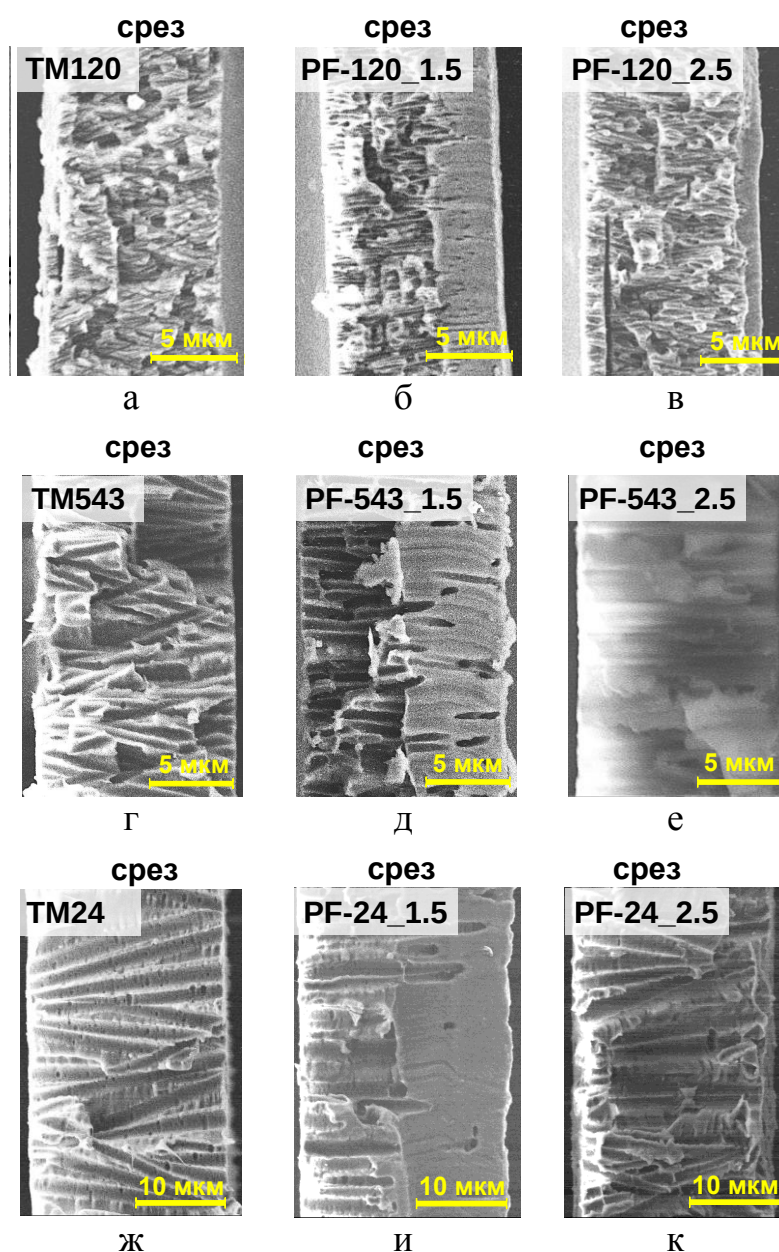


Рисунок 5.1 – СЭМ изображения срезов ТМ-подложек (а, г, ж), а также срезов экспериментальных образцов PF-Y_1.5 (б, д, и) и PF-Y_2.5 (в, е, к)

Увеличение концентрации ЛФ-4СК в порозаполняющем растворе приводит к образованию слоя полимера (рисунок 5.1в, е, к). Он формируется на поверхности I (обращенной к дисперсии иономера в процессе изготовления) и практически отсутствует на принимающей поверхности II. Например, в случае мембраны PF-120_5 (рисунок 5.2а): поверхность I является практически гомогенной. Напротив, морфология поверхности II не отличается от поверхности подложки ТМ-120 (рисунок 2.3а).

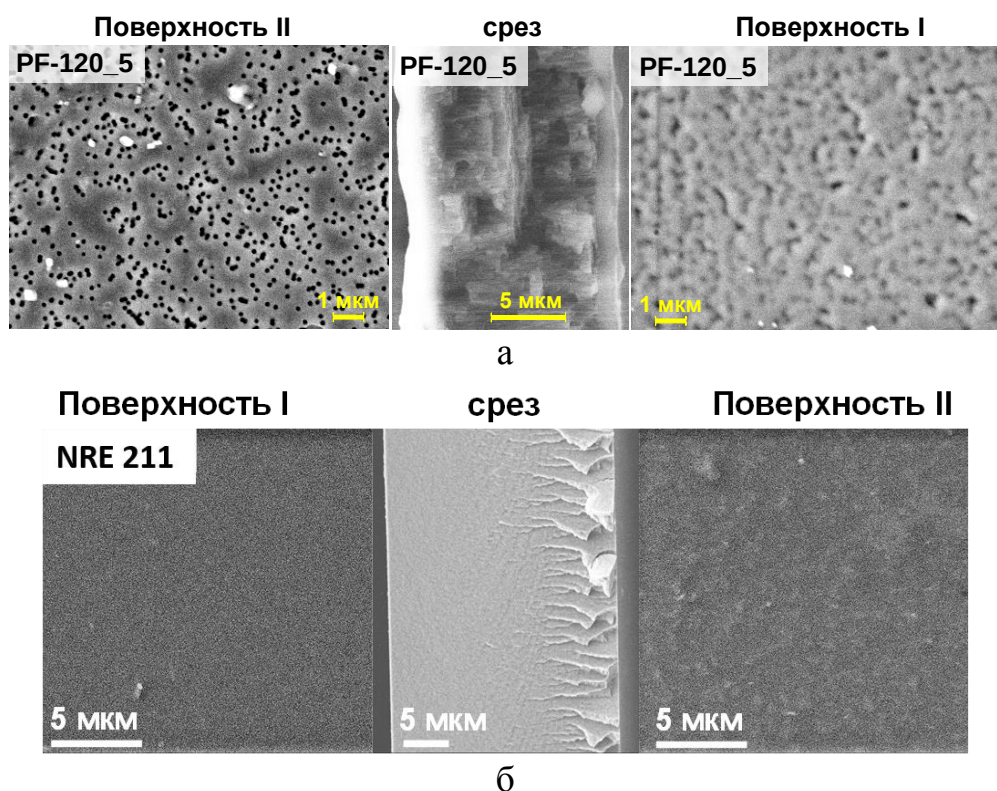


Рисунок 5.2 – СЭМ-изображения поверхностей и среза экспериментального образца PF-120_5 и коммерческой мембраны Nafion® NRE 211

Стоит отметить, что исследуемая далее для сравнения гомогенная мембрана Nafion® NRE 211 имеет однородную структуру поверхностей и объёма (рисунок 5.2б), равно как и МФ-4СК [219].

Данные СЭМ согласуются с результатами энергодисперсионного рентгеновского анализа (таблица 5.3). Действительно, на поверхности I содержание фтора, входящего в состав МФ-4СК, увеличивается с ростом его концентрации и с уменьшением диаметра пор на поверхности подложки.

Таблица 5.3 – Содержание углерода, кислорода и фтора (в атомных процентах) на поверхности и в срезе мембран

Мембрана	$\Delta m_{\text{сух}}$, мг/см ²	Поверхность I			Срез (у поверхности II)		
		C	O	F	C	O	F
TM-X	-	88	12	-	88	12	-
PF-543_2.5	0.26	63	23	14	55	23	22
PF-120_5	0.27	40	2	58	76	21	3

* $\Delta m_{\text{сух}}$ - прирост массы мембраны после модифицирования.

В таблице 5.4 приведены основные характеристики исследуемых ПЗМ, полученных в соответствии с *M4* при различных концентрациях иономера в ИПС, а также референсных коммерческих мембран.

Таблица 5.4 – Некоторые характеристики исследуемых мембран

Мембрана	d_a , мкм	1d , мкм	$^1\Delta d$, мкм	1Q , ммоль/г	$^1\Delta Q/\varepsilon$, ммоль/г	WU , %	$\Delta WU/\varepsilon$, %
МФ-4СК	297±3	-	-	1.20	-	19	-
Nafion® NRE 211	30±1	-	-	1.13	-	8	-
TM 24	21±1			0.01	-	2.5	-
PF-24_1.5	23.4	21.0	0.2	0.02	0.09	3.1	5.2
PF-24_2.5	23.8	22.8	0.8	0.03	0.18	3.4	7.6
PF-24_5	23.8	23.0	1.0	0.05	0.37	5.0	20.8
TM 543	11±1			0.02	-	3.9	-
PF-543_1.5	12.8	11.7	0.7	0.04	0.08	8.3	23.0
PF-543_2.5	18.4	15.7	4.7	0.20	0.93	9.5	29.6
PF-543_5	20.8	19.0	8.0	0.35	1.71	23.4	102.4
TM 120	10±1		-	0.05	-	2	-
PF-120_1.5	14.7	12.8	2.8	0.09	0.31	8.3	45.2
PF-120_2.5	19.4	16.3	6.3	0.11	0.47	6.1	29.0
PF-120_5	20.6	18.7	9.5	0.27	1.61	14.9	91.9
Погрешность	±0.05	±0.3		±0.01		±1.0	

1 – величины приведены для сухой мембраны; знак Δ характеризует изменение соответствующей величины.

Характеристики порозаполненных мембран (ПЗМ) (обозначаемые в таблице 5.4 как PF-Y_X – pore-filled membranes) во многом определяются свойствами ТМ, использованных при их изготовлении. Согласно работам [167,212], на стенках пор ТМ имеется «рыхлый слой» или «гелевый слой», который может содержать фиксированные группы -ОН и -СООН. Он имеет толщину в несколько нанометров и формируется в процессе бомбардирования полимера тяжелыми ионами и последующем химическом травлении треков вследствие неполной деградации полимера. Такой слой обладает ионообменными свойствами и может набухать в присутствии воды. Различные

методы [167,212] определения поверхностной плотности заряда в ТМ из политетрафторэтилена дают значения от 0.1 до 1 элементарного заряда на 1 нм². Действительно, с уменьшением диаметра пор и с увеличением их плотности, то есть с увеличением доли «гелевого слоя» (таблица 5.4), обменная емкость трековых мембран растет в ряду ТМ 24 < ТМ 543 < ТМ 120. Влагосодержание ТМ зависит не только от степени гидратации фиксированных групп в «гелевом слое», но и от значения объемной (в данной работе предполагается равной поверхностной) пористости (таблица 2.1), определяющей количество свободной воды в мембранах. Поэтому этот параметр увеличивается в ряду: ТМ 120 $\approx$ ТМ 24 < ТМ 543.

Использованная стратегия заполнения пор приводит к увеличению удельной массы ионпроводящего полимера, а также толщины, обменной емкости и влагосодержания PF-Y_X с ростом концентрации ЛФ-4СК в порозаполняющем растворе (таблица 5.4). Разность толщин PF-Y_X и соответствующей ТМ в сухом состоянии позволяет оценить толщину слоя ЛФ-4СК на одной из поверхностей экспериментальных мембран. Минимальное значение Δd имеют все образцы PF-Y_1.5; максимальное значение этого параметра демонстрируют образцы PF-543_5.0 и PF-120_5.0. В том случае, когда ионпроводящий полимер оказывается преимущественно в порах PF-Y_X образцов, прирост их обменной емкости и влагосодержания, нормированных на объемную пористость ТМ-подложки ($\Delta Q/\varepsilon$, $\Delta WU/\varepsilon$), слабо зависит от концентрации ЛФ-4СК в порозаполняющем растворе. Формирование толстой пленки ЛФ-4СК на поверхности образцов PF-Y_5 приводит к резкому увеличению значений их обменной емкости и влагосодержания (таблица 5.4). Если ионпроводящий полимер находится преимущественно в порах мембран, жесткая структура ТМ-подложки сдерживает набухание образцов PF-Y_X. Однако тип ТМ никак не влияет на набухание слоя ЛФ-4СК на их поверхности.

Таким образом, структурные характеристики порозаполненных мембран определяются совместным влиянием морфологии трековой подложки и концентрации ЛФ-4СК в порозаполняющем растворе. При низких

концентрациях преимущественно происходит заполнение пор, тогда как повышение концентрации приводит к образованию поверхностной полимерной пленки. Следовательно, именно выбор условий заполнения позволяет целенаправленно управлять распределением ионпроводящего материала в объеме мембраны и, как следствие, ее транспортными свойствами.

5.2 Транспортные свойства порозаполненных экспериментальных мембран

Рисунок 5.3 позволяет сравнить значения сопротивления, плотности осмотического потока (J_w) и диффузионного потока (J_s) через трековые мембраны и изготовленные из них ПЗМ (PF-Y_X). Данные для МФ-4СК и Nafion® NRE 211 приведены для сравнения.

Следует ожидать, что транспортные характеристики будут определяться сразу несколькими конкурирующими факторами: степенью заполнения пор, толщиной поверхностного слоя МФ-4СК, диаметром пор подложки и остаточной пористостью композита. Поэтому изменение любого из исследуемых параметров не должно приводить к монотонному изменению транспортных свойств.

Сопротивление всех экспериментальных мембран PF-Y_X, измеренное в 0.1 М NaCl, превышает значения R ТМ-подложек (рисунок 5.3а). Этот результат является ожидаемым [41]. Действительно, ионообменный материал частично или полностью вытесняет из пор трековых мембран электронейтральный раствор. Дополнительный вклад в сопротивление PF-Y_X дает пленка МФ - 4СК, толщина которой увеличивается с ростом концентрации МФ-4СК в порозаполняющем растворе.

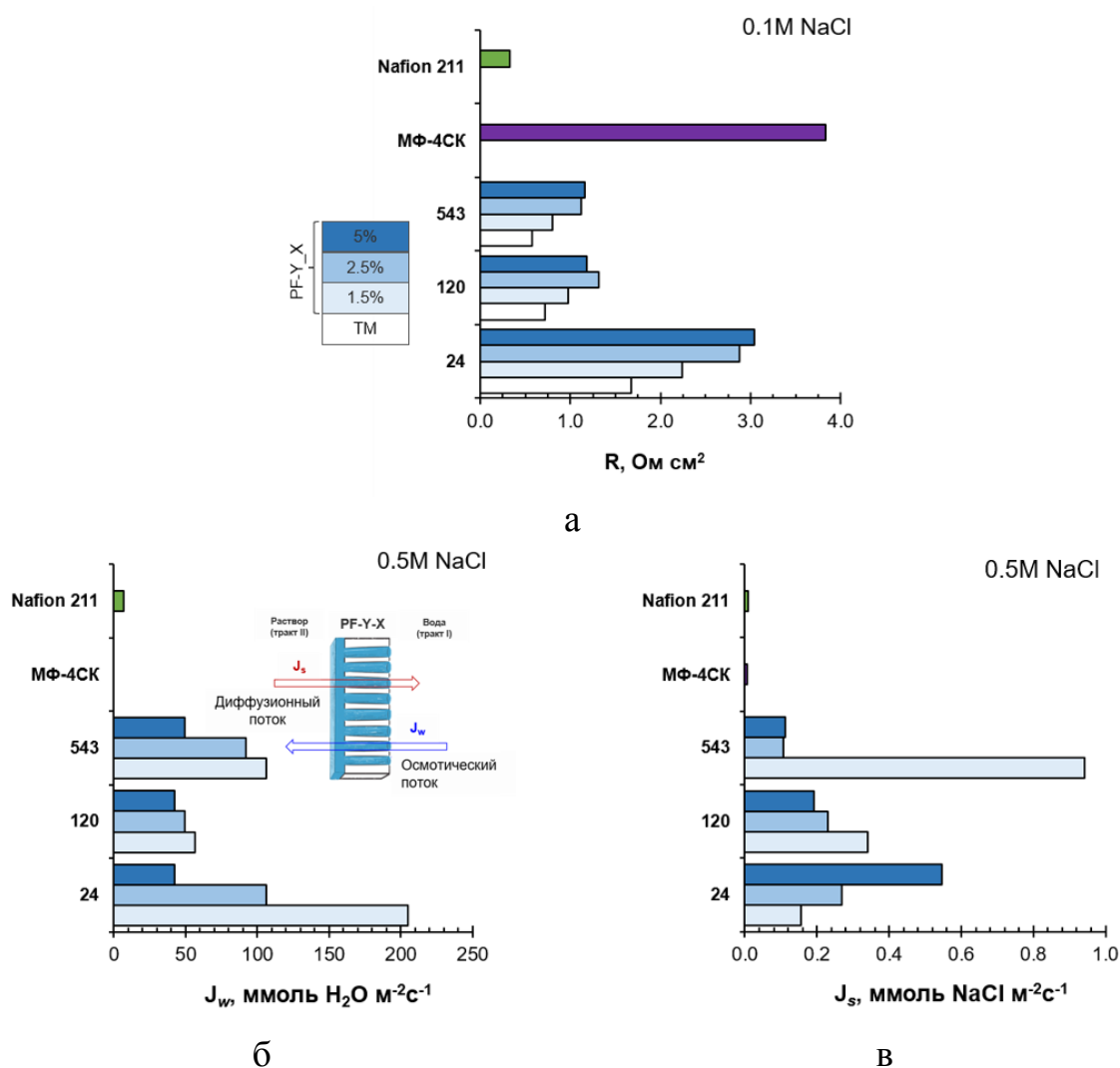


Рисунок 5.3 – Значения сопротивления (а), плотностей осмотического потока воды J_w (б) и диффузионного потока электролита J_s (в) через трековые мембраны и изготовленные из них ПЗМ (PF-Y_X), а также референсные коммерческие ионообменные мембраны. Условные обозначения ко всем графикам приведены на панели (а)

В соответствии с представлениями, развитыми в исследованиях [129,220], будем считать, что сопротивление образцов PF-Y_X, схематичное изображение которых дано на рисунке 5.4, является суммой сопротивлений слоя МФ-4СК и трековой мембраны, поры которой заполнены тем же ионообменным материалом:

$$R_{PF-Y_X} = R_{FL} + R_{PFL}. \quad (5.1)$$

Здесь и далее использованы следующие индексы: PF-Y_X – образец изготовленной мембраны; FL – слой (пленка) полимера ЛФ-4СК на его поверхности; PFL – ТМ с порами, заполненными полимером ЛФ-4СК.

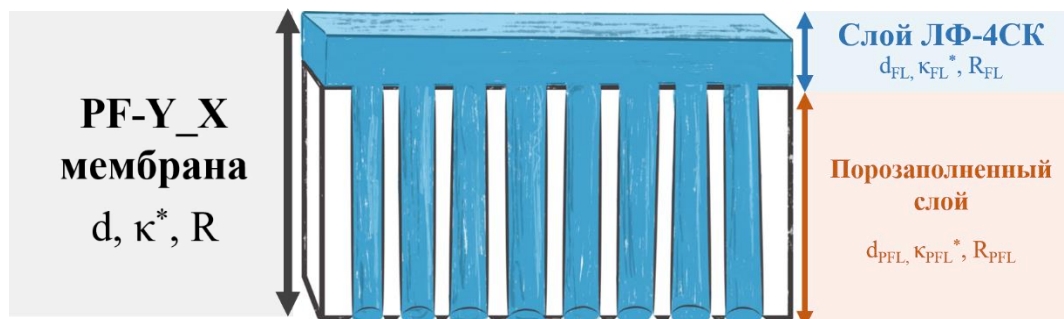


Рисунок 5.4 – Схематическое изображение образца PF-Y_X, состоящего из слоя ионпроводящего материала ЛФ-4СК и трековой мембраны с прямыми порами, заполненными тем же ионпроводящим материалом

Сопротивление пленки ЛФ-4СК нетрудно оценить из формулы (5.2):

$$R_{FL} = \frac{d_{FL}}{\kappa_{FL}^*}, \quad (5.2)$$

где

κ_{FL}^* – электропроводность, равная удельной электропроводности ЛФ-4СК.

Тогда

$$R_{PFL}^{exp} = R_{PF-Y_X}^{exp} - \frac{d_{FL}}{\kappa_{FL}^*}, \quad (5.3)$$

где

индекс «exp» соответствует сопротивлению, найденному экспериментально.

Сопротивление идеального слоя PFL можно оценить, сделав следующие упрощения: все поры трековой мембраны являются прямыми; полимер ЛФ-4СК бездефектно и полностью заполняет эти поры (рисунок 5.4). В этом случае

PFL представляет собой параллельные чередующиеся участки материала– диэлектрика, из которого изготовлена ТМ, и ионообменного материала. Поэтому сопротивление слоя PFL определяется выражением (5.4):

$$\frac{1}{R_{PFL}} = \frac{1}{R_{TM}} + \frac{1}{R_F}, \quad (5.4)$$

где

R_{TM} – сопротивление материала, из которого сделаны трековые мембраны; R_F – сопротивление полимера ЛФ-4СК, полностью заполняющего поры.

В первом приближении можно считать, что $R_{TM} \rightarrow \infty$. Тогда $R_{PFL} = R_F$ и

$$R_{PFL} = R_F = \frac{d_{PFL}}{\varepsilon \kappa_{FL}^*}, \quad (5.5)$$

где

ε – объемная доля пор в слое PFL, принимаемая равной поверхностной пористости ТМ.

Чтобы оценить значение R_{PFL}^{exp} можно воспользоваться формулой (5.5), подставив в нее ε^{exp} вместо ε . Величина ε^{exp} учитывает неполное заполнение пор ТМ полимером ЛФ - 4СК. Значение коэффициента γ , найденного как:

$$\gamma (\%) = 100 \frac{R_{PFL}^{exp} - R_{PFL}}{R_{PFL}} = 100 \frac{\varepsilon - \varepsilon^{exp}}{\varepsilon^{exp}} \quad (5.6)$$

позволяет оценить долю пор ТМ, незаполненных полимером ЛФ-4СК. Таким образом, предложенная модель позволяет разделить вклад поверхностной пленки и вклад порозаполненного слоя в общее сопротивление мембраны.

Оценки, сделанные по формуле (5.6), представлены на рисунке 5.5. Полученные значения γ находятся в хорошем согласии с данными СЭМ. Они

позволяют заключить, что с уменьшением диаметра пор ТМ и увеличением концентрации порозаполняющего раствора ЛФ-4СК доля объема пор, которые не заполнены полимером ЛФ-4СК, растет.

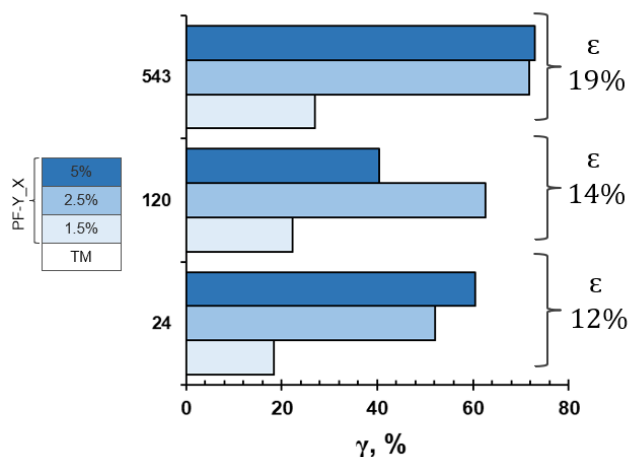


Рисунок 5.5 – Доля объема пор образцов PF-Y_X, не заполненных ионпроводящим полимером ЛФ-4СК

Тем не менее, несмотря на увеличение сопротивления относительно исходных трековых мембран, его абсолютные значения остаются сравнительно низкими. Это объясняется тем, что увеличение толщины ионпроводящего слоя компенсируется малой общей толщиной композитной мембраны. Таким образом, даже при неполном заполнении пор удается сохранить относительно низкое электрическое сопротивление.

Все образцы PF-Y_X обладают меньшей осмотической проницаемостью, чем ТМ-подложки, вследствие полного или частичного заполнения их пор ионпроводящим полимером. Значения J_w уменьшаются с увеличением концентрации ЛФ-4СК в порозаполняющем растворе и с ростом толщины пленки ЛФ-4СК на поверхности PF - Y_X, но все же существенно превышают значения, измеряемые для мембраны МФ - 4СК и Nafion® NRE 211. Высокие значения J_w являются косвенным свидетельством неполного заполнения пор ионообменным материалом. Этот дефект наиболее ярко проявляется в случае образца PF - 24_1.5, но имеет место для всех полученных образцов (рисунок 5.3б). Наличие сплошной пленки ЛФ-4СК на образцах PF-

Y_5.0 приводит к снижению плотности потока воды, но его значения остаются высокими вследствие малой толщины этой пленки (таблица 5.4).

Диффузионный поток электролита через экспериментальные образцы PF-Y_X превышает измеренное значение для коммерческих мембран (рисунок 5.3в). Причем в случае PF-24_X поток растет, а в случае PF-543_X и PF-120_X снижается с увеличением концентрации ЛФ-4СК в порозаполняющем растворе. Наибольшее снижение диффузионного потока демонстрируют образцы PF - 543_2.5 и PF-543_5.0.

Причины разного воздействия морфологии пор ТМ и концентрации ЛФ-4СК порозаполняющего раствора на осмотическую и диффузионную проницаемость мембран, по-видимому, обусловлены особенностями способа изготовления образцов PF-Y_X. Одним из возможных объяснений наблюдаемых закономерностей является склонность перфторированных сульфокислотных полимеров к агрегации в водно-спиртовых растворах [221,222]. Формирование мицеллярных структур может затруднять бездефектное заполнение узких пор и способствовать образованию локальных пустот, влияющих как на осмотический, так и на диффузионный перенос. Влияние агрегации полимера в порозаполняющем растворе увеличивается с уменьшением размера пор подложки [114,223] и с увеличением концентрации полиэлектролита в порозаполняющем растворе, определяющем его вязкость. Каждой подложке с определенным диаметром пор соответствует своя оптимальная концентрация полимера, при которой формируются нанопустоты [224]. Их наличие сложным образом влияет на осмотическое давление (которое необходимо приложить к концентрированному раствору, чтобы воспрепятствовать переносу растворителя через мембрану) и диффузию электролита из этого раствора через мембрану [225,226]. Заметим, что осмотический и диффузионный потоки направлены антибатно (вкладка на рисунке 5.3б), поэтому высокий осмотический поток может препятствовать диффузии электролита через мембрану.

Совокупность полученных данных приводит к заключению, что образцы PF-120_5 и PF-543_5 являются наиболее подходящими, чтобы обеспечить приемлемый компромисс: транспортные характеристики – механическая прочность, толщина мембран. Более того, оценка затрачиваемого на изготовление ПЗМ количества ионообменного материала показывает, что для получения 1 м² мембраны Nafion® NRE 211 требуется на 60 % больше исходного полимера, чем, например, для изготовления мембраны PF-120_5.

Для образцов PF-120_5 и PF-543_5 были получены концентрационные зависимости удельной электропроводности, диффузионной проницаемости и чисел переноса противоионов в мембране, представленные на рисунке 5.6. Полученные в рамках микрогетерогенной модели значения структурного параметра, объемной доли фазы электронейтрального раствора, а также коэффициентов диффузии противоионов в фазе геля исследуемых мембран представлены в таблице 5.5.

Значения электропроводности образцов PF-543_5 и PF-120_5 в исследованном диапазоне концентраций NaCl в растворе оказываются в 2-3 ниже электропроводности коммерческих мембран (рисунок 5.6а). Причины этого снижения обсуждались ранее и заключаются в низкой объемной доле пор в трековых мембранах-подложках, а также неполном заполнении этих пор полимером ЛФ-4СК. Судя по значениям f_2 (таблица 5.5), образец PF - 120_5 содержит больше пустот, заполненных внешним раствором, по сравнению с образцом PF-543_5.

Заметим, что только в случае МФ-4СК и Nafion® NRE 211 изученный диапазон концентраций близок к условию $0.1c_{iso} < C < 10c_{iso}$, в котором применимо упрощенное уравнение (4.1). Поэтому для образцов PF-120_5 и PF-543_5 найденные значения f_2 могут оказаться завышенными и соответствовать f_{2app} .

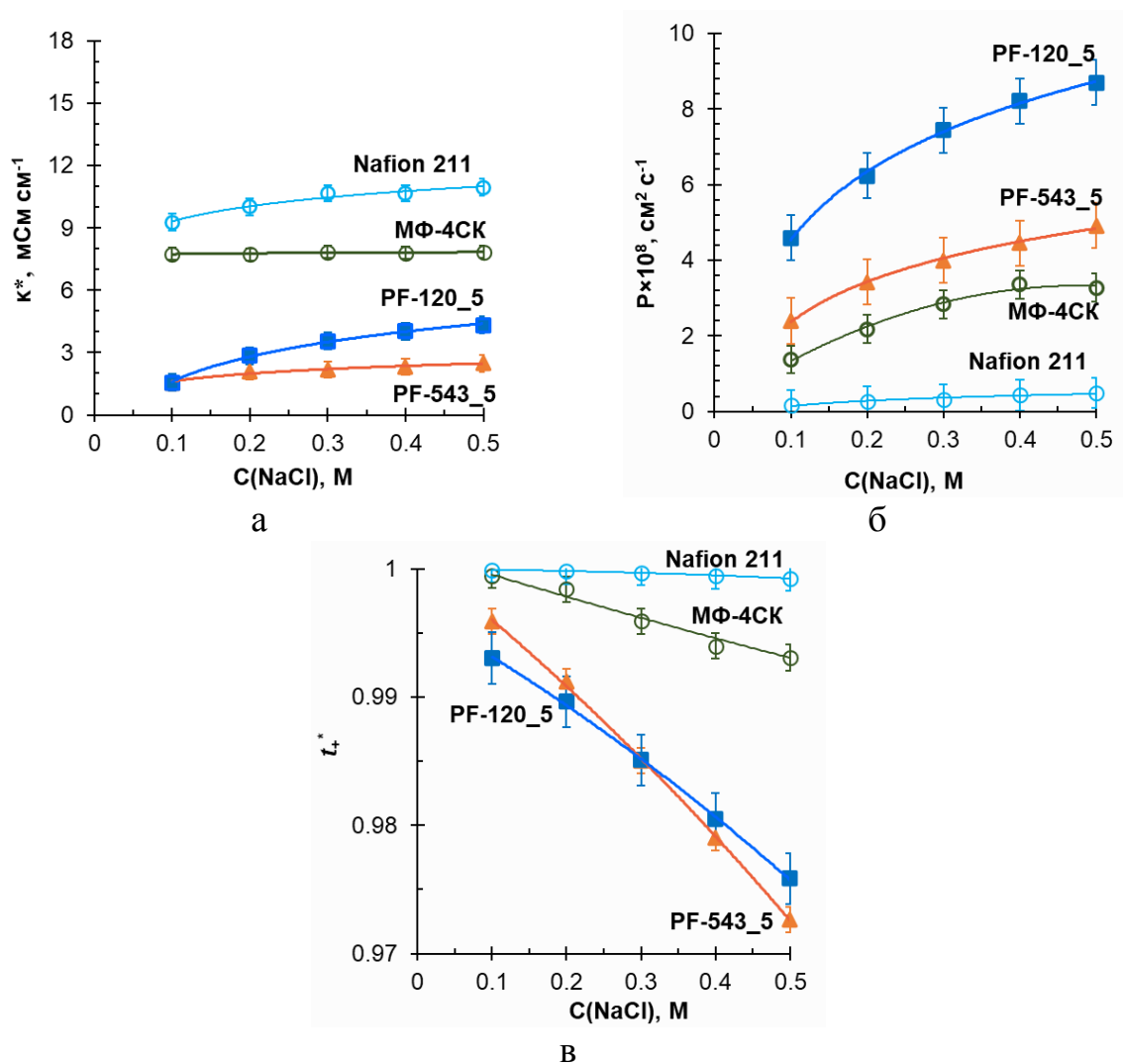


Рисунок 5.6 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а), интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) и чисел переноса противоионов t_+^* (в) исследуемых мембран в растворе NaCl

Таблица 5.5 – Структурные и транспортные параметры исследованных мембран в растворе NaCl, найденные с использованием микрогетерогенной модели

Мембрана	f_2	α	Q^g , ммоль/□см ³	$D_+^g \times 10^6$, см ² /с
МФ-4СК	0.01	0.57	1.92	1.5
Nafion [®] NRE 211	0.04	0.40	1.94	1.2
PF-543_5	0.20	0.27	0.5	0.6
PF-120_5	0.51	0.09	0.7	0.2

Параметр α , который характеризует взаимное положение гелевой фазы и фазы межгелевого пространства, увеличивается в ряду: PF-120_5 < PF-543_5 < Nafion® NRE 211 < МФ-4СК, демонстрируя постепенный переход от преобладания параллельного расположения фаз (PF-120_5) к последовательному (МФ-4СК). По-видимому, основное влияние на значения этого параметра оказывает не толщина пленки МФ-4СК на поверхности ТМ-подложек, а морфология МФ-4СК в их порах. С учетом погрешностей измерения исследованные мембраны демонстрируют однозначное уменьшение α с увеличением f_2 , которое характерно для многих коммерческих мембран [87,131]. Коэффициент диффузии противоионов в мембране снижается в ряду МФ-4СК > Nafion® NRE 211 > PF-543_5 > PF-120_5. Среди ПЗМ этот ряд соответствует увеличению дефектов заполнения пор экспериментальных образцов. Такая взаимосвязь подтверждает, что транспортные характеристики экспериментальных мембран определяются прежде всего структурной неоднородностью композита.

Как и для многих других ионообменных мембран, диффузионная проницаемость исследуемых ИОМ (рисунок 5.6б) растет с увеличением концентрации внешнего раствора, вследствие ослабления эффекта доннановского исключения коионов из гелевой фазы мембраны [68]. Чем выше плотность фиксированных групп, тем сильнее доннановское исключение коионов из гелевой фазы мембраны. Поэтому диффузионная проницаемость мембраны должна уменьшаться с увеличением Q^g и с уменьшением f_2 , что закономерно наблюдается для исследуемых мембран.

Сделанные оценки чисел переноса противоионов (рисунок 5.6в) показывают, что селективность экспериментальных образцов PF-120_5 и PF-543_5 ниже селективности коммерческих мембран МФ-4СК и Nafion® NRE 211. Тем не менее, в исследованном диапазоне концентраций NaCl для экспериментальных ПЗМ характерно число переноса противоионов >0.97, что сопоставимо с селективностью многих коммерческих катионообменных мембран, например, CJMC-3 и CJMC-4 (рисунок 4.3в, раздел 4). Основным

фактором, ограничивающим дальнейшее улучшение характеристик, остается неполное заполнение пор трековой подложки. Следовательно, дальнейшее совершенствование технологии должно быть направлено на повышение однородности распределения ЛФ-4СК в объеме мембраны.

5.3 Электрохимические свойства порозаполненных экспериментальных мембран

Вольтамперные характеристики исследуемых мембран представлены на рисунке 5.7а. Важно отметить, что экспериментальная предельная плотность тока ПЗМ PF-120_5 выше на ~5-6 %, чем у коммерческих образцов, и на ~15 % выше теоретической предельной плотности тока i_{lim}^{Lev} , рассчитанной по уравнению (2.12). Как было описано ранее, прирост экспериментального предельного тока по сравнению с теоретическим может быть обусловлен несколькими факторами: (1) уменьшением селективности исследуемой мембраны по сравнению с идеальной; (2) генерацией новых носителей тока, ионов H^+ и OH^- на границе раздела обедненный раствор/мембрана из-за каталитического расщепления воды и (3) возникновением электроконвективного перемешивания раствора у поверхности мембраны, которое усиливает перенос ионов из объема раствора к поверхности мембраны, и способствует отводу обедненного раствора с поверхности мембраны в объемный раствор.

Расчеты, проведенные с использованием найденных значений истинных чисел переноса противоионов исследуемых мембран при 0.1M NaCl, позволяют заключить, что вклад фактора (1) в прирост предельного тока не превышает 1.1 %.

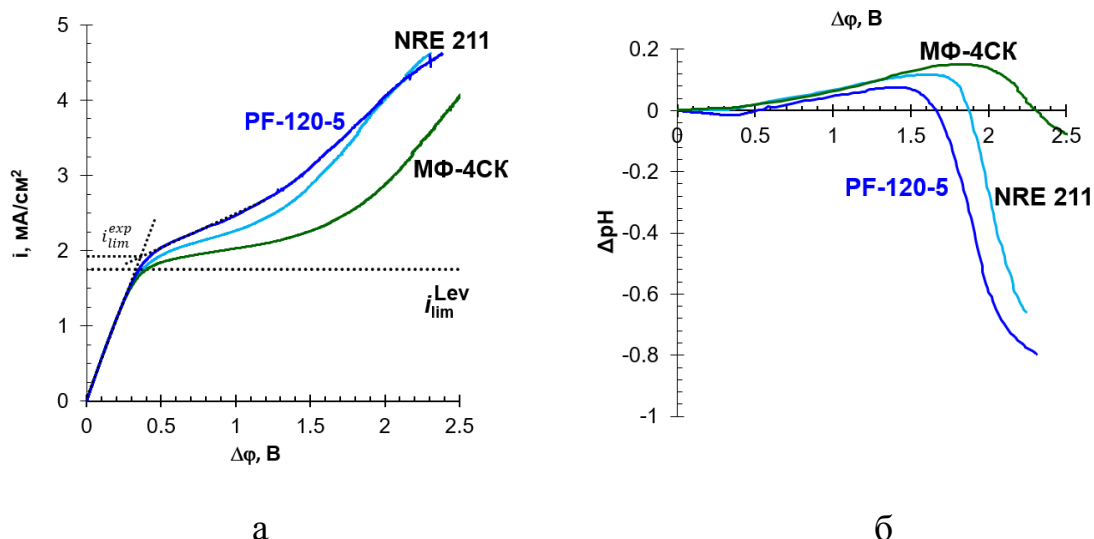


Рисунок 5.7 – Вольтамперные характеристики (а) и соответствующие им значения разницы рН на входе и выходе камеры обессоливания (б) в 0.02 М растворе NaCl

Отметим, что плато предельного тока PF-120_5 короче и обладает большим наклоном, чем в случае коммерческих мембран. Можно предположить, что подобный переход в сверхпредельную область свидетельствует о постепенном развитии дополнительных механизмов массопереноса, уменьшающих толщину диффузионного слоя. Анализ данных по изменению рН в камере обессоливания (рисунок 5.7б) показывает, что наблюдаемое отличие предельной плотности тока не связано с генерацией H^+/OH^- ионов у поверхности исследуемой мембраны. В целом для мембран с одинаковой химической матрицей ионполимера и единой химической природой фиксированных групп ожидается сходная склонность к генерации H^+/OH^- ионов. Следовательно, наиболее вероятной причиной отличий в данном случае является развитие электроконвекции.

Неравномерное распределение проводящих и непроводящих участков на поверхности PF-120_5, судя по всему, способствует возникновению тангенциальных электрических сил и развитию электроконвективных вихрей [201,206,207]. Электрическая неоднородность поверхности трековых мембран, поры которых заполнены перфторированным сульфополимером, была

доказана Бутыльским Д.Ю. и соавторами [227] методом сканирующей электронной микроскопии.

Полученный результат представляет практический интерес, поскольку увеличение предельной плотности тока позволяет проводить электродиализ при более высоких рабочих плотностях тока без существенного роста энергозатрат.

Преимуществом изготовления ПЗМ является использование меньшего количества перфторированного сульфополимера. Например, для производства 1 м² мембраны PF-120_5 требуется на 60% меньше ионообменного материала чем для производства мембраны Nafion[®] NRE 211.

5.4 Физико-химические и структурные особенности экспериментальной мембраны PF-ES с армирующей изотропной подложкой из ПВДФ, полученной методом электропрядения

Особенностью изготовления композитной мембраны PF-ES является пропитка трехмерной полимерной изотропной подложки, выполняющей армирующую функцию, полимером перфторированной сульфокислоты, обеспечивающим проводящие свойства (раздел 2.1.3). Как обсуждалось ранее, при изготовлении композитных мембран одним из ключевых факторов является полнота заполнения армирующей подложки ионообменным полимером, равномерность его распределения по объему, адгезия к армирующим волокнам, а также сохранение структурной целостности поверхности и объема мембраны [174,228]. Размер, форма и концентрация подобных дефектов определяются совокупностью факторов, включая адгезию между армирующим и ионообменным компонентами, геометрию армирующих волокон, их пространственное распределение и технологические параметры формирования композита [9].

На рисунке 5.8 представлены снимки поверхностей и среза мембраны PF-ES, а также референсных коммерческих армированных мембран - Nafion[®] N438 и Fujifilm CEM Type 1.

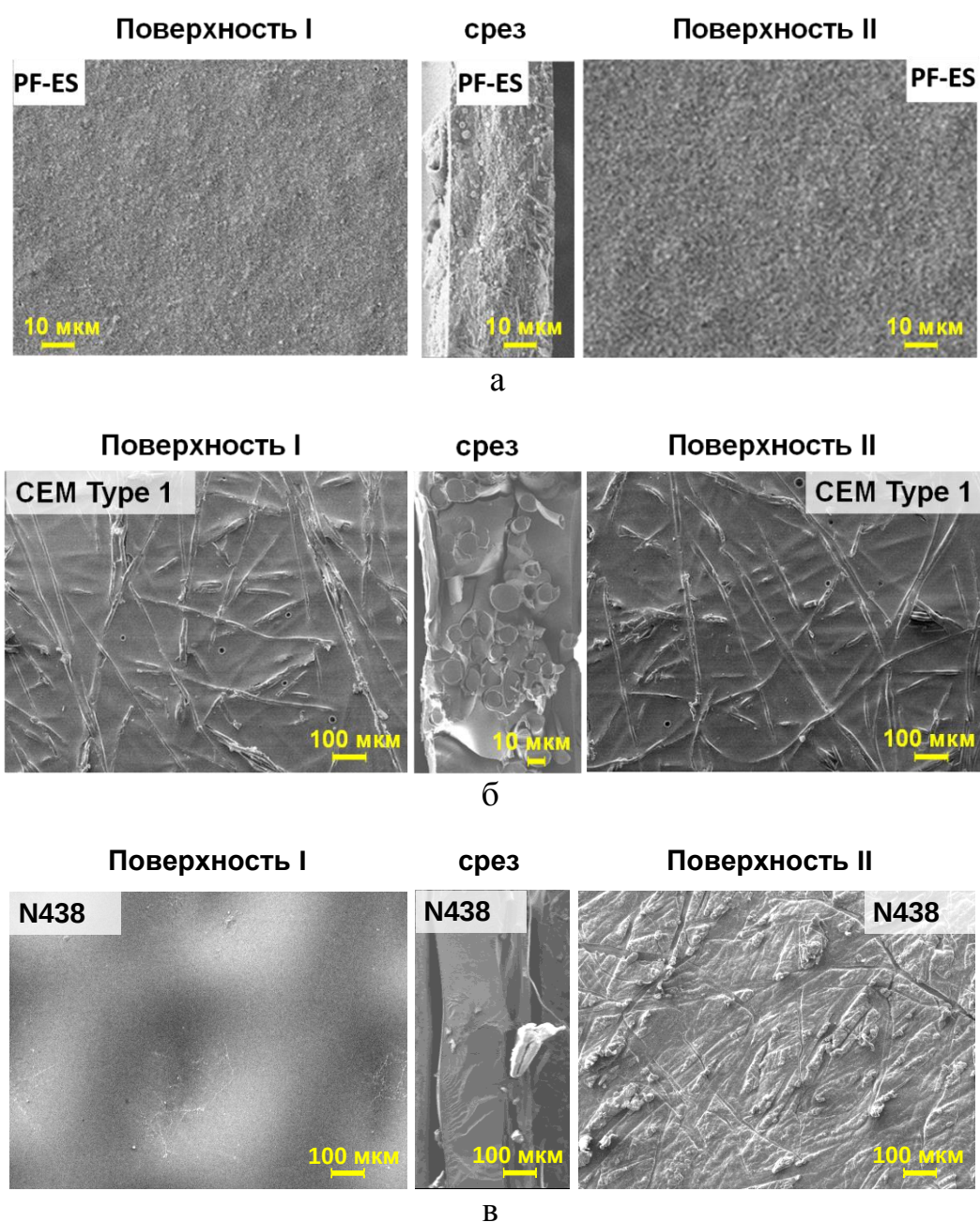


Рисунок 5.8 – Снимки поверхностей и срезов исследуемых мембран, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: PF-ES (а), Fujifilm CEM Type I (б), Nafion N438 (в)

Как видно из рисунка 5.8а, нановолокна армирующей подложки PF-ES формируют достаточно хаотичную структуру. Несмотря на локальную неоднородность расположения отдельных волокон, в масштабе всей мембраны структура может рассматриваться как статистически изотропная. Можно

отметить высокую степень заполнения межволоконного пространства (в масштабе полученных СЭМ-изображений пустоты не наблюдаются).

Высокая степень адгезии, вероятно, обусловлена сочетанием нескольких факторов: малого диаметра волокон (~ 150 нм), а также возможной активацией поверхности ПВДФ в процессе электропрядения, которая может повышать смачиваемость волокон раствором ионполимера. Уменьшение диаметра армирующих волокон приводит к увеличению удельной площади межфазной поверхности, что способствует более эффективному перераспределению механических напряжений и повышает полноту заполнения межволоконного пространства раствором иономера. Кроме того, уменьшение характерного размера неоднородностей снижает вероятность образования макродефектов, оказывающих отрицательное влияние на транспортные свойства мембран.

Эти наблюдения подтверждаются результатами исследований мембраны Fujifilm CEM Type I (рисунок 5.8б), подложка которой представляет собой аналогичную изотропную структуру с большим диаметром волокон (порядка 15 мкм). В случае данной мембраны в структуре наблюдаются пустоты и трещины на границе ионообменный материал / армирующие нити.

Таким образом, ЛФ-4СК образует связанную структуру внутри материала подложки PF-ES, что должно способствовать сохранению высокой электропроводности мембраны. Следует отметить, что отдельные волокна армирующего материала локально выступают над поверхностью иономера. Однако их малая площадь поверхности и количество позволяют ожидать, что влияние данного фактора на интегральные транспортные характеристики мембраны будет незначительным.

Мембрана Nafion® N438 (рисунок 5.8в) имеет плоскую гладкую поверхность (I) с одной стороны и шероховатую волнистую поверхность (II) с другой стороны, что ранее также наблюдалось в работе Бутыльского Д.Ю. и соавторов [229]. Разница в шероховатости поверхностей обусловлена тем, что мембрана N438 имеет одностороннее армирование. Армирующая сетка, представляющая собой тканое белое полотно перевивочного переплетения,

находится ближе к одной из поверхностей (поверхность II) мембраны. На снимках СЭМ для Nafion® N438 также детектируются пустоты, как и в случае Fujifilm CEM Type I.

В таблице 5.6 представлены основные физико-химические свойства исследуемых мембран. Можно отметить, что толщина, обменная емкость, влагосодержание и сопротивление экспериментального образца PF-ES очень близки к аналогичным характеристикам Nafion® NRE 211. Это показывает, что формирование композита путем заполнения ПВДФ-подложки иономером не приводит к ухудшению ключевых характеристик ионообменной мембраны.

Таблица 5.6 – Основные характеристики исследуемых мембран

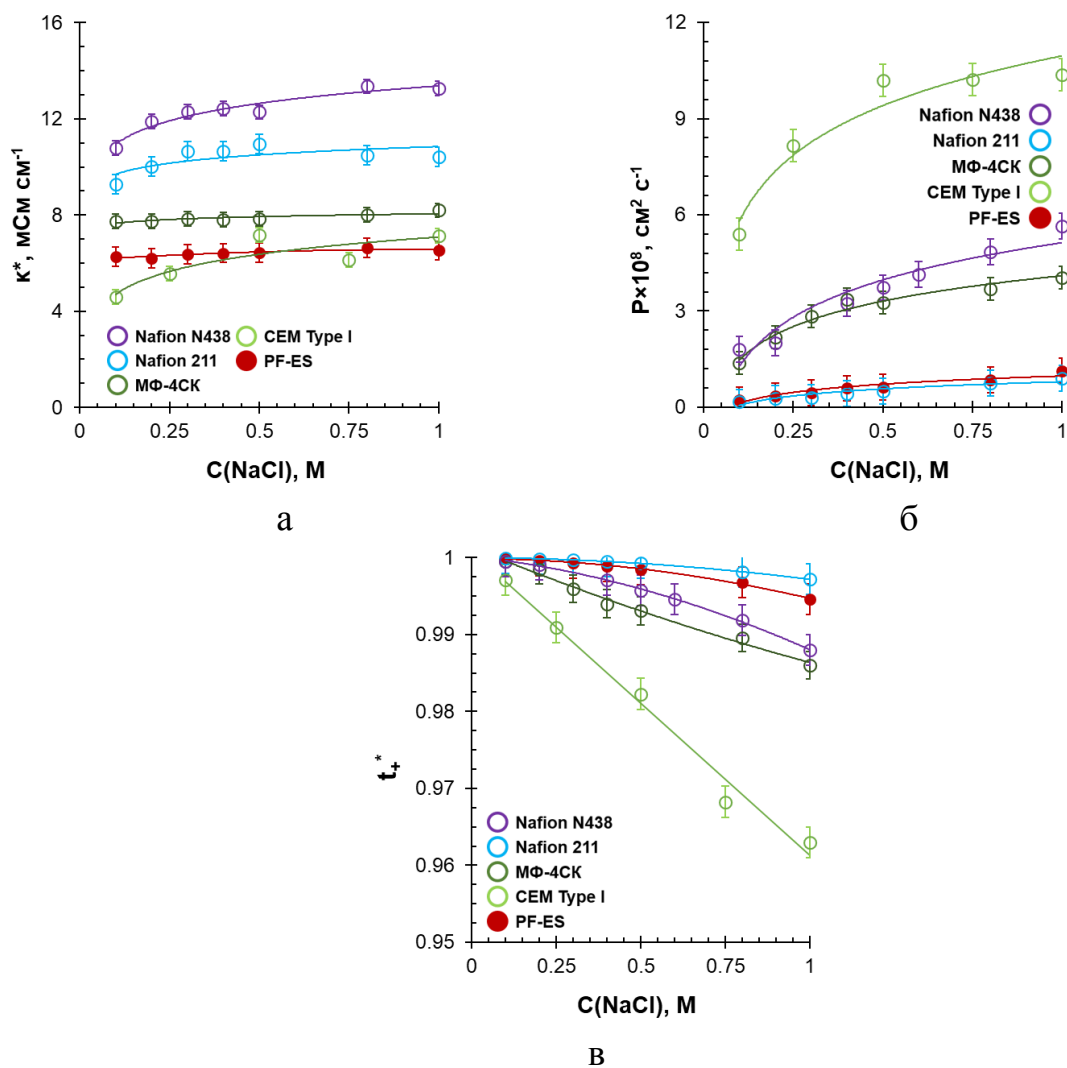
Мембрана	ρ , г/см ³	1d , мкм	Q , ммоль/г наб. мб.	W , %	1R , Ом см ²	Прочность на разрыв, МПа
PF-ES	1.83	27±2	1.12 ± 0.10	11	0.4	40.3 ± 2.0
Nafion® N438	1.80	339±4	0.91 ± 0.04	17	2.7	15.9 ± 0.2
Fujifilm CEM Type I	1.15	141±4	1.61± 0.05	34	1.9	-
² Nafion® NRE 211	1.80	30±1	1.08 ± 0.05	7	0.3	14.9 ± 0.1

1 – измерено в 0.5 М растворе NaCl; 2 – данные дублированы из раздела 5.2 для удобства сравнения.

Одним из самых интересных результатов в данном случае является почти 3-кратное превышение механической прочности (прочности на разрыв) мембраны PF-ES по сравнению с мембранами Nafion®. Судя по всему, электропрядённый ПВДФ-каркас может эффективно воспринимать внешнюю нагрузку и ограничивать распространение трещин в материале. Подобные результаты по определению прочности на разрыв армированных ПВДФ-нановолокнами ПФСП мембран были также получены Park J.W. и соавторами [230].

5.5 Транспортные характеристики экспериментальной мембраны PF-ES

На рисунке 5.9 представлено сравнение концентрационных зависимостей удельной электропроводности, интегрального коэффициента диффузионной проницаемости и чисел переноса мембраны PF-ES и референсных коммерческих мембран.



Данные для МФ-4СК аналогичны характеристикам, представленным в разделе 5.2, и приведены для удобства сравнения

Рисунок 5.9 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а), интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) и чисел переноса противоионов (в) исследуемых мембран

Из рисунка 5.9а видно, что удельная электропроводность мембраны PF-ES несколько ниже этой характеристики для мембран Nafion[®] и МФ-4СК.

Ранее обсуждалось, что в соответствии с уравнением (2.22) электропроводность мембраны зависит не только от обменной емкости гелевой фазы, но и от электропроводности раствора (идентичного внешнему раствору), заполняющего межгелевое пространство. Обработка данных с помощью микрогетерогенной модели показала, что мембраны Nafion® N438 и Fujifilm CEM Type I имеют значительно большее значение объемной доли межгелевого пространства f_2 (0.09 и 0.16, соответственно) по сравнению с PF-ES (0.03). При этом Nafion® NRE 211 и МФ-4СК демонстрируют очень близкие значения f_2 (0.04 и 0.02).

Полученные значения объемной доли межгелевого раствора хорошо согласуются с результатами электронной микроскопии (рисунок 5.8). В мембранах Nafion® N438 и Fujifilm CEM Type I можно увидеть пустоты на границе раздела армирующий материал/иономер, которые приводят к формированию дополнительного объема электронейтрального раствора, доступного для свободной диффузии электролита. Напротив, для экспериментальной мембраны PF-ES характерно практически полное заполнение межволоконного пространства иономером (что показывает СЭМ – в пределах возможного разрешения, рисунок 5.8а), вследствие чего объемная доля межгелевой фазы оказывается сопоставимой с неармированными мембранами Nafion® NRE 211 и МФ-4СК.

Согласно микрогетерогенной модели, увеличение объемной доли межгелевого раствора сопровождается усилением вклада электронейтрального раствора в транспорт электролита (уравнение (2.22)). Именно поэтому мембраны Nafion® N438 и Fujifilm CEM Type I характеризуются более высокими значениями интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (рисунок 5.9б). Напротив, низкое значение параметра f_2 для мембраны PF-ES ограничивает неселективную диффузию электролита через межгелевое пространство, что обеспечивает снижение диффузионной проницаемости при сохранении высокой электропроводности.

Селективность экспериментальной мембраны PF-ES оказывается практически равной селективности коммерческой Nafion® NRE 211.

Несмотря на близкие значения влагосодержания мембран PF-ES и Nafion® N438, их транспортные характеристики существенно различаются. Следовательно, определяющим фактором является не общее количество сорбированной воды, а особенности ее распределения в объеме кластерно-канальной системы мембраны. Именно поэтому снижение удельной электропроводности мембраны PF-ES относительно Nafion® N438 оказывается сравнительно небольшим, тогда как различия в коэффициенте диффузионной проницаемости значительно более выражены.

Обычно введение армирующей подложки сопровождается ухудшением транспортных характеристик вследствие уменьшения доли ионопроводящего материала или образования дополнительных межфазных дефектов [131]. В рассматриваемом случае подобного ухудшения практически не наблюдается, а введение армирующей электропрядёной подложки практически не нарушает непрерывность проводящей гелевой фазы.

5.6 Электрохимические свойства экспериментальной мембраны PF-ES

Вольтамперные характеристики исследуемых мембран представлены на рисунке 5.10а. Результаты графической обработки ВАХ позволяют заключить, что PF-ES демонстрирует экспериментальную предельную плотность тока, значение которой близко к соответствующим значениям для коммерческих мембран или даже превышает их, а также превышает теоретическую предельную плотность тока на 20 %. Как следует из рисунка 5.10б, самая низкая скорость расщепления воды наблюдается на мембране PF-ES, и эта скорость увеличивается по мере продвижения по ряду: PF-ES < Nafion® N438 $\approx$ Fujifilm CEM Type I < Nafion® NRE 211 < МФ-4СК.

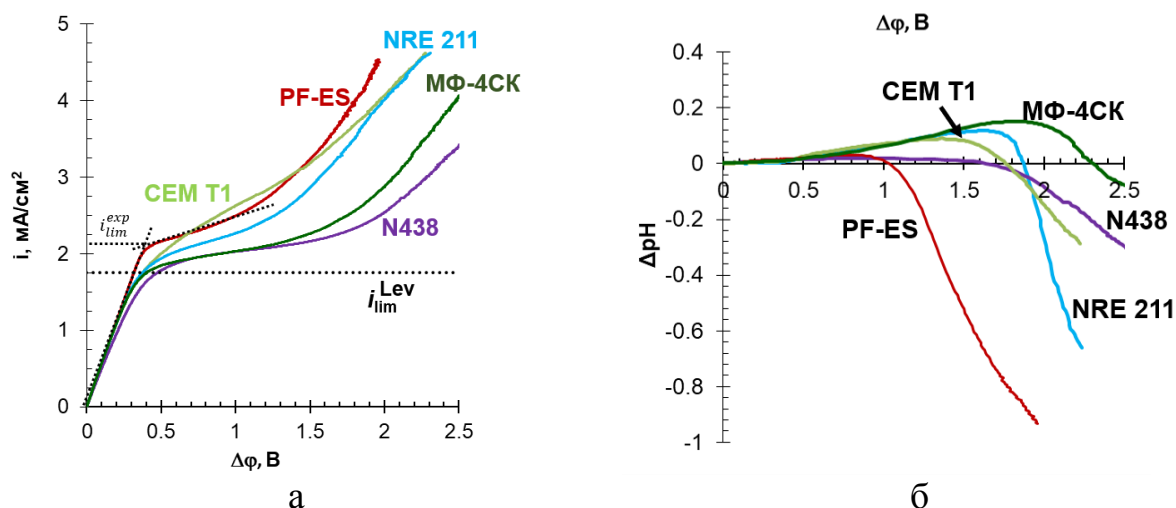
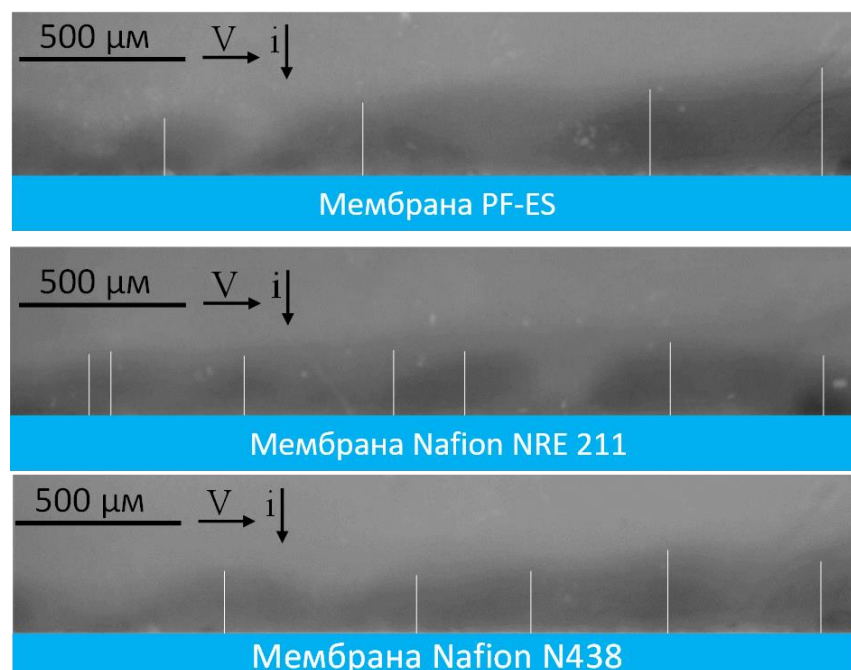


Рисунок 5.10 – Вольтамперные характеристики (а) и соответствующие им значения разницы рН на входе и выходе камеры обессоливания (б) в 0.02 М растворе NaCl

Следовательно, наблюдаемое увеличение сверхпредельного переноса в случае мембраны PF-ES обусловлено механизмом электроконвекции [205]. Для проверки этого предположения была проведена прямая визуализация электроконвективных вихрей, возникающих вблизи поверхности исследуемых мембран. Полученные изображения электроконвективных вихрей представлены на рисунке 5.11. Результаты этого эксперимента показывают, что размер электроконвективных вихрей больше у поверхности мембран PF-ES и Nafion® N438, чем вблизи Nafion® NRE 211, что свидетельствует о более слабом перемешивании приповерхностного слоя раствора в случае последней. Вероятно, определяющую роль в данном случае играет морфология поверхности исследуемых мембран. Как было показано в разделе 5.1, поверхность мембраны PF-ES характеризуется выраженной микрорельефностью и состоит из чередующихся участков армирующих волокон и ионполимера, заполняющего пространство между ними.



Вертикальные полосы предназначены для облегчения количественной оценки размера вихрей

Рисунок 5.11 – Снимки электроконвективных вихрей, возникающих в обедненном растворе на PF-ES, Nafion® NRE 211 и Nafion® N438 при плотности тока $i = 1.1 \text{ mA cm}^2$ ($8.6 i_{lim}^{lev}$) и $t = 8.6 \pm 0.3 \text{ c}$ после включения тока

Поверхность мембраны Nafion® N438 (рисунок 5.8в) характеризуется геометрической неоднородностью, связанной с особенностями изготовления. Поверхности этих мембран существенно отличаются от относительно гладкой поверхности мембраны Nafion® NRE 211 (рисунок 5.2б), что способствует более раннему возникновению электроконвективной неустойчивости и увеличению интенсивности вихревых течений в растворе вблизи их поверхности. Сочетание высоких транспортных характеристик и структурных особенностей, способствующих развитию электроконвекции, приводит к наибольшей предельной плотности тока в случае мембраны PF-ES.

В результате изучения массообменных характеристик исследуемых мембран установлено, что в случае обессоливания раствора 0.03M NaCl мембраны PF-ES и Nafion® N438 демонстрируют близкую скорость обессоливания раствора электролита (рисунок 5.12а), а генерация H^+/OH^- ионов у поверхностей исследованных мембран не является значительной.

Энергозатраты данного процесса оценивали с использованием формулы:

$$EC = \frac{I \int_0^t \Delta\varphi dt}{M \Delta n} \quad (5.7)$$

где

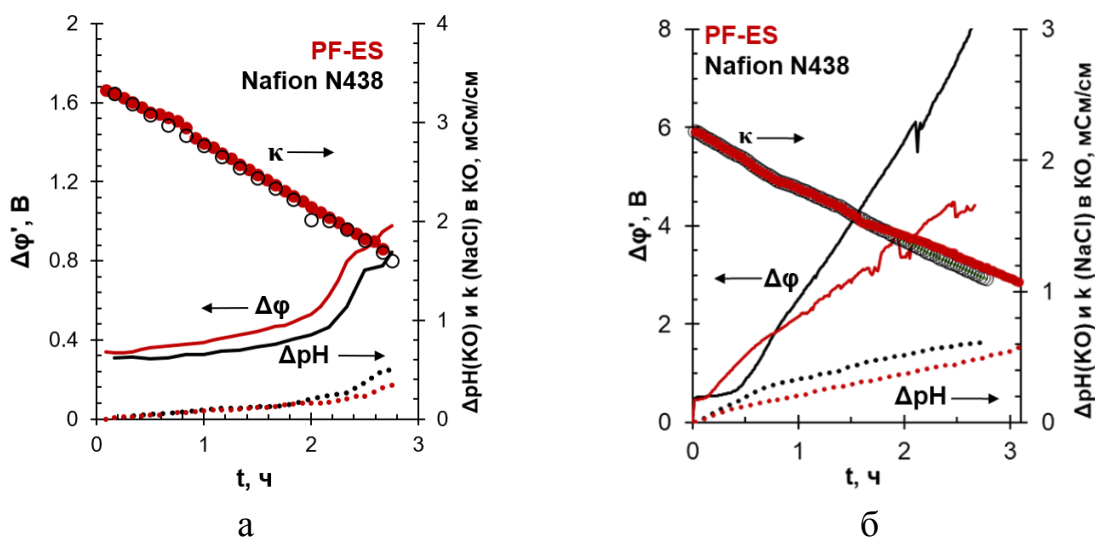
I – сила тока, А;

$\Delta\varphi$ - скачок потенциала на парной камере, В;

M – молярная масса вещества, г/моль;

Δn – изменение количества вещества в камере обессоливания, моль.

Было установлено, что энергозатраты в процессе электродиализного обессоливания при использовании обеих мембран имеют близкие значения – 0.24 кВт·ч/кг_{NaCl} в случае PF-ES и 0.19 кВт·ч/кг_{NaCl} в случае Nafion® N438. Для практического приложения ПФСП мембран также важно оценить их характеристики в растворах, содержащих многозарядные катионы, например, Cr³⁺, так как мембраны с перфторированной матрицей успешно применяются при переработке растворов хрома или в железо-хромных редокс-батареях. Анализ данных по деминерализации 0.0075М раствора CrCl₃ показывает (рисунок 5.12б), что рост скачка потенциала на мембране Nafion® N438 превышает значения для PF-ES, что вызвано образованием нерастворимых соединений хрома на поверхности мембран. Для достижения степени деминерализации 40 % мембране PF-ES требуется на 10 % больше времени. Тем не менее энергозатраты при ее использовании в такой системе (1.49 кВт·ч/кг) ниже практически в 1.5 раза по сравнению с Nafion® N438 (2.13 кВт·ч/кг).



Черные круги и линии относятся к Nafion® N438, красные круги и линии – к PF-ES

Рисунок 5.12 – Зависимость скачка потенциала между капиллярами Луггина, ΔpH и электропроводности раствора на выходе из канала обессоливания от времени осуществления электродиализной деминерализации 0.03M раствора NaCl при $i = 1.0 i_{lim}^{Lev}$ (а) и 0.0075M раствора CrCl₃ при $i = 0.6 i_{lim}^{Lev}$ (б)

Заключение к главе 5

В ходе исследований установлено, что транспортные и электрохимические свойства армированных перфторсульфокислотных мембран определяются не только наличием армирующей подложки, но и особенностями ее морфологии, геометрии и характером взаимодействия с ионообменным полимером. Полученные результаты показывают, что эффективность армирования определяется полнотой заполнения армирующей структуры иономером и минимизацией образования межфазных дефектов, формирующих дополнительные пути неселективного переноса электролита.

Показано, что при изготовлении порозаполненных мембран на основе трековых подложек решающее влияние на формирование структуры оказывают диаметр пор подложки и концентрация раствора ЛФ-4СК. Предложенная методика заполнения (М4), включающая фильтрацию под давлением, обеспечивает преимущественное внедрение иономера в объем порового пространства при минимальном образовании поверхностной пленки. Однако даже при оптимальных условиях изготовления наблюдается неполное заполнение пор, что приводит к высокой объемной доле электронейтрального

раствора в мембране. Вместе с тем полученные порозаполненные мембраны характеризуются низким сопротивлением, высокой селективностью и высокой предельной плотностью тока, обусловленной развитием электроконвекции вследствие электрической неоднородности поверхности.

Установлено, что использование электропряденой изотропной ПВДФ-подложки позволяет реализовать иной механизм формирования композитной структуры. Благодаря малому диаметру армирующих волокон, высокой степени заполнения межволоконного пространства иономером и отсутствию выраженных межфазных пустот экспериментальная мембрана PF-ES характеризуется объемной долей межгелевого раствора, сопоставимой с неармированными перфторированными сульфокислотными мембранами. В результате армирование практически не нарушает непрерывность проводящей гелевой фазы и не приводит к существенному ухудшению электропроводности и селективности. Одновременно достигается почти трехкратное повышение механической прочности по сравнению с коммерческими мембранами Nafion[®].

Практическая эффективность экспериментальной мембраны PF-ES подтверждена в процессах электродиализного обессоливания растворов NaCl и CrCl₃. Установлено, что при деминерализации раствора NaCl мембрана PF-ES обеспечивает скорость обессоливания и удельные энергозатраты, сопоставимые с коммерческой мембраной Nafion[®] N438.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые систематически исследована связь между составом, структурой и транспортными характеристиками четырех типов фторсодержащих ионообменных мембран: перфторированных с короткими боковыми цепями (типа Aquivion®), частично фторированных с бипористой структурой (PM-SPA-1, PM-SPA-2), армированных нановолокнами ПВДФ (PF-ES) и порозаполненных на основе трековых мембран (PF-120_5 и др.). Независимо от конкретного типа исследуемой мембраны определяющим фактором ее транспортных свойств является формируемая при изготовлении морфология ион-проводящей фазы. Способ получения и химический состав влияют на структуру мембраны, а через нее – на транспортные характеристики. Важное значение имеет пространственная организация гидрофильных кластеров и межкластерных каналов. Следовательно, управление структурой мембраны является универсальным инструментом целенаправленного регулирования проводимости, селективности и других транспортных характеристик ионообменных мембран.

Полученные в ходе работы экспериментальные данные и их теоретическая интерпретация позволяют сделать следующие выводы:

1. Увеличение продолжительности и температуры отжига мембран типа Aquivion® приводит к снижению их влагосодержания и толщины при сохранении обменной емкости. Впервые обнаружено, что при увеличении концентрации раствора NaCl в диапазоне 0.5-1.5М для этих мембран наблюдается одновременное увеличение удельной электропроводности и селективности, что отличается от поведения мембран Nafion® и представляет собой исключение из классического компромисса «селективность – проводимость». Предложено объяснение данного эффекта, связанное с особенностями структурной реорганизации мембран, в основе которой лежит слияние соседних ионных кластеров при сжатии матрицы Aquivion® в концентрированных растворах. Показано, что мембраны типа Aquivion®

обеспечивают более высокие значения предельного тока по сравнению с Nafion® 117 за счет более интенсивной электроконвекции вблизи поверхности мембраны.

2. Мембрана PM-SPA-1 на основе сополимера поливинилиденфторида и 3-сульфопропилакрилата обладает бипористой структурой, включающей систему макропор и межкластерных наноканалов. Линейный рост электропроводности мембраны PM-SPA-1 с увеличением концентрации внешнего раствора обусловлен вкладом межгелевого раствора в макропорах, однако снижение влагосодержания приводит к сужению межкластерных каналов и уменьшению диффузионной проницаемости. Выявлено, что бипористая структура таких мембран потенциально обеспечивает сочетание высокой электропроводности и селективности переноса ионов.

3. Применение нановолоконной подложки из поливинилиденфторида, полученной методом электропрядения, в качестве армирующего материала в ПФСП мембранах обеспечивает высокую адгезию и равномерное заполнение иономером межволоконного пространства без образования дефектных мезопор. Мембрана PF-ES характеризуется низким сопротивлением (0.4 Ом см^2 в 0.5 М NaCl), высокой селективностью (число переноса противоиона в мембране больше 0.99 в 0.5 М NaCl) и механической прочностью (прочность на разрыв 40.3 МПа).

4. Заполнение пор трековых подложек с использованием разработанной методики, включающей фильтрацию под давлением 0.1 МПа дисперсии ЛФ-4СК в изопропиловом спирте ($5 \text{ мас.}\%$), позволяет получать тонкие мембраны толщиной до 30 мкм , обладающие низким сопротивлением и высокой селективностью. Например, мембрана PF-120_5 в 0.5 М NaCl характеризуется сопротивлением 0.4 Ом см^2 и числом переноса противоионов 0.98.

Полученные результаты могут служить научной основой для целенаправленного проектирования мембран нового поколения, сочетающих высокую проводимость, селективность и механическую стабильность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ion exchange membranes: New developments and applications / J. Ran, L. Wu, Y. He [et al.] // J. Memb. Sci. – 2017. – Vol. 522. – P. 267–291. – DOI: 10.1016/j.memsci.2016.09.033.
2. Membrane chemical market analysis & forecast: 2025–2032 [Электронный ресурс] / Coherent Market Insights. – 2025. – URL: <https://www.coherentmarketinsights.com/market-insight/membrane-chemicals-market-3658> (дата обращения: 14.09.2026).
3. Ion Exchange Membrane Market Size, Future Growth and Forecast 2033 [Электронный ресурс] / Strategic Revenue Insights. – 2026. – URL: <https://www.strategicrevenueinsights.com/industry/ion-exchange-membrane-market> (дата обращения: 14.09.2026).
4. Ion exchange membrane market size & share analysis – growth trends & forecasts (2025–2030) [Электронный ресурс] / Mordor Intelligence. – 2025. – URL: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/ion-exchange-membrane-market> (дата обращения: 14.09.2026).
5. Advances in perfluorosulfonic acid-based proton exchange membranes for fuel cell applications: A review / T. K. Maiti, J. Singh, P. Dixit [et al.] // Chem. Eng. J. Adv. – 2022. – Vol. 12. – Art. 100372. – DOI: 10.1016/j.cej.2022.100372.
6. Ion Selective Permeable Membrane Market, Global Outlook and Forecast 2025–2032 [Электронный ресурс] / 24ChemicalResearch. – 2025. – URL: <https://www.24chemicalresearch.com/reports/298393/ion-selective-permeable-membrane-market> (дата обращения: 14.09.2026).
7. Mauritz K. A., Moore R. B. State of Understanding of Nafion // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – P. 4535–4586. – DOI: 10.1021/cr0207123.
8. Shin D. W., Guiver M. D., Lee Y. M. Hydrocarbon-Based Polymer Electrolyte Membranes: Importance of Morphology on Ion Transport and Membrane Stability // Chem. Rev. – 2017. – Vol. 117. – P. 4759–4805. – DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00586.
9. Kusoglu A., Weber A. Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers // Chem. Rev. – 2017. – Vol. 117. – P. 987–1104. – DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00159.

10. Yamabe M., Miyake H. Fluorinated Membranes // *Organofluor. Chem.* / ed. by R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow. – Springer, 1994. – P. 403–411. – DOI: 10.1007/978-1-4899-1202-2_19.
11. Reinventing membranes: Trends in proton exchange materials for zero-emission fuel cell technologies / N. R. Banapurmath, A. M. Sajjan, K. S. Nivedhitha [et al.] // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2026. – Vol. 228. – Art. 116566. – DOI: 10.1016/j.rser.2025.116566.
12. Advances in proton exchange membranes for wide-temperature-range fuel cells / Y. Yang, J. Chen, S. Liu [et al.] // *Glob. Energy Interconnect.* – 2026. – Vol. 9. – P. 29–50. – DOI: 10.1016/j.gloei.2025.12.002.
13. Green hydrogen production via electrolysis: Materials innovation, system integration, and global deployment pathways / H. Al Dhahri, M. Hussain, M. A. A. Ghani [et al.] // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2026. – Vol. 229. – Art. 116617. – DOI: 10.1016/j.rser.2025.116617.
14. Recent advances in development and application of polymer nanocomposite ion exchange membrane for high performance vanadium redox flow battery / K. Brahma, R. Nayak, S. K. Verma [et al.] // *J. Energy Storage.* – 2024. – Vol. 97. – Art. 112850. – DOI: 10.1016/j.est.2024.112850.
15. Recent advancements in membranes for vanadium redox flow batteries / T. Zhang, L. Lin, H. Liao [et al.] // *J. Power Sources.* – 2026. – Vol. 670. – Art. 239489. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2026.239489.
16. Recovering chromium from electroplating sludge using an integrated technology of bipolar membrane electrodialysis and H₂O₂ oxidation / R. Lian, Y. Liu, Y. Pan [et al.] // *Chemosphere.* – 2024. – Vol. 366. – Art. 143450. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.143450.
17. Mahmoud A., Hoadley A. F. A. An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater // *Water Res.* – 2012. – Vol. 46. – P. 3364–3376. – DOI: 10.1016/j.watres.2012.03.039.
18. Complexation Electrodialysis as a general method to simultaneously treat wastewaters with metal and organic matter / C. Jiang, H. Chen, Y. Zhang [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol. 348. – P. 952–959. – DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.022.
19. Electrodialysis for efficient antisolvent recovery in precipitation of critical metals and lithium-ion battery recycling / S. B. B. Solberg, L. Gómez-Coma,

Ø. Wilhelmsen [et al.] // Chem. Eng. J. – 2024. – Vol. 486. – Art. 150281. – DOI: 10.1016/j.cej.2024.150281.

20. Selective concentration of multivalent cations via electrodialysis through tandem membranes / D. Ding, J. Wang, A. Yaroshchuk [et al.] // J. Memb. Sci. – 2025. – Vol. 725. – Art. 123992. – DOI: 10.1016/j.memsci.2025.123992.

21. Determination of glycine, alanine, and leucine at different solution pH with the aid of donnan potential sensors based on hybrid membranes / A. V. Parshina, T. S. Titova, E. Y. Safronova [et al.] // J. Anal. Chem. – 2016. – Vol. 71. – P. 259–268. – DOI: 10.1134/S1061934816030102.

22. Potentiometric Sensors Based on Nafion Membranes Modified by PEDOT for Determining Procaine, Lidocaine, and Bupivacaine in Aqueous Solutions and Pharmaceuticals / T. S. Titova, P. A. Yurova, T. S. Kolganova [et al.] // J. Anal. Chem. – 2020. – Vol. 75. – P. 1072–1079. – DOI: 10.1134/S106193482008016X.

23. A salivary glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in Nafion-carbon nanotubes nanocomposites modified on screen printed electrode / C.-T. Liu, C.-H. Liu, Y.-T. Lai [et al.] // Microchem. J. – 2023. – Vol. 191. – Art. 108872. – DOI: 10.1016/j.microc.2023.108872.

24. Nor N. M., Lockman Z., Razak K. A. Study of ITO Glass Electrode Modified with Iron Oxide Nanoparticles and Nafion for Glucose Biosensor Application // Procedia Chem. – 2016. – Vol. 19. – P. 50–56. – DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.116.

25. Mohammadzadeh Kakhki R. Nafion based biosensors: a review of recent advances and applications // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. – 2024. – Vol. 73. – P. 1470–1487. – DOI: 10.1080/00914037.2023.2297436.

26. Approaches to the Modification of Perfluorosulfonic Acid Membranes / E. Y. Safronova, A. A. Lysova, D. Y. Voropaeva [et al.] // Membranes. – 2023. – Vol. 13. – Art. 721. – DOI: 10.3390/membranes13080721.

27. Berezina N. P., Timofeev S. V., Kononenko N. A. Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties // J. Memb. Sci. – 2002. – Vol. 209. – P. 509–518. – DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00368-X.

28. Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells / K. D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers

[et al.] // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 178. – P. 499–509. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.011.

29. Performance Comparison of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Nafion and Aquivion Perfluorosulfonic Acids with Different Equivalent Weights as the Electrode Binders / T. Li, J. Shen, G. Chen [et al.] // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – P. 17628–17636. – DOI: 10.1021/acsomega.0c02110.

30. Fuel cell catalyst layers containing short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers / J. Peron, D. Edwards, M. Haldane [et al.] // J. Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 179–181. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.050.

31. Short-side-chain perfluorinated polymeric membranes annealed at high temperature: Structure, conductivity, and fuel cell performance / S. S. Golubkov, A. P. Melnikov, T. G. Statsenko [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 87. – P. 431–441. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.09.004.

32. Characterization and process-structure-properties modeling of ion-exchange membranes of Aquivion[®]-type based on perfluorosulphonic acid ionomer with short side chains / M. A. Ponomar, A. G. Kislyi, A. E. Kozmai [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2025. – Vol. 115. – P. 170–185. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.03.024.

33. A Viable and sustainable flat- membrane plate-and-frame module for spent acid regeneration and metal ion recovery / S. Perveen, S. G. Hussain, M. J. Ahmed [et al.] // Heliyon. – 2023. – Vol. 9. – Art. e18344. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e18344.

34. Per-and polyfluoroalkyl (PFAS) eternal pollutants: Sources, environmental impacts and treatment processes / H. Rekik, H. Arab, L. Pichon [et al.] // Chemosphere. – 2024. – Vol. 358. – Art. 142044. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.142044.

35. O'Hagan D. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond // Chem. Soc. Rev. – 2008. – Vol. 37. – P. 308–319. – DOI: 10.1039/B711844A.

36. Lemal D. M. Perspective on Fluorocarbon Chemistry // J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 69. – P. 1–11. – DOI: 10.1021/jo0302556.

37. Blanksby S. J., Ellison G. B. Bond Dissociation Energies of Organic Molecules // Acc. Chem. Res. – 2003. – Vol. 36. – P. 255–263. – DOI: 10.1021/ar020230d.

38. Abunada Z., Alazaiza M. Y. D., Bashir M. J. K. An Overview of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Environment: Source, Fate, Risk and Regulations // *Water*. – 2020. – Vol. 12. – Art. 3590. – DOI: 10.3390/w12123590.
39. Insights into the stability of Pt nanoparticles supported on antimony-doped tin oxide in different potential ranges / G. Cognard, G. Ozouf, C. Beauger [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2017. – Vol. 245. – P. 993–1004. – DOI: 10.1016/j.electacta.2017.05.178.
40. Nikonenko V. V., Yaroslavtsev A. B., Pourcelly G. Ion Transfer in and Through Charged Membranes: Structure, Properties, and Theory // *Ion. Interact. Nat. Synth. Macromol.* – Wiley, 2012. – P. 267–335. – DOI: 10.1002/9781118165850.ch9.
41. Selectivity of Transport Processes in Ion-Exchange Membranes: Relationship with the Structure and Methods for Its Improvement / I. Stenina, D. Golubenko, V. Nikonenko [et al.] // *Int. J. Mol. Sci.* – 2020. – Vol. 21. – Art. 5517. – DOI: 10.3390/ijms21155517.
42. Ярославцев А. Б. Перфторированные ионообменные мембраны // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2013. – Т. 55. – С. 1367–1392. – DOI: 10.7868/S0507547513110068.
43. Sengupta S., Lyulin A. V. Molecular Modeling of Structure and Dynamics of Nafion Protonation States // *J. Phys. Chem. B*. – 2019. – Vol. 123. – P. 6882–6891. – DOI: 10.1021/acs.jpcb.9b04534.
44. Yampolskii Y. P., Belov N. A., Alentiev A. Y. Fluorine in the structure of polymers: influence on the gas separation properties // *Russ. Chem. Rev.* – 2019. – Vol. 88. – P. 387–405. – DOI: 10.1070/RCR4861.
45. Hsu W. Y., Gierke T. D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes // *J. Memb. Sci.* – 1983. – Vol. 13. – P. 307–326. – DOI: 10.1016/S0376-7388(00)81563-X.
46. Gierke T. D., Munn G. E., Wilson F. C. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* – 1981. – Vol. 19. – P. 1687–1704. – DOI: 10.1002/pol.1981.180191103.
47. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima // *Macromolecules*. – 1981. – Vol. 14. – P. 1309–1315. – DOI: 10.1021/ma50006a032.

48. Litt M. H. A reevaluation of Nafion morphology // Polym. Prepr. – 1997. – Vol. 38. – P. 80–81.
49. Kreuer K., Portale G. A Critical Revision of the Nano□Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications // Adv. Funct. Mater. – 2013. – Vol. 23. – P. 5390–5397. – DOI: 10.1002/adfm.201300376.
50. Nano structure of NAFION: a SAXS study / H.-G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth [et al.] // Electrochim. Acta. – 2001. – Vol. 46. – P. 1559–1563. – DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00753-2.
51. Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion / L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel [et al.] // Macromolecules. – 2002. – Vol. 35. – P. 4050–4055. – DOI: 10.1021/ma011578b.
52. Kononenko N. A., Fomenko M. A., Volfkovich Y. M. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry // Adv. Colloid Interface Sci. – 2015. – Vol. 222. – P. 425–435. – DOI: 10.1016/j.cis.2014.07.009.
53. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques / N. Kononenko, V. Nikonenko, D. Grande [et al.] // Adv. Colloid Interface Sci. – 2017. – Vol. 246. – P. 196–216. – DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.007.
54. A Study of Capillary Porous Structure and Sorption Properties of Nafion Proton□Exchange Membranes Swollen in Water / J. Divisek, M. Eikerling, V. Mazin [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1998. – Vol. 145. – P. 2677–2683. – DOI: 10.1149/1.1838699.
55. Acquiring reliable hydrogen crossover data of hydrated ion exchange membranes to elucidate the ion conducting channel morphology / S. Kim, J. Song, B. T. Duy Nguyen [et al.] // Chem. Eng. J. – 2023. – Vol. 471. – Art. 144696. – DOI: 10.1016/j.cej.2023.144696.
56. Nanostructure of Nafion membrane material as a function of mechanical load studied by SAXS / V. Barbi, S. S. Funari, R. Gehrke [et al.] // Polymer. – 2003. – Vol. 44. – P. 4853–4861. – DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00483-X.
57. Morphological differences in short side chain and long side chain perfluorosulfonic acid proton exchange membranes at low and high water contents / N. J. Economou, J. R. O’Dea, T. B. McConnaughy [et al.] // RSC Adv. – 2013. – Vol. 3. – P. 19525–19532. – DOI: 10.1039/c3ra41976b.

58. Short Side-Chain Perfluorosulfonic Acid Aquivion: From Production to Application / S. Delfino, D. C. Villa, A. Giannetti [et al.] // *Macromol. Mater. Eng.* – 2026. – Vol. 311. – DOI: 10.1002/mame.202500262.
59. Evaluating chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers in a Fenton test by solid-state ^{19}F NMR spectroscopy / L. Ghassemzadeh, K. D. Kreuer, J. Maier [et al.] // *J. Power Sources.* – 2011. – Vol. 196. – P. 2490–2497. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.053.
60. Yaroslavl'tsev A. B., Stenina I. A., Golubenko D. V. Membrane materials for energy production and storage // *Pure Appl. Chem.* – 2020. – Vol. 92. – P. 1147–1157. – DOI: 10.1515/pac-2019-1208.
61. Safronova E. Y., Osipov A. K., Yaroslavl'tsev A. B. Short Side Chain Aquivion Perfluorinated Sulfonated Proton-Conductive Membranes: Transport and Mechanical Properties // *Pet. Chem.* – 2018. – Vol. 58. – P. 130–136. – DOI: 10.1134/S0965544118020044.
62. The effects of thermal annealing on commercial Nafion® membranes / J. E. Hensley, J. D. Way, S. F. Dec [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2007. – Vol. 298. – P. 190–201. – DOI: 10.1016/j.memsci.2007.04.019.
63. Thermal annealing on free volumes, crystallinity and proton conductivity of Nafion membranes / C. Yin, Z. Wang, Y. Luo [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2018. – Vol. 120. – P. 71–78. – DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.04.028.
64. Durable and high performance Nafion membrane prepared through high-temperature annealing methodology / J. Li, X. Yang, H. Tang [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2010. – Vol. 361. – P. 38–42. – DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.016.
65. Ren X., Gobrogge E., Beyer F. L. States of water in recast Nafion® films // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 637. – Art. 119645. – DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119645.
66. Effect of Boiling Pretreatment on Physicochemical and Transport Properties of Perfluorosulfonic Acid Membrane / J. Peng, X. Fan, G. A. Goenaga [et al.] // *ACS Appl. Polym. Mater.* – 2023. – Vol. 5. – P. 9940–9951. – DOI: 10.1021/acsapm.3c01772.
67. Li J., Pan M., Tang H. Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 3944–3965. – DOI: 10.1039/C3RA43735C.

68. Helfferich F. G. Ion Exchange. – New York : Dover Publications, 1995 – 624p.
69. Asymmetric bi-layer PFSA membranes as model systems for the study of water management in the PEMFC / A. Z. Peng, A. Morin, P. Huguet [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – P. 20941–20956. – DOI: 10.1039/C4CP02777A.
70. A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes / T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – Vol. 140. – P. 1981–1985. – DOI: 10.1149/1.2220749.
71. Kusoglu A., Dursch T. J., Weber A. Z. Nanostructure/Swelling Relationships of Bulk and Thin□Film PFSA Ionomers // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – Vol. 26. – P. 4961–4975. – DOI: 10.1002/adfm.201600861.
72. Role of Mechanical Factors in Controlling the Structure–Function Relationship of PFSA Ionomers / A. Kusoglu, S. Savagatrup, K. T. Clark [et al.] // *Macromolecules.* – 2012. – Vol. 45. – P. 7467–7476. – DOI: 10.1021/ma301419s.
73. Morphology of water transport channels and hydrophobic clusters in Nafion from high spatial resolution AFM-IR spectroscopy and imaging / T. Awatani, H. Midorikawa, N. Kojima [et al.] // *Electrochem. Commun.* – 2013. – Vol. 30. – P. 5–8. – DOI: 10.1016/j.elecom.2013.01.021.
74. States of water in proton exchange membranes: Part A - Influence of chemical structure and composition / A. Roy, M. A. Hickner, H.-S. Lee [et al.] // *Polymer.* – 2017. – Vol. 111. – P. 297–306. – DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.021.
75. Sunda A. P., Venkatnathan A. Molecular dynamics simulations of side chain pendants of perfluorosulfonic acid polymer electrolyte membranes // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – Vol. 1. – P. 557–569. – DOI: 10.1039/C2TA00390B.
76. Devanathan R., Dupuis M. Insight from molecular modelling: does the polymer side chain length matter for transport properties of perfluorosulfonic acid membranes? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14(32). – P. 11281-95. – DOI: 10.1039/c2cp24132c.
77. Kusoglu A., Weber A. Z. Water Transport and Sorption in Nafion Membrane // *ACS Symposium Series.* – 2012. – Vol. 1096. – P. 175–199. – DOI: 10.1021/bk-2012-1096.ch011.
78. Molecular and Ionic Diffusion in Ion Exchange Membranes and Biological Systems (Cells and Proteins) Studied by NMR / V. I. Volkov, A. V.

Chernyak, I. A. Avilova [et al.] // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – Art. 385. – DOI: 10.3390/membranes11060385.

79. Modeling Water Transport in Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers Using a One-Dimensional Transport Model / S. Motupally, L. Mishra, R. S. Thiagarajan [et al.] // *ECS Meet. Abstr.* – 2024. – Vol. MA2024-01. – P. 2282. – DOI: 10.1149/MA2024-01382282mtgabs.

80. Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion® membrane for PEMFC / Z. Luo, Z. Chang, Y. Zhang [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35. – P. 3120–3124. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.013.

81. Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Ionic Mobility in Ion-Exchange Membranes // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – Art. 198. – DOI: 10.3390/membranes11030198.

82. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. – Москва : Наука, 1996 – 392с.

83. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity / H. B. Park, J. Kamcev, L. M. Robeson [et al.] // *Science*. – 2017. – Vol. 356. – Art. 1137. – DOI: 10.1126/science.aab0530.

84. A simple evaluation of microstructure and transport parameters of ion-exchange membranes from conductivity measurements / T. W. Xu, Y. Li, L. Wu [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* – 2008. – Vol. 60. – P. 73–80. – DOI: 10.1016/j.seppur.2007.07.049.

85. Ion and Water Transport in Ion-Exchange Membranes for Power Generation Systems: Guidelines for Modeling / S. Mareev, A. Gorobchenko, D. Ivanov [et al.] // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – Vol. 24(1). – Art. 34. – DOI: 10.3390/ijms24010034.

86. Tanaka Y. Chapter 4 Theory of Teorell, Meyer and Sievers (TMS Theory) // *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*. – 2007. – P. 59–66. – DOI: 10.1016/S0927-5193(07)12004-0.

87. Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties // *J. Memb. Sci.* – 1993. – Vol. 79. – P. 181–198. – DOI: 10.1016/0376-7388(93)85115-D.

88. Transport structural parameters to characterize ion exchange membranes / N. P. Gnusin, N. P. Berezina, N. A. Kononenko [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2004. – Vol. 243. – P. 301–310. – DOI: 10.1016/j.memsci.2004.06.033.

89. Use of the Microheterogeneous Model to Assess the Applicability of Ion-Exchange Membranes in the Process of Generating Electricity from a Concentration Gradient / D. Davydov, E. Nosova, S. Loza [et al.] // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – Art. 406. – DOI: 10.3390/membranes11060406.
90. Wódzki R., Narebska A. Composition and structure of cation permselective membranes II. Multilayer electrochemical model // *Die Angew. Makromol. Chemie*. – 1980. – Vol. 88. – P. 149–163. – DOI: 10.1002/apmc.1980.050880112.
91. Filippov A. N., Safronova E. Y., Yaroslavl'tsev A. B. Theoretical and experimental investigation of diffusion permeability of hybrid MF-4SC membranes with silica nanoparticles // *J. Memb. Sci.* – 2014. – Vol. 471. – P. 110–117. – DOI: 10.1016/j.memsci.2014.08.008.
92. Verbrugge M. W., Hill R. F. Ion and Solvent Transport in Ion-Exchange Membranes: I. A Macrohomogeneous Mathematical Model // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – Vol. 137. – P. 886–893. – DOI: 10.1149/1.2086573.
93. Szymczyk A., Zhu H., Balanec B. Ion Rejection Properties of Nanopores with Bipolar Fixed Charge Distributions // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – Vol. 114. – P. 10143–10150. – DOI: 10.1021/jp1025575.
94. Analysis of electrolyte transport through charged nanopores / P. B. Peters, R. van Roij, M. Z. Bazant [et al.] // *Phys. Rev. E*. – 2016. – Vol. 93. – Art. 053108. – DOI: 10.1103/PhysRevE.93.053108.
95. Modelling of Ion Transport in Electromembrane Systems: Impacts of Membrane Bulk and Surface Heterogeneity / V. Nikonenko, A. Nebavsky, S. Mareev [et al.] // *Appl. Sci.* – 2018. – Vol. 9(1). – Art. 25. – DOI: 10.3390/app9010025.
96. Grot W. Fluorinated Ionomers. – Waltham : Elsevier Inc., 2011 – 312p.
97. Advanced Nafion nanocomposite membrane embedded with unzipped and functionalized graphite nanofibers for high-temperature hydrogen-air fuel cell system: The impact of filler on power density, chemical durability and hydrogen permeability of membrane / M. Vinothkannan, A. R. Kim, S. Ramakrishnan [et al.] // *Compos. Part B Eng.* – 2021. – Vol. 215. – Art. 108828. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.108828.
98. Reinforced and self-humidifying composite membrane for fuel cell applications / Y. Liu, T. Nguyen, N. Kristian [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2009. – Vol. 330. – P. 357–362. – DOI: 10.1016/j.memsci.2009.01.011.

99. The degradation study of Nafion/PTFE composite membrane in PEM fuel cell under accelerated stress tests / B. Wu, M. Zhao, W. Shi [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – P. 14381–14390. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.142.
100. Shi S., Weber A. Z., Kusoglu A. Structure/property relationship of Nafion XL composite membranes // *J. Memb. Sci.* – 2016. – Vol. 516. – P. 123–134. – DOI: 10.1016/j.memsci.2016.06.004.
101. Reinforced Membrane Durability in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks for Automotive Applications / T. R. Ralph, D. E. Barnwell, P. J. Bouwman [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – Vol. 155(4). – P. B411–B422. – DOI: 10.1149/1.2838163.
102. Demina O. A., Kononenko N. A., Falina I. V. New approach to the characterization of ion-exchange membranes using a set of model parameters // *Pet. Chem.* – 2014. – Vol. 54. – P. 515–525. – DOI: 10.1134/S0965544114070032.
103. Effect of Pretreatment on Microstructure and Mechanical Properties of NafionTM XL Composite Membrane / Q. Lin, X. Sun, X. Chen [et al.] // *Fuel Cells*. – 2019. – Vol. 19. – P. 530–538. – DOI: 10.1002/fuce.201900064.
104. Towards a NMR-Based Method for Characterizing the Degradation of Nafion XL Membranes for PEMFC / M. Robert, A. El Kaddouri, J.-C. Perrin [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – Vol. 165. – P. F3209–F3216. – DOI: 10.1149/2.0231806jes.
105. Yandrasits M., Hamrock S. Poly(Perfluorosulfonic Acid) Membranes // *Polym. Sci. A Compr. Ref.* – Elsevier, 2012. – P. 601–619. – DOI: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00283-1.
106. Lim J. H., Hou J., Lee C. H. Dynamic Mechanical Fatigue Behavior of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Electric Vehicles Using a Gas Pressure-Loaded Blister // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – Art. 4177. – DOI: 10.3390/polym13234177.
107. Time-resolved monitoring of composite NafionTM XL membrane degradation induced by Fenton's reaction / M. Robert, A. El Kaddouri, J.-C. Perrin [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 621. – Art. 118977. – DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118977.
108. Nafion/PTFE Composite Membranes for a High Temperature PEM Fuel Cell Application / X. Zhang, D. Trieu, D. Zheng [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2021. – Vol. 60. – P. 11086–11094. – DOI: 10.1021/acs.iecr.1c01447.

109. Yildirim M. H., Stamatialis D., Wessling M. Dimensionally stable Nafion–polyethylene composite membranes for direct methanol fuel cell applications // *J. Memb. Sci.* – 2008. – Vol. 321. – P. 364–372. – DOI: 10.1016/j.memsci.2008.05.013.
110. Novel ultrathin composite membranes of Nafion/PVA for PEMFCs / S. Mollá, V. Compañ, E. Gimenez [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – Vol. 36. – P. 9886–9895. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.074.
111. Development and characterization of novel composite membranes for fuel cell applications / J. Saleem, P. Gao, J. Barford [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – Vol. 1(45). – P. 14335–14343. – DOI: 10.1039/c3ta13855k.
112. Reinforced Poly(ether ether ketone)/Nafion Composite Membrane with Highly Improved Proton Conductivity for High Concentration Direct Methanol Fuel Cells / C. Zhang, X. Yue, J. Luan [et al.] // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2020. – Vol. 3. – P. 7180–7190. – DOI: 10.1021/acsaem.0c01212.
113. Sulfonated poly(fluorenyl ether ketone)/Sulfonated α -zirconium phosphate Nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells / H. Hu, F. Ding, H. Ding [et al.] // *Adv. Compos. Hybrid Mater.* – 2020. – Vol. 3. – P. 498–507. – DOI: 10.1007/s42114-020-00182-0.
114. Gloukhovski R., Freger V., Tsur Y. Understanding methods of preparation and characterization of pore-filling polymer composites for proton exchange membranes: a beginner's guide // *Rev. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 34. – P. 455–479. – DOI: 10.1515/revce-2016-0065.
115. Dalal U., Kapoor M., Verma A. Low-Cost Pore-Filled PVDF–Nafion Composite Membrane for the Vanadium Redox Flow Battery // *Energy & Fuels.* – 2023. – Vol. 37. – P. 13457–13466. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c01932.
116. Electrospun nanofibre composite polymer electrolyte fuel cell and electrolysis membranes / R. Sood, S. Cavaliere, D. J. Jones [et al.] // *Nano Energy.* – 2016. – Vol. 26. – P. 729–745. – DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.06.027.
117. Composite Membranes of PVDF Nanofibers Impregnated with Nafion for Increased Fuel Concentrations in Direct Methanol Fuel Cells / Y. Li, J. Hui, J. Kawchuk [et al.] // *Fuel Cells.* – 2019. – Vol. 19. – P. 43–50. – DOI: 10.1002/fuce.201800056.
118. Sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (SPPO) electrolyte membranes reinforced by electrospun nanofiber porous substrates for fuel cells / S.-

H. Yun, J.-J. Woo, S.-J. Seo [et al.] // J. Memb. Sci. – 2011. – Vol. 367. – P. 296–305. – DOI: 10.1016/j.memsci.2010.11.017.

119. Nafion-impregnated electrospun polyvinylidene fluoride composite membranes for direct methanol fuel cells / S. W. Choi, Y.-Z. Fu, Y. R. Ahn [et al.] // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 180. – P. 167–171. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.042.

120. Liu F., Kim I. S., Miyatake K. Proton-conductive aromatic membranes reinforced with poly(vinylidene fluoride) nanofibers for high-performance durable fuel cells // Sci. Adv. – 2023. – Vol. 9(30). – DOI: 10.1126/sciadv.adg9057.

121. Electrospun phosphonated poly(pentafluorostyrene) nanofibers as a reinforcement of Nafion membranes for fuel cell application / M. S. Mu'min, M. Komma, D. Abbas [et al.] // J. Memb. Sci. – 2023. – Vol. 685. – Art. 121915. – DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121915.

122. Nafion® Electro-Spun Reinforced Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cell / A. Carbone, A. Saccà, C. Busacca [et al.] // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2011. – Vol. 11. – P. 8768–8774. – DOI: 10.1166/jnn.2011.3451.

123. Banerjee S., Prugh D. N., Frisk S. Advances in Proton Exchange Membrane Technology // ECS Trans. – 2013. – Vol. 50. – P. 887–895. – DOI: 10.1149/05002.0887ecst.

124. Pore Filled Ion-Conducting Materials Based on Track-Etched Membranes and Sulfonated Polystyrene / D. V. Golubenko, P. A. Yurova, A. V. Desyatov [et al.] // Membr. Membr. Technol. – 2022. – Vol. 4. – P. 398–403. – DOI: 10.1134/S2517751622060026.

125. Anisotropic membrane with high proton conductivity sustaining upon dehydration / J. Li, J. P. Singh, V. Neklyudov [et al.] // Sci. Adv. – 2024. – Vol. 10(43). – DOI: 10.1126/sciadv.adp1450.

126. Role of Defects in Ion Transport in Block Copolymer Electrolytes / Y. Kambe, C. G. Arges, D. A. Czaplewski [et al.] // Nano Lett. – 2019. – Vol. 19. – P. 4684–4691. – DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b01758.

127. Magnetically Aligned Nanodomains: Application in High-Performance Ion Conductive Membranes / M. M. Hasani-Sadrabadi, F. S. Majedi, G. Coullerez [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – Vol. 6. – P. 7099–7107. – DOI: 10.1021/am406042w.

128. Prospects of Membrane Science Development / P. Y. Apel, O. V. Bobreshova, A. V. Volkov [et al.] // *Membr. Membr. Technol.* – 2019. – Vol. 1. – P. 45–63. – DOI: 10.1134/S2517751619020021.
129. Gloukhovski R., Tsur Y., Freger V. A Nafion[®] filled Polycarbonate Track[®] Etched Composite Membrane with Enhanced Selectivity for Direct Methanol Fuel Cells // *Fuel Cells*. – 2017. – Vol. 17. – P. 56–66. – DOI: 10.1002/fuce.201600154.
130. Свойства трековых мембран на основе полиэтиленнафталата / С. Н. Акименко, Т. И. Мамонова, О. Л. Орелович [и др.] // Серия. Критические Технологии. Мембраны. – 2002. – Т. 15. – С. 21–28.
131. Influence of inert components on the formation of conducting channels in ion-exchange membranes / I. V. Falina, O. A. Demina, N. A. Kononenko [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2017. – Vol. 21. – P. 767–775. – DOI: 10.1007/s10008-016-3415-0.
132. Electrically aligned ion channels in cation exchange membranes and their polarized conductivity / J.-Y. Lee, J.-H. Lee, S. Ryu [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2015. – Vol. 478. – P. 19–24. – DOI: 10.1016/j.memsci.2014.12.049.
133. Weber R., Girones L. PFAS and Planetary Boundaries: Global Challenges for Waste Management and Policy Solutions // *Environ. Sci. Technol.* – 2026. – Vol. 60. – P. 3707–3715. – DOI: 10.1021/acs.est.5c12334.
134. A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? / Z. Wang, J. C. DeWitt, C. P. Higgins [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 51. – P. 2508–2518. – DOI: 10.1021/acs.est.6b04806.
135. Du S. Recent Advances in Electrode Design Based on One-Dimensional Nanostructure Arrays for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications // *Engineering*. – 2021. – Vol. 7. – P. 33–49. – DOI: 10.1016/j.eng.2020.09.014.
136. Recent Advances on PEM Fuel Cells: From Key Materials to Membrane Electrode Assembly / S. Mo, L. Du, Z. Huang [et al.] // *Electrochem. Energy Rev.* – 2023. – Vol. 6. – Art. 28. – DOI: 10.1007/s41918-023-00190-w.
137. Xue Y., Alnajideen M., Navaratne R. Evolution of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Technology for Aviation Applications: A Review // *Energy & Fuels*. – 2025. – Vol. 39. – P. 22839–22887. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5c03463.

138. Ярославцев А. Б., Никоненко В. В. Ионнообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4(3-4). – С. 33–53.
139. Radical-induced degradation mechanism of perfluorinated polymer electrolyte membrane / R. Uegaki, Y. Akiyama, S. Tojo [et al.] // J. Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 9856–9861. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.006.
140. Fuel cell membranes – Pros and cons / E. Ogungbemi, O. Ijaodola, F. N. Khatib [et al.] // Energy. – 2019. – Vol. 172. – P. 155–172. – DOI: 10.1016/j.energy.2019.01.034.
141. Peighambardoust S. J., Rowshanzamir S., Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – P. 9349–9384. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.017.
142. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) / M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim [et al.] // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – P. 4587–4612. – DOI: 10.1021/cr020711a.
143. An overview of proton exchange membranes for fuel cells: Materials and manufacturing / S. Ahmad, T. Nawaz, A. Ali [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47. – P. 19086–19131. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.099.
144. A new frontier towards the development of efficient SPEEK polymer membranes for PEM fuel cell applications: a review / M. Segale, T. Seadira, R. Sigwadi [et al.] // Mater. Adv. – 2024. – Vol. 5. – P. 7979–8006. – DOI: 10.1039/D4MA00628C.
145. A Critical Review of the Advancement Approach and Strategy in SPEEK-Based Polymer Electrolyte Membrane for Hydrogen Fuel Cell Application / M. Kamal, J. Jaafar, A. A. Khan [et al.] // Energy & Fuels. – 2024. – Vol. 38. – P. 12337–12386. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.4c00462.
146. Recent Progress in the Development of Aromatic Polymer-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications / R. S. Raja Rafidah, W. Rashmi, M. Khalid [et al.] // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – Art. 1061. – DOI: 10.3390/polym12051061.
147. Enhanced performance of ionic-liquid-coated silica/quaternized poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) composite membrane for anion exchange membrane fuel cells / N. Chen, Y. Liu, C. Long [et al.] // Electrochim. Acta. – 2017. – Vol. 258. – P. 124–133. – DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.043.

148. Phosphonate ionic liquid immobilised SBA-15/SPEEK composite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells / V. Elumalai, T. Ganesh, C. Selvakumar [et al.] // Mater. Sci. Energy Technol. – 2018. – Vol. 1. – P. 196–204. – DOI: 10.1016/j.mset.2018.08.003.
149. Hybrid Aquivion® membranes doped by SiO₂ and Cs_xH₃-xPW₁₂O₄₀ with improved dimensional stability for proton exchange membrane fuel cells / E. Safronova, N. Stretton, O. Korchagin [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2025. – Vol. 145. – P. 1120–1133. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.06.144.
150. Physicochemical and electrochemical characterization of Nafion-type membranes with embedded silica nanoparticles: Effect of functionalization / M. V. Porozhnyy, S. A. Shkirskeya, D. Y. Butylskii [et al.] // Electrochim. Acta. – 2021. – Vol. 370. – Art. 137689. – DOI: 10.1016/j.electacta.2020.137689.
151. Singh N. K., Verma M. L., Minakshi M. PEO nanocomposite polymer electrolyte for solid state symmetric capacitors // Bull. Mater. Sci. – 2015. – Vol. 38. – P. 1577–1588. – DOI: 10.1007/s12034-015-0980-2.
152. Advance fuel cells using Al₂O₃-nNaAlO₂ composite as ion-conducting membrane / B. Wang, S. Chen, W. Dong [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43. – P. 12847–12855. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.149.
153. Progress in the production and modification of PVDF membranes / F. Liu, N. A. Hashim, Y. Liu [et al.] // J. Memb. Sci. – 2011. – Vol. 375. – P. 1–27. – DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.014.
154. Kang G., Cao Y. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review // J. Memb. Sci. – 2014. – Vol. 463. – P. 145–165. – DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.055.
155. Dehydrofluorinated poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) based crosslinked cation exchange membrane for brackish water desalination via electrodialysis / A. Rajput, J. Sharma, S. K. Raj [et al.] // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. – 2021. – Vol. 630. – Art. 127576. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127576.
156. Improved surface property of PVDF membrane with amphiphilic zwitterionic copolymer as membrane additive / J.-H. Li, M.-Z. Li, J. Miao [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2012. – Vol. 258. – P. 6398–6405. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.049.
157. Partial sulfonation of PVdF-co-HFP: A preliminary study and characterization for application in direct methanol fuel cell / S. Das, P. Kumar, K.

Dutta [et al.] // Appl. Energy. – 2014. – Vol. 113. – P. 169–177. – DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.07.030.

158. High Hydroxide Ion Conductivity with Enhanced Alkaline Stability of Partially Fluorinated and Quaternized Aromatic Copolymers as Anion Exchange Membranes / A. M. A. Mahmoud, A. M. M. Elsaghier, K. Otsuji [et al.] // Macromolecules. – 2017. – Vol. 50. – P. 4256–4266. – DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00401.

159. Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes / E. Fontananova, J. C. Jansen, A. Cristiano [et al.] // Desalination. – 2006. – Vol. 192. – P. 190–197. – DOI: 10.1016/j.desal.2005.09.021.

160. Polyvinylidene Fluoride (PVDF)□Based Composite for Energy and Environmental Applications: A Comprehensive Review / J. J. Wu, D. Li, Q. Lai [et al.] // Polym. Compos. – 2026. – Vol. 47. – P. 8745–8775. – DOI: 10.1002/pc.70779.

161. A novel approach to prepare proton exchange membranes from fluoropolymer powder by pre-irradiation induced graft polymerization / L. Li, B. Deng, Y. Ji [et al.] // J. Memb. Sci. – 2010. – Vol. 346. – P. 113–120. – DOI: 10.1016/j.memsci.2009.09.027.

162. Enhancing proton conductivity via sub-micron structures in proton conducting membranes originating from sulfonated PVDF powder by radiation-induced grafting / S. Sadeghi, L. Işikel Şanlı, E. Güler [et al.] // Solid State Ionics. – 2018. – Vol. 314. – P. 66–73. – DOI: 10.1016/j.ssi.2017.11.017.

163. Fabrication of Aquivion-type membranes and optimization of their elastic and transport characteristics / K. R. Mugtasimova, A. P. Melnikov, E. A. Galitskaya [et al.] // Ionics. – 2018. – Vol. 24. – P. 3897–3903. – DOI: 10.1007/s11581-018-2531-5.

164. Spectroscopic evidence and mechanistic insights on dehydrofluorination of PVDF in alkaline medium / J. Sharma, C. Totee, V. Kulshrestha [et al.] // Eur. Polym. J. – 2023. – Vol. 201. – Art. 112580. – DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112580.

165. Протонообменная полимерная мембрана : пат. № 231738 / Е. С. Коржова, Д. С. Лопатин, О. А. Баранов, И. В. Ворошилов. – 2025.

166. Апель П. Ю., Дмитриев С. Н. Оптимизация формы пор трековых мембран // Серия. Критические Технологии. Мембраны. – 2004. – Т. 3(23). – С. 32–37.

167. Streaming Potential in Cylindrical Pores of Poly(ethylene terephthalate) Track-Etched Membranes: Variation of Apparent ζ Potential with Pore Radius / P. Déjardin, E. N. Vasina, V. V. Berezkin [et al.] // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – P. 4680–4685. – DOI: 10.1021/la046913e.
168. Role of the electric field in selective ion filtration in nanostructures / Y. Park, S. Kim, I. H. Jang [et al.] // *Analyst*. – 2016. – Vol. 141. – P. 1294–1300. – DOI: 10.1039/C5AN01980J.
169. Gloukhovski R., Freger V., Tsur Y. A Novel Composite Nafion/Anodized Aluminium Oxide Proton Exchange Membrane // *Fuel Cells*. – 2016. – Vol. 16. – P. 434–443. – DOI: 10.1002/fuce.201500166.
170. Tapiero Y., Sánchez J., Rivas B. L. Interpenetrating polymers supported on microporous polypropylene membranes for the transport of chromium ions // *Chinese J. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 25. – P. 938–946. – DOI: 10.1016/j.cjche.2016.12.011.
171. Probing fouling mechanism of anion exchange membranes used in electrodialysis self-reversible treatment by humic acid and calcium ions / M. A. C. K. Hansima, J. Ketharani, D. R. Samarajeewa [et al.] // *Chem. Eng. J. Adv.* – 2021. – Vol. 8. – Art. 100173. – DOI: 10.1016/j.cej.2021.100173.
172. Yesaswi C. S., Sreekanth P. S. R. Evaluation of dynamic mechanical properties of teflon fabric reinforced artificial muscle material // *Mater. Today Proc.* – 2020. – Vol. 27. – P. 936–939. – DOI: 10.1016/j.matpr.2020.01.262.
173. Transport and Electrochemical Characteristics of CJMCED Homogeneous Cation Exchange Membranes in Sodium Chloride, Calcium Chloride, and Sodium Sulfate Solutions / V. Sarapulova, N. Pismenskaya, D. Butylskii [et al.] // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – Art. 165. – DOI: 10.3390/membranes10080165.
174. Transport Characteristics of Fujifilm Ion-Exchange Membranes as Compared to Homogeneous Membranes AMX and CMX and to Heterogeneous Membranes MK-40 and MA-41 / V. Sarapulova, I. Shkorkina, S. Mareev [et al.] // *Membranes*. – 2019. – Vol. 9. – Art. 84. – DOI: 10.3390/membranes9070084.
175. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 139. – P. 3–28. – DOI: 10.1016/j.cis.2008.01.002.
176. Sessile Drop Method: Critical Analysis and Optimization for Measuring the Contact Angle of an Ion-Exchange Membrane Surface / M. Ponomar, E.

Krasnyuk, D. Butylskii [et al.] // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – Art. 765. – DOI: 10.3390/membranes12080765.

177. Silva R. F., Passerini S., Pozio A. Solution-cast Nafion®/montmorillonite composite membrane with low methanol permeability // *Electrochim. Acta*. – 2005. – Vol. 50. – P. 2639–2645. – DOI: 10.1016/j.electacta.2004.11.008.

178. Structural Characterization and Physicochemical Properties of Functionally Porous Proton-Exchange Membrane Based on PVDF-SPA Graft Copolymers / M. Ponomar, V. Ruleva, V. Sarapulova [et al.] // *Int. J. Mol. Sci.* – 2024. – Vol. 25. – Art. 598. – DOI: 10.3390/ijms25010598.

179. Nagarale R. K., Gohil G. S., Shahi V. K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 119. – P. 97–130. – DOI: 10.1016/j.cis.2005.09.005.

180. Conductivité électrique membranaire: étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire / R. Lteif, L. Dammak, C. Larchet [et al.] // *Eur. Polym. J.* – 1999. – Vol. 35. – P. 1187–1195. – DOI: 10.1016/S0014-3057(98)00213-4.

181. Comparative Study of Methods Used for the Determination of Electroconductivity of Ion-Exchange Membranes / L. V. Karpenko, O. A. Demina, G. A. Dvorkina [et al.] // *Russ. J. Electrochem.* – 2001. – Vol. 37. – P. 287–293. – DOI: 10.1023/A:1009081431563.

182. Pismenskaya N. D., Nevakshenova E. E., Nikonenko V. V. Using a Single Set of Structural and Kinetic Parameters of the Microheterogeneous Model to Describe the Sorption and Kinetic Properties of Ion-Exchange Membranes // *Pet. Chem.* – 2018. – Vol. 58. – P. 465–473. – DOI: 10.1134/S0965544118060087.

183. A simplified procedure for ion-exchange membrane characterisation / C. Larchet, L. Dammak, B. Auclair [et al.] // *New J. Chem.* – 2004. – Vol. 28(10). – P. 1260-1267. – DOI: 10.1039/b316725a.

184. Lebrun L., Follain N., Metayer M. Elaboration of a new anion-exchange membrane with semi-interpenetrating polymer networks and characterisation // *Electrochim. Acta*. – 2004. – Vol. 50. – P. 985–993. – DOI: 10.1016/j.electacta.2004.07.040.

185. Newman J. S., Thomas-Alyea K. E. *Electrochemical Systems*. – Wiley, 2004 – 672p.

186. How bulk and surface properties of sulfonated cation-exchange membranes response to their exposure to electric current during electrodialysis of a Ca^{2+} containing solution / V. D. Titorova, I. A. Moroz, S. A. Mareev [et al.] // J. Memb. Sci. – 2022. – Vol. 644. – Art. 120149. – DOI: 10.1016/j.memsci.2021.120149.
187. Microscale electrodialysis: Concentration profiling and vortex visualization / R. Kwak, G. Guan, W. K. Peng [et al.] // Desalination. – 2013. – Vol. 308. – P. 138–146. – DOI: 10.1016/j.desal.2012.07.017.
188. On the Ionic Conductivity of Cation Exchange Membranes in Mixed Sulfates Using the Two-Phase Model / L. Wu, H. Jiang, T. Luo [et al.] // Membranes. – 2023. – Vol. 13. – Art. 811. – DOI: 10.3390/membranes13100811.
189. Morphology Changes in Perfluorosulfonated Ionomer from Thickness and Thermal Treatment Conditions / X. Gao, K. Yamamoto, T. Hirai [et al.] // Langmuir. – 2020. – Vol. 36. – P. 3871–3878. – DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b03564.
190. Modelling of anion-exchange membrane transport properties with taking into account the change in exchange capacity and swelling when varying bathing solution concentration and pH / A. E. Kozmai, V. V. Nikonenko, S. Zyryanova [et al.] // J. Memb. Sci. – 2019. – Vol. 590. – Art. 117291. – DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117291.
191. Dursch T. Upping the bounds for charged membranes // Nat. Chem. Eng. – 2024. – Vol. 1. – P. 264. – DOI: 10.1038/s44286-024-00057-x.
192. Kitto D., Kamcev J. Predicting the Conductivity–Selectivity Trade-Off and Upper Bound in Ion-Exchange Membranes // ACS Energy Lett. – 2024. – Vol. 9. – P. 1346–1352. – DOI: 10.1021/acsenergylett.4c00301.
193. Constructing Microporous Ion Exchange Membranes via Simple Hypercrosslinking for pH-Neutral Aqueous Organic Redox Flow Batteries / K. Peng, C. Zhang, J. Fang [et al.] // Angew. Chemie Int. Ed. – 2024. – Vol. 63. – DOI: 10.1002/anie.202407372.
194. Krol J., Wessling M., Strathmann H. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation // J. Memb. Sci. – 1999. – Vol. 162. – P. 145–154. – DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00133-7.

195. Rubinstein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* – 1979. – Vol. 75. – P. 231-246. – DOI: 10.1039/f29797500231.
196. Determination of limiting current density and current efficiency in electrodialysis units / M. La Cerva, L. Gurreri, M. Tedesco [et al.] // *Desalination.* – 2018. – Vol. 445. – P. 138–148. – DOI: 10.1016/j.desal.2018.07.028.
197. Simons R. Water splitting in ion exchange membranes // *Electrochim. Acta.* – 1985. – Vol. 30. – P. 275–282. – DOI: 10.1016/0013-4686(85)80184-5.
198. Water Splitting and Transport of Ions in Electromembrane System with Bilayer Ion-Exchange Membrane / S. Melnikov, D. Bondarev, E. Nosova [et al.] // *Membranes.* – 2020. – Vol. 10. – Art. 346. – DOI: 10.3390/membranes10110346.
199. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy / E. Kniaginicheva, N. Pismenskaya, S. Melnikov [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2015. – Vol. 496. – P. 78–83. – DOI: 10.1016/j.memsci.2015.07.050.
200. Rubinstein I., Zaltzman B. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane // *Phys. Rev. E.* – 2000. – Vol. 62. – P. 2238–2251. – DOI: 10.1103/PhysRevE.62.2238.
201. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review) / V. V. Nikonenko, S. A. Mareev, N. D. Pismenskaya [et al.] // *Russ. J. Electrochem.* – 2017. – Vol. 53. – P. 1122–1144. – DOI: 10.1134/S1023193517090099.
202. Mani A., Wang K. M. Electroconvection Near Electrochemical Interfaces: Experiments, Modeling, and Computation // *Annu. Rev. Fluid Mech.* – 2020. – Vol. 52. – P. 509–529. – DOI: 10.1146/annurev-fluid-010719-060358.
203. Electrokinetic and Electroconvective Effects in Ternary Electrolyte Near Ion-Selective Microsphere / G. S. Ganchenko, M. S. Alekseev, I. A. Moroz [et al.] // *Membranes.* – 2023. – Vol. 13. – Art. 503. – DOI: 10.3390/membranes13050503.
204. Simons R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane bound amines and water // *Nature.* – 1979. – Vol. 280. – P. 824–826.
205. Effect of Anion-exchange Membrane Surface Properties on Mechanisms of Overlimiting Mass Transfer / E. I. Belova, G. Y. Lopatkova, N. D. Pismenskaya [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. – P. 13458–13469. – DOI: 10.1021/jp062433f.

206. Effect of the sulfocation-exchanger dispersity on the surface morphology, microrelief of heterogeneous membranes and development of electroconvection in intense current modes / E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva, V. I. Zabolotsky [et al.] // J. Memb. Sci. – 2018. – Vol. 566. – P. 317–328. – DOI: 10.1016/j.memsci.2018.08.042.

207. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents / K. A. Nebavskaya, V. V. Sarapulova, K. G. Sabbatovskiy [et al.] // J. Memb. Sci. – 2017. – Vol. 523. – P. 36–44. – DOI: 10.1016/j.memsci.2016.09.038.

208. Investigation of ion-exchange membranes by means of chronopotentiometry: A comprehensive review on this highly informative and multipurpose technique / K. S. Barros, M. C. Martí-Calatayud, T. Scarazzato [et al.] // Adv. Colloid Interface Sci. – 2021. – Vol. 293. – Art. 102439. – DOI: 10.1016/j.cis.2021.102439.

209. Effect of current-induced coion transfer on the shape of chronopotentiograms of cation-exchange membranes / V. D. Titorova, S. A. Mareev, A. D. Gorobchenko [et al.] // J. Memb. Sci. – 2021. – Vol. 624. – Art. 119036. – DOI: 10.1016/j.memsci.2020.119036.

210. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Anion-Exchange Membrane AMX-Sb Fouled by Red Wine Components / A. Kozmai, V. Sarapulova, M. Sharafan [et al.] // Membranes. – 2020. – Vol. 11(1). – Art. 2. – DOI: 10.3390/membranes11010002.

211. Electrochemical Properties of Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes in Solutions of Sodium and Calcium Chloride / V. V. Sarapulova, E. L. Pasechnaya, V. D. Titorova [et al.] // Membr. Membr. Technol. – 2020. – Vol. 2. – P. 332–350. – DOI: 10.1134/S2517751620050066.

212. Modeling the Conductivity and Diffusion Permeability of a Track-Etched Membrane Taking into Account a Loose Layer / V. S. Nichka, S. A. Mareev, P. Y. Apel [et al.] // Membranes. – 2022. – Vol. 12. – Art. 1283. – DOI: 10.3390/membranes12121283.

213. Transport Characteristics of CJMAEDTM Homogeneous Anion Exchange Membranes in Sodium Chloride and Sodium Sulfate Solutions / V. Sarapulova, N. Pismenskaya, V. Titorova [et al.] // Int. J. Mol. Sci. – 2021. – Vol. 22. – Art. 1415. – DOI: 10.3390/ijms22031415.

214. Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41. – P. 5829–5838. – DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00770-3.
215. Drozdov A. D., deClaville Christiansen J. The effects of pH and ionic strength on equilibrium swelling of polyampholyte gels // *Int. J. Solids Struct.* – 2017. – Vol. 110–111. – P. 192–208. – DOI: 10.1016/J.IJSOLSTR.2017.01.028.
216. A simple model for the response of an anion-exchange membrane to variation in concentration and pH of bathing solution / A. E. Kozmai, V. V. Nikonenko, S. Zyryanova [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 567. – P. 127–138. – DOI: 10.1016/j.memsci.2018.07.007.
217. Current-voltage behaviour of bipolar membranes in concentrated salt solutions investigated with chronopotentiometry / F. G. Wilhelm, N. F. A. Van Der Vegt, H. Strathmann [et al.] // *J. Appl. Electrochem.* – 2002. – Vol. 32. – P. 455–465. – DOI: 10.1023/A:1016317503435.
218. Evaluation of the Effect of Electroosmosis on the Efficiency of Electrobaromembrane Separation with Track-Etched Membranes / D. Y. Butylskii, S. A. Mareev, I. I. Ryzhkov [et al.] // *Membr. Membr. Technol.* – 2023. – Vol. 5. – P. 370–377. – DOI: 10.1134/S2517751623050025.
219. Electrotransport properties and morphology of MF-4SK membranes after surface modification with polyaniline / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, A. N. Filippov [et al.] // *Russ. J. Electrochem.* – 2010. – Vol. 46. – P. 485–493. – DOI: 10.1134/S1023193510050010.
220. Yaroslavtsev A. B. Ion conductivity of composite materials on the base of solid electrolytes and ion-exchange membranes // *Inorg. Mater.* – 2012. – Vol. 48. – P. 1193–1209. – DOI: 10.1134/S0020168512130055.
221. Morphology and properties of Nafion membranes prepared by solution casting / C.-H. Ma, T. L. Yu, H.-L. Lin [et al.] // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50. – P. 1764–1777. – DOI: 10.1016/j.polymer.2009.01.060.
222. Correlation between Nafion Morphology in Various Dispersion Liquids and Properties of the Cast Membranes / E. Y. Safronova, D. Y. Voropaeva, D. V. Safronov [et al.] // *Membranes*. – 2022. – Vol. 13(1). – Art. 13. – DOI: 10.3390/membranes13010013.
223. Ultrathin Nafion-filled porous membrane for zinc/bromine redox flow batteries / R. Kim, H. G. Kim, G. Doo [et al.] // *Sci. Rep.* – 2017. – Vol. 7. – Art. 10503. – DOI: 10.1038/s41598-017-10850-9.

224. Viscoelasticity Enhancement and Shear Thickening of Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomer Dispersions in Water–Alcohol Solvent Mixtures / S. Khandavalli, J. H. Park, H. H. Winter [et al.] // *Macromolecules*. – 2023. – Vol. 56. – P. 6988–7005. – DOI: 10.1021/acs.macromol.3c00383.
225. Fang Y., Leddy J. Surface diffusion in Microstructured, Ion-Exchange Matrixes: Nafion/Neutron Track-Etched Polycarbonate Membrane Composites // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – P. 6064–6073. – DOI: 10.1021/j100016a049.
226. Yamauchi Y., Блонская И. В., Апель П. Ю. Осмос в отрицательно заряженных нанокapиллярах и его усиление анионным поверхностно-активным веществом // *Коллоидный журнал*. – 2019. – Т. 81. – С. 125–136. – DOI: 10.1134/S0023291219010166.
227. In situ investigation of electrical inhomogeneity of ion exchange membrane surface using scanning electrochemical microscopy / D. Y. Butylskii, S. A. Mareev, V. V. Nikonenko [et al.] // *Pet. Chem.* – 2016. – Vol. 56. – P. 1006–1013. – DOI: 10.1134/S0965544116110037.
228. Transport Characteristics of Homogeneous and Heterogeneous Ion-Exchange Membranes in Sodium Chloride, Calcium Chloride, and Sodium Sulfate Solutions / V. V. Sarapulova, V. D. Titorova, V. V. Nikonenko [et al.] // *Membr. Membr. Technol.* – 2019. – Vol. 1. – P. 168–182. – DOI: 10.1134/S2517751619030041.
229. Effect of Surface Inhomogeneity of Ion-Exchange Membranes on the Mass Transfer Efficiency in Pulsed Electric Field Modes / D. Butylskii, I. Moroz, K. Tsygurina [et al.] // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – Art. 40. – DOI: 10.3390/membranes10030040.
230. Electrospun Nafion/PVDF single-fiber blended membranes for regenerative H₂/Br₂ fuel cells / J. Woo Park, R. Wycisk, G. Lin [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2017. – Vol. 541. – P. 85–92. – DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.086.